

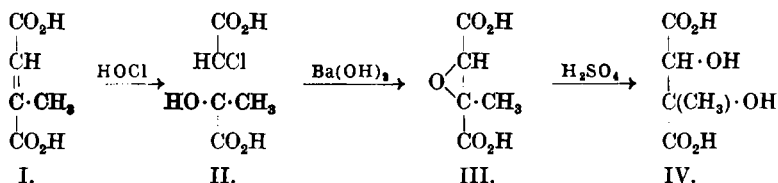
84. Otto Th. Schmidt und Werner Perkow: Die Racemate der Methylweinsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. April 1950.)

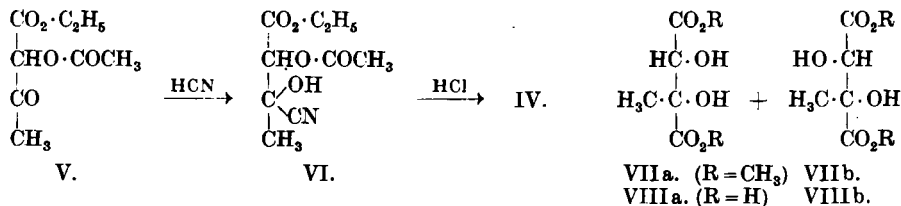
Es wird eine neue Synthese der beiden Racemate der Methylweinsäure beschrieben.

Die Darstellung der Methylweinsäure („Citraweinsäure“) ist erstmalig von L. Carius¹⁾ beschrieben worden. An Citraconsäure (I) wurde Unterchlorige Säure angelagert und die erhaltene Chlorcitramalsäure (II) mit Barytwasser in der Hitze verseift. Th. Morawski²⁾ hat darauf hingewiesen, daß bei dieser „Verseifung“ nicht die Methylweinsäure (IV), sondern die α -Methyl-äthylenoxyd- α,β -dicarbonsäure („Oxycitraconsäure“) (III) entsteht, deren Hydrolyse



aber nicht zur Darstellung der freien Methylweinsäure geführt hat. W. F. Goebel³⁾ vollzog die Umwandlung von III in IV durch Einwirkung von wäßriger Schwefelsäure in der Hitze. Er gibt für die offenbar nicht umkrystallisierte Methylweinsäure den Schmp. 100° (Zers.) an.

Wir erhielten beim Nacharbeiten der Goebelschen Angaben Präparate mit stark wechselnden, bei vielfachem Umkrystallisieren bis 160° ansteigenden Schmelzpunkten und sahen uns daher nach einer anderen Darstellungsmöglichkeit für die Säure um. Als Ausgangsmaterial verwendeten wir α -Acetoxy-acetessigester (V), der entweder aus Acetessigester mit Bleitetraacetat⁴⁾ oder (billiger) über α -Chlor-acetessigester mit Natriumacetat⁵⁾ leicht zugänglich ist. Die



Verbindung V wurde mit Blausäure zum Oxynitril VI mit 90% Ausbeute umgesetzt und dieses verseift. Zur Reinigung der so erhaltenen Methylweinsäure veresterten wir sie. Aus dem destillierten Estergemisch (VIIa u. b, 70% Ausb.)

1) A. 126, 204 [1863], 129, 164 [1864].

2) Journ. prakt. Chem. 10, 68 [1874], 11, 430 [1875].

3) Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1990 [1925].

4) O. Dimroth u. R. Schweizer, B. 56, 1375 [1923].

5) H. Henecka, B. 81, 188 [1948].

scheidet sich das eine Racemat krystallisiert aus (Schmp. 100–101°, 40% des Gemischs), während das andere, durch Abpressen leicht abzutrennen, flüssig bleibt. Aus dem festen Ester entsteht bei der Verseifung eine Methylweinsäure vom Schmp. 146° (VIIIa und Spiegelbild oder VIIIb und Spiegelbild), deren Bariumsalz sehr schwer löslich ist. Diese Säure bildet ein Monohydrat, das bei 92–93° schmilzt. Die Verseifung des flüssigen Esters führt zu einer zweiten Methylweinsäure, die bei 160° schmilzt und deren Bariumsalz leicht löslich ist. Beide Säuren sind – im Gegensatz zu α -Methyl-äthylenoxyd- α,β -dicarbonsäure („Oxycitraconsäure“, III), die auch bei 160° schmilzt – in Äther ziemlich schwer löslich. Von keiner der Säuren erhielten wir ein schwer lösliches saures Kaliumsalz.

