

allem von La⁺⁺⁺-Ionen wird wahrscheinlich gemacht, dass das Formaldehyd-Maximum adsorptiven Charakter hat. Die mit sinkendem p_H an und für sich steigenden Wellenhöhen sind durch die H-Ionen-Katalyse der die Reduktion beherrschenden, chemischen Nachlieferungsvorgänge in der Lösung an der Kathode, wie Dehydration von Methylenglykol zum unhydratisierten CH₂O oder Bildung von CH₂⁺—OH, zu erklären.

Zürich, Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule.

164. Zur Kenntnis der Triterpene.

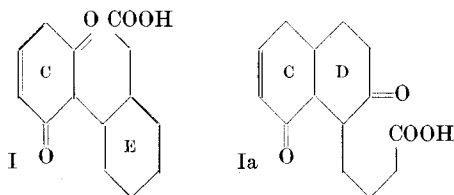
(116. Mitteilung¹⁾).

Abbau des α -Amyrins in den Ringen D und E bis zur β -Methyl-tricarballylsäure

von O. Jeger, R. Rüegg und L. Ruzicka.

(27. VI. 47.)

In einer früheren Abhandlung berichteten wir über solche Umsetzungen in der Molekel des α -Amyrins, bei welchen Ring D oder E des pentacyclischen Gerüsts geöffnet wurde²⁾. Für das dabei gewonnene tetracyclische Abbauprodukt, die einbasische Oxy-diketosäure C₃₀H₄₆O₅, wurden die Teilformeln I (Ring D geöffnet) oder Ia (Ring E geöffnet) vorgeschlagen. Die Variante Ia schien uns damals wahrscheinlicher, weil die Säure C₃₀H₄₆O₅ die für α - und β -Dicarbonylverbindungen charakteristische Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid nicht zeigt.



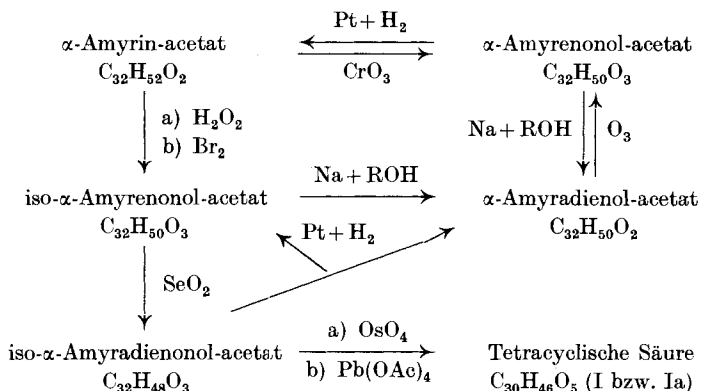
Wir haben inzwischen eine grössere Menge der tetracyclischen Säure hergestellt, die uns ein geeignetes Ausgangsmaterial zu sein schien für das Eindringen in den Teil des α -Amyringerüsts (Ringe D und E), der bisher systematischen Abbaureaktionen nicht zugänglich war.

Vor der Beschreibung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bringen wir den für die Ableitung der Konstitutionsformel des α -

¹⁾ 115. Mitt. Helv. **30**, 1048 (1947).

²⁾ L. Ruzicka, R. Rüegg, E. Volli und O. Jeger, Helv. **30**, 140 (1947).

Amyrins wichtigen Beweis, dass das iso- α -Amyradienonol-acetat (vgl. die Formelntabelle), welches zur Herstellung von I (bzw. Ia) diene, ohne Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts des α -Amyrins gebildet wird. Bereits früher konnten wir zeigen¹⁾, dass bei der katalytischen Hydrierung dieser Verbindung das iso- α -Amyrenonol-acetat und das α -Amyradienol-acetat entstehen. Letztere Verbindung liefert bei der Ozonisation in Chloroform bei 0° das α -Amyrenonol-acetat²⁾, das *Ruzicka, Leuenberger* und *Schellenberg*³⁾ durch katalytische Hydrierung in das α -Amyrin-acetat überführen konnten. Das iso- α -Amyradienonol-acetat, welches sich also in das α -Amyrin zurückverwandeln lässt, liefert bei nacheinanderfolgenden Behandlungen mit Osmiumtetroxyd und Blei(IV)-acetat die Säure $C_{30}H_{46}O_5$ (I, bzw. Ia). Da man erfahrungsgemäss annehmen kann, dass bei diesen beiden Oxydationsreaktionen keine Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts eintreten, so darf bei der Säure $C_{30}H_{46}O_5$ die gleiche Anordnung der Kohlenstoffatome wie im α -Amyrin vorausgesetzt werden.



