

250. Veratrum-Alkaloide.

3. Mitteilung¹⁾.

Zur Konstitution der Hexan-tetracarbonsäure aus Cevin und Germin II

von N. Elming, C. Vogel, O. Jeger und V. Prelog.

(26. X. 53.)

Vor einiger Zeit haben wir für die Hexan-tetracarbonsäure $C_{10}H_{14}O_8$ aus Cevin und Germin die Konstitution I auf Grund folgender Tatsachen und Überlegungen vorgeschlagen¹⁾: a) Die Hexan-tetracarbonsäure gab bei der Bestimmung nach *Kuhn-Roth* keine Essigsäure. Es wurde daraus geschlossen, dass darin keine endständige Methyl-Gruppe vorliegt. b) Die Säure liefert bei der Pyrolyse ein Keton-anhydrid $C_9H_{10}O_4$, dessen Keton-Gruppe in einem fünfgliedrigen Ring und dessen Anhydrid-Gruppierung in einem mehr als fünfgliedrigen Ring enthalten sind. c) Das Keton-anhydrid gibt mit Benzaldehyd ein Monobenzal-Derivat, woraus folgt, dass sich neben der Keto-Gruppe ein aktives Methylen befindet.

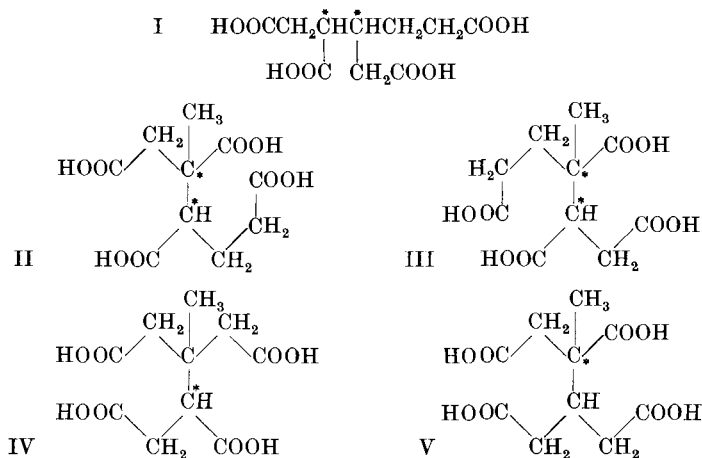
In der Zwischenzeit haben wir festgestellt, dass gewisse aliphatische Polycarbonsäuren mit quaternären C-Methyl-Gruppen bei der Bestimmung nach *Kuhn-Roth* praktisch keine Essigsäure liefern. So gab zum Beispiel die β -Methyl-tricarballylsäure keine Essigsäure, während aus der α, α' -Dimethyl-glutarsäure unter ganz gleichen Bedingungen 2 Mol Essigsäure erhalten wurden.

Daraufhin haben wir das Argument a) auch an den Verbindungen, die aus der Hexan-tetracarbonsäure entstehen, geprüft. Es hat sich dabei gezeigt, dass das Keton-anhydrid $C_9H_{10}O_4$ etwa 0,37 Mol Essigsäure liefert. Daraus folgt, dass entgegen unserer früheren Annahme die Hexan-tetracarbonsäure, obwohl sie bei der Bestimmung nach *Kuhn-Roth* keine Essigsäure gibt, eine – sehr wahrscheinlich quaternäre – Methyl-Gruppe enthält.

Von weiteren Tatsachen, die inzwischen festgestellt worden sind, ist von Interesse zu erwähnen, dass aus dem IR.-Absorptionsspektrum des Dianhydrids $C_{10}H_{10}O_6$, welches in Nujol Banden bei 1835, 1773 und 1745 cm^{-1} aufweist, auf die Anwesenheit einer fünfgliedrigen und einer mehr als fünfgliedrigen Anhydrid-Gruppierung geschlossen werden kann. Interessanterweise öffnen sich also bei der Pyrolyse des Dianhydrids die beiden Ringe, wobei ein fünfgliedriges Ringketon und ein neuer Anhydrid-Ring entstehen.

¹⁾ 2. Mitt.: N. Elming, C. Vogel, O. Jeger & V. Prelog, Helv. **35**, 2541 (1952).

Diese zwei neuen Befunde sowie die eingangs erwähnten Argumente b) und c) begrenzen die Zahl der möglichen Konstitutionsformeln für die Hexan-tetracarbonsäure auf die vier Formeln II–V; diese sind so gezeichnet, wie man sie aus den Ringen A und B des Steroid-Alkaloid-Gerüsts ableiten kann. Über die Entscheidung zwischen diesen vier Möglichkeiten werden wir demnächst in einem anderen Zusammenhang berichten.



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

251. Zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung von Metallpulvern. Über die Theorie der Entladung von komplexen Ionen

von N. Ibl und G. Trümpler.

(30. X. 53.)

Bekanntlich entsteht bei der elektrolytischen Abscheidung der meisten Metalle je nach den Elektrolysebedingungen ein kompakter Niederschlag oder ein loses, mehr oder weniger dunkles Pulver. In den letzten Jahren ist dieser Übergang von der kompakten zur dispersen Abscheidungsform namentlich von Kudra¹⁾ wiederholt auf die Entladung von komplexen Kationen zurückgeführt worden.

¹⁾ O. Kudra & E. Gitman, *Ž. prikl. Chim.* **20**, 605 (1947); **21**, 372 (1948); Chem. Abstr. **42**, 1824_g (1948); **44**, 9830_e (1950); O. Kudra & P. P. Turow, *Ž. Fiz. Chim.* **25**, 391, 519 (1951); Chem. Abstr. **45**, 8378_p, 10101_r (1951); O. Kudra, *Zapiski Inst. Chim. Akad. Nauk SSR.* **5**, 127 (1938); **4**, 49 (1937); Chem. Abstr. **33**, 44_a (1939); C. **1939**, I, 353; *Ž. Fiz. Chim.* **9**, 286 (1937); Chem. Abstr. **32**, 2435_o (1938); O. Kudra & G. S. Kleibs, *Ž. Fiz. Chim.* **15**, 228, 234 (1941); Chem. Abstr. **36**, 6417_g, 6418_z (1942).