Welcher Säure die Formel des mesoiden Racemats (VIIIa + Spiegelbild), welcher die des racemoiden Racemats (VIIIb + Spiegelbild) zuzuerteilen ist, wird sich mit Sicherheit erst entscheiden lassen, wenn es gelingt, die beiden Racemate in ihre Antipoden zu spalten.

Von beiden Racematen wurden die Diamide und Bis-phenylhydrazide dargestellt, die sich in den Schmelzpunkten stark voneinander unterscheiden. Nur von dem zur tieferschmelzenden Säure gehörenden, krystallisierten Dimethylester wurde das Dibenzoat erhalten. Dagegen wurde vom flüssigen Dimethylester das Bis-3.5-dinitro-benzoat dargestellt.

Schließlich haben wir die Darstellung der Methylweinsäure nach Goebel³⁾ wiederholt. Auch hierbei erhält man ein Gemisch der beiden Racemate, deren Trennung ebenfalls auf dem Weg über die Ester durchgeführt wurde.

Beschreibung der Versuche.

1.) Cyanhydrin des α -Acetoxy-acetessigesters (VI).

30 g α -Acetoxy-acetessigester werden unter Umschütteln in kleinen Anteilen bei gewöhnl. Temp. zu 25 g wasserfreier Blausäure (Überschuß) durch einen gut wirksamen Rückflußkühler zugegeben. Nach Eintropfen der ersten 5 g Ester fügt man dem Reaktionsgemisch 3–4 Tropfen gesätt. K_2CO_3 -Lösung zu, worauf bei weiterer Zugabe von Ester jeweils leichte Erwärmung (Sieden der Blausäure) zu beobachten ist; das Reaktionsgemisch bleibt dann 1 Stde. stehen. Nun wird so viel konz. Schwefelsäure (5–6 Tropfen) zugefügt, daß ein geringer Überschuß davon vorhanden ist. Die überschüss. Blausäure wird verdampft und der Rest i. Vak. destilliert. Das Cyanhydrin ist eine farblose Flüssigkeit von glycerinähnlicher Konsistenz und siedet bei 158°/14 Torr oder 132–133°/2 Torr; Ausb. 30.5 g (89% d.Th.).

$C_9H_{13}O_5N$ (215.2) Ber. C 50.02 H 6.05 N 6.51 OC_2H_5 20.9

Gef. C 50.00 H 6.21 N 6.55 OC_2H_5 21.6.

2.) Verseifung des Cyanhydrins VI; Darstellung der Methylweinsäuredimethylester (VIIa u. VIIb).

25 g des Cyanhydrins werden entweder im Einschmelzrohr mit 40 ccm konz. Salzsäure unter häufigem Umschütteln zweimal 6 Stdn. auf 40–50° erwärmt, oder im Erlenmeyer-Kolben mit 75 ccm konz. Salzsäure über Nacht bei gewöhnl. Temperatur aufbewahrt, dann auf dem Wasserbad 2 Stdn. erhitzt. Nach 12 Stdn. Stehenlassen bei 0° wird das ausgeschiedene Ammoniumchlorid abgesaugt und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der verbliebene Sirup wird in warmem Aceton gelöst, die acetonische Lösung nach Erkalten filtriert und erneut trocken gedampft. Die sirupöse Rohsäure wird in 100 ccm absol. Methanol gelöst, in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt und unter

fortgesetztem Einleiten von Chlorwasserstoff 90 Min. rückgekocht. Diese Veresterung wird nach Eindampfen ebenso wiederholt; dann wird destilliert. Das Gemisch der beiden Ester geht bei 129–132°/12 Torr als viscoses, schwach gelbliches Öl über (15.1 g = 73% d.Th.).

Nach kurzem Stehenlassen, manchmal erst nach Anreiben, beginnt die Krystallisation des festen Esters, die durch Verrühren mit dem Glasstab gefördert wird. Nach 24 Stdn. wird das Estergemisch in kleinen Anteilen zwischen Filtrierpapier abgepreßt (200 Atü). Der feste Ester (6 g, 40% d. Gemischs) schmilzt, aus Äther umkrystallisiert bei 100–101°⁶⁾. Er besteht aus farblosen Prismen, die sich in Wasser, Methanol, Äthanol, Aceton und Essigester leicht, in Benzol etwas schwerer lösen; Petroläther löst schwer, Äther kalt schwer, in der Wärme beträchtlich.