Der weitere Abbau der Säure $C_{30}H_{46}O_5$ wurde mit einer thermischen Spaltung eingeleitet. Die bei der vorsichtigen Pyrolyse entstandenen Produkte liessen sich durch Erhitzen im Wasserstrahlvakuum bis auf 200° in flüchtige und nichtflüchtige Anteile trennen.

Die bis 200° nichtflüchtigen Anteile der Pyrolyse, welche in 0,1-n. wässriger Natronlauge leicht löslich waren, konnten nicht kristallisiert werden und wurden daher mit Diazomethan umgesetzt. Aus dem Methylierungsprodukt liessen sich durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd drei kristalline Verbindungen gewinnen. Zwei in ungefähr $\frac{2}{3}$ des Gewichtes der nichtflüchtigen Anteile gewonnene Verbindungen II und III gaben Analysenwerte, die mit der Brutto-

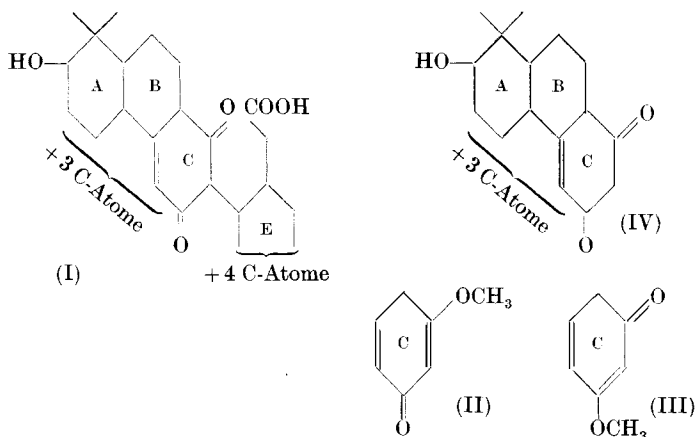
¹⁾ Helv. **30**, 143 (1947).

²⁾ *E. S. Ewen* und *F. S. Spring*, Soc. **1940**, 1196.

³⁾ Helv. **20**, 1271 (1937).

formel $C_{20}H_{30}O_3$ gut übereinstimmen. Beide Verbindungen enthalten eine Methoxyl-Gruppe. Die Verbindung II zeigt ein Absorptionsmaximum¹⁾ im U.V. bei $246 m\mu$, $\log \epsilon = 4,2$ (Fig. 1, Kurve 2) und die Verbindung III bei $331 m\mu$, $\log \epsilon = 3,8$ (Fig. 1, Kurve 1).

In den Pyrolysenprodukten II und III ist die Hydroxyl-Gruppe des α -Amyrins noch vorhanden und sie liefern daher bei der Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin die Acetate $C_{22}H_{32}O_4$ (IIa und IIIa), die im U.V. gleiche Absorptionsspektren wie die nichtacetylierten Verbindungen zeigen. Der Nachweis der Hydroxyl-Gruppen in den tricyclischen Verbindungen II und III durch Acetylierung zeigt, dass hier Spaltstücke vorliegen, in welchen die Ringe A, B und C des Triterpengerüsts enthalten sind. Es lässt sich daraus schliessen, dass in der tetracyclischen Säure $C_{30}H_{46}O_5$ der Ring D geöffnet ist und ihr die Formel I zukommt. Der leichtflüchtige Teil der Pyrolysenprodukte muss demnach den Ring E des α -Amyrins enthalten. Man kann die besprochenen Umsetzungen mit folgenden Formelbildern (I—IV) erklären.



Aus der Verbindung I entsteht bei der Pyrolyse ein die Ringe A, B und C enthaltendes, ungesättigtes Oxy- β -diketon (IV). Obwohl die Verbindung IV keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion zeigt, ist die β -Diketo-Gruppierung dennoch stark enolisiert, was aus der Löslichkeit der Substanz in 0,1-n. Natronlauge und der leichten Methylierbarkeit zu den Äthern II und III folgt. Diese Methyläther leiten sich von den beiden Enolformen von IV ab, welche durch die Methylierung stabilisiert werden. Die Formeln II und III können den Methyläthern auf Grund der oben mitgeteilten Absorptionsspektren im U.V. zugeordnet werden.

¹⁾ Die in dieser Arbeit erwähnten U.V.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

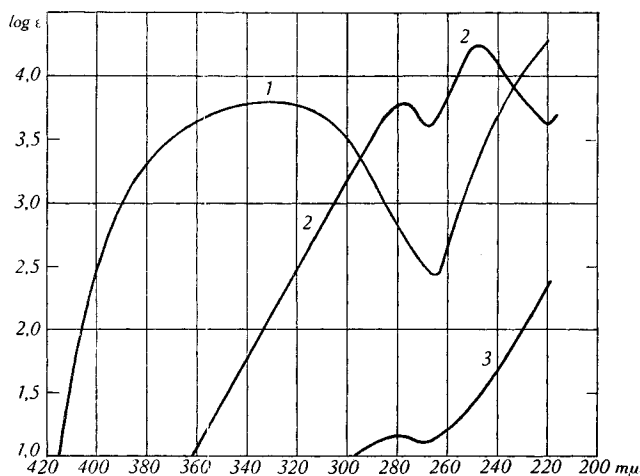


Fig. 1.

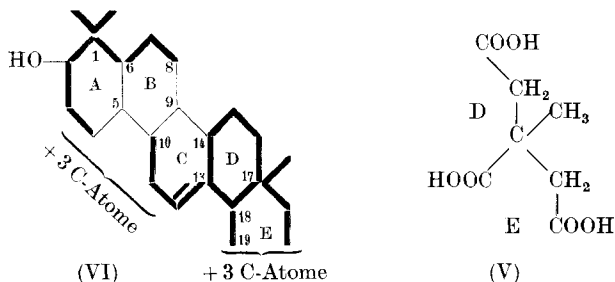
Die dritte, beim Chromatographieren der bis 200⁰ (12 mm) nichtflüchtigen Pyrolysenprodukte nur in geringer Menge isolierte Substanz besitzt die Bruttoformel $C_{31}H_{46}O_4$, enthält ein Methoxyl und zeigt das gleiche U.V.-Absorptionsspektrum wie der Methyläther III. Die Verbindung lässt sich mit Acetanhydrid-Pyridin nicht acetylieren. Es könnte der Ester vorliegen, der aus dem Spaltstück IV und der Säure $C_{11}H_{18}O_2$ bei der Pyrolyse als sekundäres Produkt gebildet wurde.

Der bis 200⁰ (12 mm) flüchtige Teil der Pyrolysenprodukte von I ist eine flüssige Säure der Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O_2$, die im U.V. keine charakteristische Absorptions-Bande zeigt (Fig. 1, Kurve 3), aber mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung gibt. Durch die Bereitung des in guter Ausbeute entstehenden und chromatographisch nicht auftrennbaren Anilides $C_{17}H_{23}ON$ konnten wir uns überzeugen, dass in der Säure $C_{11}H_{18}O_2$ entweder eine einheitliche Verbindung oder ein Gemisch nahe verwandter Isomeren vorliegt. Bei deren Hydrierung mit Platindioxyd-Katalysator in Eisessiglösung wird 1 Mol Wasserstoff verbraucht, wobei eine gegen Tetranitromethan gesättigte, optisch aktive Säure $C_{11}H_{20}O_2$ entsteht. Mit Diazomethan liefert die ungesättigte Säure den Methylester $C_{12}H_{20}O_2$, der sich mit 0,1-n. Kalilauge quantitativ verseifen lässt. Darnach liegt in der Verbindung $C_{11}H_{18}O_2$ eine einfach ungesättigte, monocyclische Säure vor, deren Carboxyl-Gruppe wahrscheinlich nicht tertiär gebunden ist.