$C_7H_{12}O_6$ (192.2) Ber. C 43.75 H 6.25 $2OCH_3$ 32.15 Gef. C 43.50 H 6.21 OCH_3 32.40.

Der flüssige Ester wird aus dem Filtrierpapier durch Auskochen mit Aceton nahezu quantitativ zurückgewonnen und erneut destilliert (131–132°/12 Torr). Er enthält nur sehr wenig des festen Isomeren (siehe unter 4).

$C_7H_{12}O_6$ (192.2) Ber. C 43.75 H 6.25 $2OCH_3$ 32.15 Gef. C 43.81 H 6.33 OCH_3 32.09.

3.) Verseifung des krystallisierten Esters; tiefer schmelzende Methylweinsäure (VIIIa oder b).

5 g des krystallisierten Esters werden in 400 ccm 0.4n Ba(OH)₂ aufgelöst und 24 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt. Aus der zunächst klaren Lösung scheidet sich nach wenigen Minuten das schwer lösliche Bariumsalz ab, das abgesaugt wird (7.8 g = 100% d.Th.). Zur Analyse wird gut mit Wasser gewaschen, in Wasser aufgeschlämmt, durch Einleiten von Kohlendioxyd etwa vorhandenes Bariumcarbonat weggelöst, wieder abgesaugt und bei 100°/2 Torr über Diphosphorpentoxyd getrocknet.

$C_5H_8O_6Ba$ (299.5) Ber. Ba 45.90 Gef. Ba 45.40, 45.65.

Im übrigen läßt sich das zunächst amorph angefallene Bariumsalz durch Lösen in heißem Wasser und Abkühlen in die krystallisierte (Prismen), nun auch in heißem Wasser schwer lösliche Form überführen.

Zur Darstellung der Säure wird das Bariumsalz in einem geringen Überschuß 20-proz. Salzsäure gelöst. Die Lösung wird im Vakuum-Exsiccator über Kaliumhydroxyd eingedunstet, die feste Masse wiederholt mit warmem Aceton ausgezogen und der Acetonextrakt nach einigem Stehenlassen in der Kälte filtriert und eingedampft. Der hellgelbe sirupöse Rückstand krystallisiert leicht. Die Säure bildet farblose, rauten- bis trapezförmige, derbe Krystalle, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus trockenem Essigester, oder aus wenig Eisessig (verlustreich) bei 146° schmelzen; erhitzt man weiter, so zersetzt sich die Schmelze bei etwa 160°. Die Säure löst sich leicht in Wasser, Methanol, Äthanol, Aceton und Dioxan, etwas schwerer in Eisessig, wesentlich schwerer in Äther. Essigester löst nur in der Hitze gut, Benzol und Petroläther lösen sehr wenig. Ausb. an reiner, umkrystallisierter Säure 80% d.Theorie.

$C_5H_8O_6$ (164.1) Ber. C 36.66 H 4.88 Gef. C 36.64 H 4.89.

Außer dem Bariumsalz ist auch das Bleisalz dieser Säure sehr schwer löslich.

Aus wasserhaltigem Essigester oder wasserhaltigem Eisessig erhält man bei langsamem Auskrystallisieren ein Monohydrat der Säure, das bei 92–93° schmilzt.

$C_5H_8O_6 + H_2O$ (182.1) Ber. C 32.97 H 5.49 H_2O 9.88

Gef. C 33.16 H 5.56 H_2O 9.59, 9.62.

Diamid: Wird aus dem Ester durch 8-tägig. Behandeln mit methanol. Ammoniak bei Raumtemperatur und Eindunsten der Lösung erhalten. Aus Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 154° (Zers.); leicht löslich in Wasser, schwer in Methanol, Äthanol, Aceton, Äther und Chloroform. Ausb. 83% d.Theorie.

$C_5H_{10}O_4N_2$ (162.1) Ber. C 37.03 H 6.17 N 17.28 Gef. C 37.12 H 6.20 N 17.25.