Nach Modellversuchen bei Cyclo-hexenyl-essigsäure und α -Cyclogeraniumsäure haben wir die Säure $C_{11}H_{18}O_2$ mit Chromsäure in Anwesenheit von Schwefelsäure oxydiert und die Oxydationsprodukte chromatographisch an aktiver Kohle getrennt¹⁾. Die leichter eluierbaren Fraktionen lieferten eine neutrale, optisch aktive und gegen Te-

¹⁾ Wir werden später über unsere Erfahrungen, die wir bei der Chromatographie von organischen Säuren an aktiver Kohle gesammelt haben, berichten.

tranitromethan gesättigte Verbindung $C_{11}H_{18}O_3$, die bei der Verseifung mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge 1 Mol Alkali verbraucht und deswegen als das Lacton einer nicht isolierten Dioxy-säure $C_{11}H_{20}O_4$ angesehen werden kann. Aus den schwerer eluierbaren Fraktionen des Chromatogramms wurde eine optisch inaktive, dreibasische Säure $C_7H_{10}O_6$ gewonnen und durch Schmelzpunkt und Mischprobe, ihr Verhalten bei der potentiometrischen Titration¹⁾ sowie die Mischprobe des Anhydrids als β -Methyl-tricarballylsäure²⁾ (V) identifiziert.



Aus den in dieser Abhandlung beschriebenen und den früher bekannt gewordenen Umsetzungen des α -Amyrins lässt sich die Teilformel VI ableiten. Darin sind zwei Gruppen von C-Atomen besonders hervorgehoben, die durch Abbaureaktionen genauer erfasst werden konnten. Die eine Gruppe³⁾ enthält 9 C-Atome der Ringe A und B, und die andere⁴⁾ 13 C-Atome der Ringe C—E. In den Ringen A—C sind noch weitere 5 C-Atome enthalten, von denen 3 C-Atome an den Brückenatomen 5 und 9 gebunden sind. Die restlichen 3 C-Atome liegen im Ringe E, der entweder ein 5-Ring mit einer Isopropyl-Gruppe oder ein 6-Ring mit zwei Methyl-Gruppen (an benachbarten C-Atomen) sein kann.

Wenn die von uns gegebene Interpretation der Abbauresultate richtig ist, dann könnten sich an den Brückenstellen 6, 10, 13, 14 und 18 keine Seitenketten befinden.

Über die noch ungeklärte Bindung der letzten 6 C-Atome (wovon mindestens 5 in Seitenketten), die in der Teilformel VI nicht genau lokalisiert werden konnten, dürfte der systematische Abbau unserer Pyrolysenprodukte, der beiden Methyläther $C_{20}H_{30}O_3$ (II und III) und der Säure $C_{11}H_{18}O_2$, Aufschluss geben. Es ist zu erwarten, dass dabei gewisse Widersprüche — die zwischen Abbau- und Dehydrie-

¹⁾ Die Ausführung der potentiometrischen Titrations verdanken wir Hrn. Dr. W. Ingold.

²⁾ Das Vergleichspräparat wurde hergestellt nach E. Hope, Soc. 1912, 909.

³⁾ Vgl. Helv. 28, 1628 (1945), wo auf die ältere Literatur hingewiesen wurde.

⁴⁾ Vgl. diese Abhandlung sowie Helv. 30, 140 (1947). In letzterer Abhandlung ist auch die ältere Literatur berücksichtigt worden.

nungsergebnissen in der α -Amyrinreihe bestehen — eine Klärung erfahren werden.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

Pyrolyse der tetracyclischen Säure $C_{30}H_{46}O_5$ (I).

200 mg der Säure werden in einem am Hochvakuum zugeschmolzenen Glasrohr während 20 Minuten auf 290° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Rohr aufgesprengt, in ein etwas weiteres Kugelrohr gebracht und dieses im Luftbad bei 11 mm Hg erhitzt. Der leichtflüchtige Anteil der Pyrolysenprodukte geht bei ca. 150° über, doch wird das Rohr bis auf 200° erwärmt, um diesen möglichst vollständig abzutrennen. Man erhält so 60—65 mg gelbliches Öl neben 140 mg gelbbraunem Rückstand.

Aufarbeitung der nichtflüchtigen Anteile der Pyrolyse von I.