Bis-phenylhydrazid: 1 g Säure wurde mit 1.5 g Phenylhydrazin auf 120 bis 130° (Badtemp.) erhitzt, bis nach 15 Min. Schäumen eintrat. Nach Erkalten wurde mit

⁶⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

$2n \text{ CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ verrieben und das krystallisierte Rohprodukt aus Äthanol + Wasser umkrystallisiert. Ausb. 57% d. Theorie. Oder es wurde der krystallisierte Ester mit Phenylhydrazin 20 Stdn. bei 100° , oder 1 Stde. bei 140° (beides Badtemp.) gehalten, bis die Blasenentwicklung nahezu beendet war, dann wie oben aufgearbeitet. Farblose Blättchen vom Schmp. 206° ; löslich in Äthanol, weniger in Methanol, schwer löslich in Aceton, Benzol, Äther, unlöslich in Wasser.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$ (344.4) Ber. C 59.37 H 5.81 N 16.27 Gef. C 59.35 H 5.90 N 16.39.

Dibenzoat des Dimethylesters: 1 g krystallisierter Ester wird mit 2 ccm frisch dest. Benzoylchlorid unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß allmählich auf 190° (Badtemp.) gebracht und gehalten, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung stark nachläßt (1 Stde.). Nach dem Erkalten wird in Benzol aufgenommen, die Lösung mit Hydrogencarbonat gewaschen und i. Vak. eingedampft. Aus Cyclohexan farblose Blättchen vom Schmp. $101\text{--}102^\circ$; Ausb. 1.4 g (67% d. Th.). Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Äthanol, Cyclohexan und Petroläther.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (400.4) Ber. C 63.00 H 5.00 2OCH_2 15.50 Gef. C 63.07 H 5.16 OCH_2 15.61.

4.) Verseifung des flüssigen Esters; höher schmelzende Methylweinsäure (VIIIa oder b).

Die Verseifung des flüssigen Esters wird ebenso durchgeführt wie die des krystallisierten. In der Regel entsteht dabei nur ein geringer Niederschlag des schwerlöslichen Bariumsalzes der tiefer schmelzenden Säure, der gegebenenfalls abgetrennt wird. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad quantitativ mit Schwefelsäure zerlegt, vom Bariumsulfat abgesaugt und i. Vak. trockengedampft. Die Säure, mehrmals aus Essigester umkrystallisiert, schmilzt bei 160° (Zers.). Der Schmelzpunkt ändert sich beim Umkrystallisieren aus (wenig) Eisessig nicht; Ausb. aus 5 g Ester 2.6 g an umkrystallisierter Säure (58% d. Th.).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$ (164.1) Ber. C 36.66 H 4.88 Gef. C 36.60 H 4.89.

Das Bariumsalz der höher schmelzenden Säure ist in Wasser leicht löslich. Ziemlich schwer löst sich das Bleisalz dieser Säure, aber doch erheblich leichter als das der tiefer schmelzenden Säure.

Diamid: Die Darstellung erfolgt wie bei der isomeren Verbindung. Aus Wasser oder Tetrahydrofuran farblose Blättchen vom Schmp. $221\text{--}222^\circ$ (Zers.); Ausb. 80% d. Theorie. In Wasser und Tetrahydrofuran löst sich die Verbindung in der Hitze reichlich, kalt wenig; schwer löst sie sich in Methanol, Äthanol, Aceton und Äther.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (162.1) Ber. C 37.03 H 6.17 N 17.28 Gef. C 36.95 H 6.32 N 17.20.

Bis-phenylhydrazid: Die Darstellung erfolgt wie bei der isomeren Verbindung. Aus Äthanol farblose, dünne Blättchen vom Schmp. $194\text{--}195^\circ$; Ausb. 62% d. Theorie. Leicht löslich in warmem Äthanol, schwerer in Methanol; schwer löslich in Wasser, Aceton, Essigester, Äther und Benzol.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$ (344.4) Ber. C 59.37 H 5.81 N 16.27 Gef. C 59.16 H 5.93 N 16.14.