Der nach dem Abdestillieren der leichtflüchtigen Teile der Pyrolyse verbleibende Rückstand erstarrt beim Abkühlen zu einer glasigen Masse, die nicht krystallin erhalten werden konnte. Er ist in 0,1-n. Natronlauge löslich. 1,5 g Substanz werden in 10 cm^3 Aceton gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung wie üblich verestert. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende ölige Rückstand wird in 200 cm^3 Benzol gelöst und durch eine Säule aus 45 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	150 cm^3 Benzol	30 mg gelbliches Öl
2—3	140 cm^3 Benzol	150 mg Krystalle, Smp. $180\text{--}190^\circ$
4	70 cm^3 Benzol	40 mg Krystalle, Smp. $160\text{--}180^\circ$
5—9	480 cm^3 Benzol	170 mg Öl
10—16	1400 cm^3 Benzol	230 mg Krystalle, Smp. $190\text{--}200^\circ$
17—22	1400 cm^3 Benzol-Äther (10:1)	250 mg Krystalle, Smp. $200\text{--}207^\circ$
23	200 cm^3 Benzol-Äther (1:1)	80 mg Krystalle, Smp. $135\text{--}170^\circ$
24—31	1800 cm^3 Benzol-Äther (1:1)	420 mg Krystalle, Smp. $145\text{--}155^\circ$
32—38	1270 cm^3 Äther	110 mg gelbliches Öl

Die Fraktionen 2 und 3 werden viermal aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Es werden feine gelbliche Blättchen vom Smp. $199\text{--}200^\circ$ erhalten, die mit Tetranitromethan eine gelbbraune Färbung geben. Zur Analyse wurde am Hochvakuum bei 180° Blocktemperatur sublimiert.

3,614; 1,488; 3,762 mg Subst. gaben 10,209; 4,210; 10,601 mg CO_2 und 3,098; 1,302; 3,159 mg H_2O

2,287 mg Subst. verbrauchten $1,486\text{ cm}^3$ 0,02-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$C_{31}H_{46}O_4$	Ber. C 77,13	H 9,61	OCH_3 6,45%
	Gef. „ 77,08; 77,21; 76,90	„ 9,59; 9,79; 9,49	„ 6,72%

$[\alpha]_D = +162,5^\circ$ ($c = 0,640$)

Die Substanz lässt sich mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur nicht acetylieren.

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer am Hochvakuum zugeschmolzenen Kapillare bestimmt. Die spez. Drehungen wurden, wenn kein anderes Lösungsmittel angegeben, in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

Die Fraktionen 10—22 werden viermal aus Methylenchlorid-Äther-Petroläther umkrystallisiert, wobei schwach gelblich gefärbte Nadeln erhalten werden, Smp. 207 bis 208°. Sie geben mit Tetranitromethan eine gelbbraune Färbung. Das Analysenpräparat wurde am Hochvakuum bei 150° Blocktemperatur sublimiert.

3,578; 3,558 mg Subst. gaben 9,877; 9,831 mg CO₂ und 3,026; 2,996 mg H₂O
10,377 mg Subst. gaben 0,804 cm³ CH₄ (19°, 714 mm)

C ₂₀ H ₃₀ O ₃	Ber. C 75,43	H 9,50	akt. H 0,32%
	Gef. „ 75,33; 75,40	„ 9,46; 9,42	„ „ 0,31%
	[α] _D = +231° (c = 0,565)		

Es liegt die Verbindung III vor.

Acetat (IIIa). 50 mg Substanz werden mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur wie üblich acetyliert. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Methanol erhält man gelbliche Nadeln vom Smp. 234—235°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 180° Blocktemperatur sublimiert.

3,708 mg Subst. gaben 9,968 mg CO₂ und 2,997 mg H₂O
3,627 mg Subst. verbrauchten 3,092 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

C ₂₂ H ₃₂ O ₄	Ber. C 73,30	H 8,95	OCH ₃ 8,61%
	Gef. „ 73,38	„ 9,04	„ 8,82%
	[α] _D = +227° (c = 0,660)		

Die Fraktionen 24—31 werden sechsmal aus Methylenchlorid-Äther-Petroläther umkrystallisiert. Es werden farblose Nadeln vom Smp. 160—161° erhalten, die mit Tetranitromethan eine gelbe Färbung geben. Zur Analyse wurde am Hochvakuum bei 150° Blocktemperatur sublimiert.

3,756 mg Subst. gaben 10,388 mg CO₂ und 3,154 mg H₂O
3,810 mg Subst. verbrauchten 3,661 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

C ₂₀ H ₃₀ O ₃	Ber. C 75,43	H 9,50	OCH ₃ 9,75%
	Gef. „ 75,48	„ 9,40	„ 9,94%
	[α] _D = -19° (c = 1,000)		

Es liegt die Verbindung II vor.

Acetat (IIa). 50 mg Substanz werden mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur acetyliert. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylenchlorid-Petroläther erhält man farblose Nadeln vom Smp. 182—183°. Zur Analyse wurde bei 150° Blocktemperatur am Hochvakuum sublimiert.

3,768 mg Subst. gaben 10,123 mg CO₂ und 2,986 mg H₂O
4,030 mg Subst. verbrauchten 3,486 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

C ₂₂ H ₃₂ O ₄	Ber. C 73,30	H 8,95	OCH ₃ 8,61%
	Gef. „ 73,31	„ 8,87	„ 8,94%
	[α] _D = +29° (c = 1,182)		

Aufarbeitung der leichtflüchtigen Anteile der Pyrolyse von I.

Das bei der Pyrolyse entstandene leichtflüchtige Öl wird zweimal aus einem Kragenkölbchen destilliert. Farbloses Öl, Sdp. ca. 150° (11 mm). Die Substanz gibt mit Tetranitromethan eine gelbe Färbung und reagiert auf Lakmus sauer. Das Analysenpräparat zeigt folgende Konstanten:

d ₄ ²⁰ = 1,0064; n _D ²⁰ = 1,4820; M _D	Ber. für C ₁₀ H ₁₇ COOH	= 51,865
	Gef.	51,631

4,010; 3,779 mg Subst. gaben 10,641; 10,039 mg CO₂ und 3,590; 3,340 mg H₂O

C ₁₁ H ₁₈ O ₂	Ber. C 72,49	H 9,96%
	Gef. „ 72,42; 72,50	„ 10,01; 9,89%

[α]_D = +42° (c = 1,000 in Feinsprit)

Methylester. 100 mg Substanz werden in 5 cm³ Äther gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach 30 Minuten wird der Äther am Vakuum abgedampft und der Ester zweimal aus einem kleinen Kragenkolben destilliert. Farbloses, angenehm riechendes Öl, Sdp. ca. 100° (10 mm). Das Präparat zeigt folgende Konstanten:

$$d_4^{21} = 0,9714; n_D^{21} = 1,4686; M_D \text{ Ber. für } C_{10}H_{17}COOCH_3 \quad | = 56,601$$

Gef. 56,234

3,810; 3,519 mg Subst. gaben 10,243; 9,474 mg CO₂ und 3,493; 3,200 mg H₂O
26,951 mg Subst. verbrauchten bei zweistündigem Kochen mit 0,1-n. KOH 1,362 cm³
0,1-n. KOH

$$C_{12}H_{20}O_2 \quad \text{Ber. C } 73,42 \quad \text{H } 10,27\% \quad \text{Mol.-Gew. } 196,28$$

Gef. „, 73,37; 73,48 „, 10,26; 10,17% „, 198

$$[\alpha]_D = +37^0 \text{ (c = 1,350 in Feinsprit)}$$

Anilid. 100 mg der Säure werden mit 2 cm³ Thionylchlorid 2 Stunden am Rückfluss gekocht und hernach das überschüssige Thionylchlorid am Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wird in 5 cm³ absolutem Benzol gelöst und mit 1 cm³ Anilin versetzt, wobei ein gelblicher Niederschlag entsteht. Nach 2 Stunden wird in Wasser gegossen, das Anilid in Äther aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers erhält man 140 mg eines gelblichen Öls. Dieses wird am Hochvakuum in einem Sublimationsapparat auf 100° erhitzt, wobei 120 mg eines krystallinen Sublimates vom Smp. 105—110° erhalten werden. Dieses wird zur weiteren Reinigung in 50 cm³ Benzol gelöst und durch eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1	70 cm ³ Benzol	20 mg ölig, riecht campherartig
2—7	490 cm ³ Benzol	100 mg farblose Krystalle, Smp. 119—124°
8—9	140 cm ³ Äther	Spuren, ölig

Durch viermaliges Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther werden feine Nadeln vom Smp. 126—127° erhalten. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 100° Blocktemperatur sublimiert.