Bis-3,5-dinitro-benzoat des flüssigen Dimethylesters: 1 g des flüssigen Esters wurde mit 2.8 g 3,5-Dinitro-benzoylchlorid in 50 ccm trockenem Pyridin 24 Stdn. bei 36° und 1 Stde. bei 90° gehalten. Nach dem Erkalten wurde in 300 ccm Wasser eingeführt. Die entstandene Emulsion wurde mit Benzol ausgezogen und die benzolische Lösung mit Salzsäure, Hydrogencarbonat und Wasser gewaschen, darauf i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Aceton aufgenommen und durch Versetzen mit Äthanol gefällt. Aus Eisessig blaßgelbe, derbe Krystalle vom Schmp. 181° (Zers.); Ausb. 1.9 g (63% d. Th.). Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigester und Tetrahydrofuran, schwer löslich in kaltem Eisessig, in Wasser, Methanol, Äthanol, Äther, Cyclohexan und Petroläther.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_{16}\text{N}_4$ (580.4) Ber. C 43.44 H 2.76 N 9.65 2OCH_3 12.20
Gef. C 43.59 H 2.86 N 9.79 OCH_3 12.08.

5.) Darstellung der beiden Racemate der Dimethylweinsäure aus α -Methyl-äthylenoxyd- α - β -dicarbonsäure („Oxycitraconsäure“).

Die nach den Angaben von Goebel³⁾ gewonnene Methylweinsäure zeigte bei verschiedenen Darstellungen unscharfe Rohschmelzpunkte zwischen 80° und 110°. Durch vielfaches Umkrystallisieren aus Äthanol, Wasser und Essigester, das mit großen Substanzverlusten verbunden ist, stieg der Schmelzpunkt schließlich auf 160° (Zers.). Zur präparativen Darstellung auf diesem Weg wird die rohe Methylweinsäure verestert und über die beiden Methyl ester getrennt. Die Arbeitsweise von Goebels haben wir etwas abgeändert.

90 g fein gepulvertes „oxycitraconsaures“ Barium werden in 300 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter lebhaftem Rühren bei 80° tropfenweise mit 26 g konz. Schwefelsäure versetzt. Man rührt noch weitere 2 Stdn. bei dieser Temperatur, saugt das Bariumsulfat ab und engt das Filtrat i. Vak. bis zu einem Gewicht von 65 g ein. Nun werden, ebenfalls unter Rühren, 7,5 g konz. Schwefelsäure zugetropft und es wird 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten extrahiert man zweimal mit Äther, um etwa nicht umgesetzte „Oxycitraconsäure“ zu entfernen. Die Schwefelsäure wird in der Hitze genau mit Barytlösung gefällt und das Filtrat i. Vak. zum zähen Sirup eingedampft (25 g = 48% d.Th.). Der Sirup wird, wie unter 2. angegeben, mit Methanol verestert (11 g Estergemisch); daraus werden 4,5 g krystallisierter Ester vom Schmp. 100–101° und 5,2 g flüssiger Ester erhalten, die, wie auf dem anderen Weg beschrieben, in die Säuren vom Schmp. 146° und 160° übergeführt werden. Dasselbe Ergebnis erzielen wir, wenn wir krystallisierte, nach Goebel dargestellte Methylweinsäure über die Ester trennten.

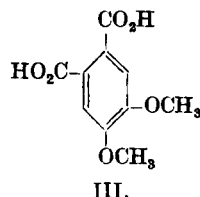
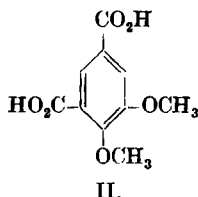
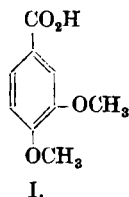
85. Hermann Richtzenhain: Die phenolischen Gruppen des Fichtenholzes.

[Aus dem Zentrallaboratorium der Celluloseindustrie im Schwedischen Holzforschungsinstitut, Stockholm.]

(Eingegangen am 15. April 1950.)

Beim Permanganat-Abbau von mit Diazomethan methyliertem Fichtenholz entsteht neben Veratrumsäure auch Isohemipinsäure. Das Abbauergebnis wird mit demjenigen von methyliertem Salzsäurelignin verglichen.

In einer vorangehenden Mitteilung¹⁾ berichtete ich, daß bei der Permanganat-Oxydation von methyliertem Salzsäurelignin entgegen der Angabe von K. Freudenberg, F. Sohns und A. Janson²⁾ nicht nur Veratrumsäure (I),



sondern auch Isohemipinsäure (II) und Metahemipinsäure (III) neben Bernsteinsäure und weiteren, noch nicht vollständig aufgeklärten Abbauprodukten entstehen. Damit war erwiesen, daß sich die Phenolhydroxyle des Salzsäure-

¹⁾ Acta Chem. Scand. 4 [1950], im Druck.

²⁾ A. 518, 62 [1935].