$$3,748 \text{ mg Subst. gaben } 10,904 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 2,973 \text{ mg H}_2\text{O}$$

$$4,214 \text{ mg Subst. gaben } 0,215 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ (21}^0, 717 \text{ mm)}$$

$$C_{17}H_{23}ON \quad \text{Ber. C } 79,33 \quad \text{H } 9,01 \quad \text{N } 5,44\%$$

Gef. „, 79,40 „, 8,88 „, 5,59%

$$[\alpha]_D = +4,5^0 \text{ (c = 0,485)}$$

Katalytische Hydrierung der Säure C₁₁H₁₅O₂.

153 mg Substanz werden in 1 cm³ Eisessig mit 20 mg vorhydriertem Platindioxyd-Katalysator 5 Stunden in Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur geschüttelt; es werden 20 cm³ Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Platins wird der Eisessig am Vakuum abdestilliert und hernach die Säure bei 155° Badtemperatur (11 mm) in einem Kragenkolben destilliert. Die Farbreaktion mit Tetranitromethan ist negativ. Das Analysenpräparat zeigt folgende Konstanten:

$$d_4^{20} = 0,9905; n_D^{20} = 1,4708; M_D \text{ Ber. für } C_{10}H_{19}COOH \quad 52,332$$

Gef. 51,978

3,790 mg Subst. gaben 9,962 mg CO₂ und 3,630 mg H₂O

$$C_{11}H_{20}O_2 \quad \text{Ber. C } 71,69 \quad \text{H } 10,94\%$$

Gef. „, 71,73 „, 10,72%

$$[\alpha]_D = +9^0 \text{ (c = 1,160 in Feinsprit)}$$

Oxydation der Säure $C_{11}H_{18}O_2$ mit Chromsäure-Schwefelsäure.

138 mg Substanz werden in 6 cm³ stabilisiertem Eisessig und 5 cm³ 2-n. Schwefelsäure gelöst, mit 4,3 cm³ Chromtrioxyd in Eisessig (27,2 mg Sauerstoff pro cm³ = 9 Atome O) versetzt und auf dem Dampfbad bis zum vollständigen Verbrauch der Chromsäure (ca. 4 Stunden) erwärmt. Hierauf wird mit viel Wasser verdünnt und die wässrige Lösung mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers verbleiben 110 mg eines öligen Rückstandes, welcher nach zweitägigem Stehen in Benzol zum Teil krystallisiert. Dieser Rückstand wird durch eine Säule aus 5 g aktiver Kohle chromatographiert.

Frakt.	Lösungsmittel	Menge eluierter Substanz
1—4	410 cm ³ Petroläther-Benzol (1:1)	25 mg Krystalle, Smp. 130–140°
5—7	470 cm ³ Benzol	15 mg Krystalle, Smp. 130–140°
7—8	270 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	10 mg Öl
9—11	600 cm ³ Benzol-Äther (1:1)	40 mg Krystalle, Smp. 145–150°
12—14	470 cm ³ Äther	Spuren
15—16	400 cm ³ Methanol	10 mg Öl

Die Fraktionen 1—7 werden vereinigt und dreimal aus Äther-Petroläther umkrystallisiert; feine lange Nadeln vom Smp. 148°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 90° Blocktemperatur sublimiert.

3,742; 3,768 mg Subst. gaben 9,126; 9,187 mg CO₂ und 3,087; 3,080 mg H₂O
7,265 mg Subst. verbrauchten bei achtstündigem Kochen mit 0,1-n. KOH, 0,352 cm³ 0,1-n. KOH

$C_{11}H_{18}O_3$	Ber. C 66,64	H 9,19%	Mol.-Gew. 198,25
	Gef. „ 66,55; 66,54	„ 9,23; 9,15%	„ 206
	[α] _D = +45° (c = 0,262 in Feinsprit)		

Es liegt das Oxy-lacton vor.

Die Fraktionen 9—11 werden achtmal aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Kleine Nadeln vom Smp. 154—156°. Die Mischprobe mit synthetischer β -Methyl-tricarbalylsäure vom Smp. 156—158° gibt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Zur Analyse wurde das Präparat im Hochvakuum bei 80° Badtemperatur 12 Stunden getrocknet.

3,742; 3,678 mg Subst. gaben 6,073; 5,976 mg CO₂ und 1,782; 1,814 mg H₂O
0,253 mg Subst. verbrauchten bei der Titration mit 0,1-n. Tetramethylammoniumhydroxyd 26,5 bzw. 39,7 mm³ Lauge

$C_7H_{10}O_6$	Ber. C 43,98	H 5,27%
	Gef. „ 44,29; 44,34	„ 5,33; 5,52%
	Ber. Äqu.-Gew. f. 2 -COOH 95,6	f. 3 -COOH 63,7
	Gef. „ f. 2 „ 95,4	f. 3 „ 63,7

Die Substanz zeigt keine optische Aktivität (c = 0,646 in Feinsprit).

Das nach Hope¹⁾ hergestellte, bei 134° schmelzende Anhydrid ist gleichfalls mit einem synthetischen Präparat (Mischprobe) identisch.

Bemerkungen zur Synthese der β -Methyl-tricarbalylsäure.

Aus Acetessigester und Cyanessigester wird nach Rogerson und Thorpe²⁾ der α -Cyano- β -methyl-glutaconsäure-diäthylester hergestellt. Dieser wird mit Kaliumcyanid nach Hope¹⁾ umgesetzt und das Reaktionsprodukt durch 48stündiges Kochen mit 40-proz. Schwefelsäure verseift und decarboxyliert³⁾. Die mit Äther extrahierte β -Methyl-tricarbal-

1) Soc. 1912, 909.

2) Soc. 1905, 1687.

3) Bei E. Hope finden sich keine Angaben über die Dauer der Verseifung.

lylsäure kristallisiert von selbst und wird so in fast quantitativer Ausbeute aus dem α -Cyano- β -methyl-glutaconsäure-diäthylester erhalten. *Hope* verestert das rohe Verseifungsprodukt (ohne Angabe ob kristallin) mit äthanolischer Schwefelsäure, destilliert den Ester und verseift ihn wieder. Er erhält so eine Ausbeute von ca. 40% der Theorie. Der Schmelzpunkt unseres Präparates liegt nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther konstant bei 156–158°. *Hope* kristallisiert dagegen aus Salzsäure und gibt einen Schmelzpunkt von 165–166° an.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn *W. Manser* ausgeführt.

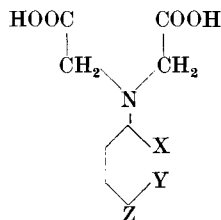
Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

165. Komplexe IV. Die Acidität und die Erdalkalikomplexe der Anilin-diessigsäure und ihrer Substitutionsprodukte

von *G. Schwarzenbach, A. Willi* und *R. O. Bach*.

(28. VI. 47.)

1. In Fortsetzung unserer Arbeiten über Acidität und Komplexbildungsvermögen von Derivaten der Imino-diessigsäure¹⁾ berichten wir heute über die Verbindungen I—VII der folgenden Zusammenstellung:



I: X = H	Y = H	Z = H	Anilin-diessigsäure
II: X = SO ₃ H	Y = H	Z = H	Anilin-diessigsäure-o-sulfosäure
III: X = H	Y = SO ₃ H	Z = H	Anilin-diessigsäure-m-sulfosäure
IV: X = H	Y = H	Z = SO ₃ H	Anilin-diessigsäure-p-sulfosäure
V: X = COOH	Y = H	Z = H	Anilin-diessigsäure-o-carbonsäure
VI: X = H	Y = COOH	Z = H	Anilin-diessigsäure-m-carbonsäure
VII: X = H	Y = H	Z = COOH	Anilin-diessigsäure-p-carbonsäure

Der Grund für die Wahl von Phenylimino-diessigsäure und ihren Substitutionsprodukten war die Hoffnung, bei deren Anionen einfache Beziehungen zwischen Basizität und Komplexbildungsvermögen anzutreffen. Aromatische Verbindungen haben für theoretische Betrachtungen den Vorteil der räumlichen Starrheit ihrer Molekeln. Diesem Umstand hat man das Bestehen von linearen Beziehungen zwischen Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten

¹⁾ *Schwarzenbach, Kampitsch* und *Steiner*, *Helv.* **28**, 828, 1133 (1945); **29**, 364 (1946).