

543. J. Bredt und J. B. C. Kershaw:

Einwirkung von Salpetersäure auf Säuren der Fettreihe, welche die Isopropylgruppe enthalten.

[Dritte Mittheilung.]

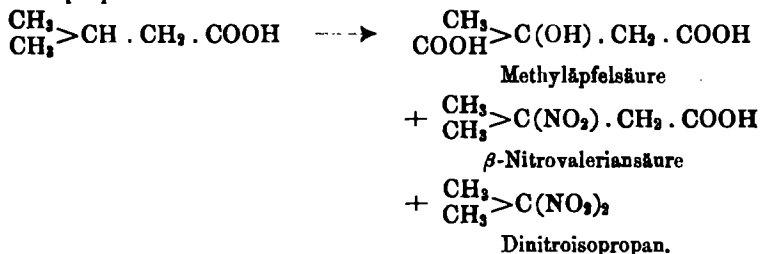
(Eingegangen. am 23. December.)

In zwei früheren Abhandlungen¹⁾ hat der Eine von uns über die Einwirkung von Salpetersäure auf einbasische Fettsäuren, welche die Isopropylgruppe enthalten, berichtet.

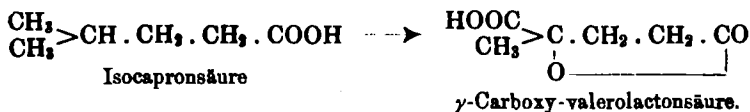
Die Isobuttersäure liefert bei dieser Reaction Dinitroisopropan:



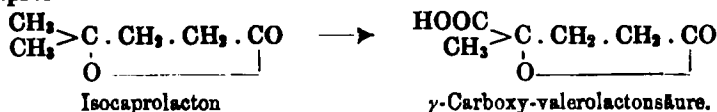
Die Umwandlung der Isovaleriansäure durch Salpetersäure verläuft nach drei Richtungen. Als Hauptproduct entsteht Methyläpfelsäure, als Nebenproducte bilden sich β -Nitrovaleriansäure und Dinitroisopropan.



Aus der nächst höheren homologen Säure, der Isocapronsäure, erhält man bei Einwirkenlassen von Salpetersäure γ -Carboxy-valerolactonsäure.



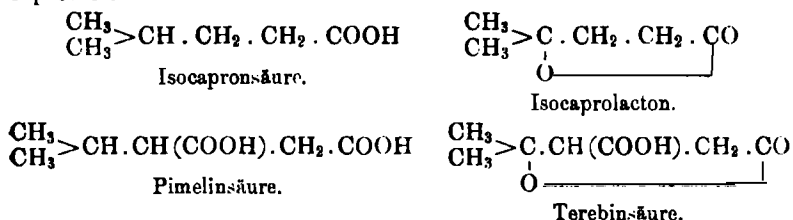
Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Oxydation des Isocaprolactons:



Nachdem die homologe Reihe der einbasischen Fettsäuren so weit untersucht war, drängte sich die weitere Frage auf: wie wirkt Salpetersäure auf zweibasische Säure der Fettreihe ein, welche ebenfalls Isopropyl enthalten?

¹⁾ Diese Berichte 14, 1780; 15, 2318.

Diejenigen Verbindungen, welche hier in erster Linie in Betracht kommen mussten, waren Pimelinsäure und Terebinsäure, welche zu einander in derselben Beziehung stehen wie Isocaproensäure zum Isocaprolacton:



Allerdings machen die Angaben, welche über das Verhalten der Terebinsäure gegen starke Salpetersäure in der Literatur bereits vorliegen, es nicht gerade wahrscheinlich, dass dieselbe einer weiteren Oxydation fähig ist. Denn der Eine von uns hatte früher¹⁾ gezeigt, dass die Isolirung der Terebinsäure aus den Oxydationsproducten des Terpentinsöls zweckmässig so ausgeführt wird, dass man diese Oxydationsproducte so lange mit concentrirter Salpetersäure kocht, bis eine herausgenommene Probe keine Reaction auf Oxalsäure mehr zeigt. Diese Behandlungsweise, bei welcher die Nebenproducte grossentheils zerstört werden, die Terebinsäure aber bestehen bleibt, deutete bereits darauf hin, dass Letztere von concentrirter Salpetersäure, wenn überhaupt, doch jedenfalls sehr schwierig angegriffen wird. Bedenkt man aber andererseits, dass auch die oben erwähnte Umwandlung der Isovaleriansäure erst nach 14-tägigem Kochen mit concentrirter Salpetersäure einigermaassen vollständig wird, so war immerhin die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass Beharrlichkeit bei der Terebinsäure ebenfalls zum Ziel führen würde. Dieses ist nun in der That so.

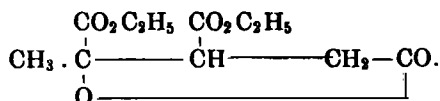
Oxydation der Terebinsäure zu β, γ -Dicarboxyvalerolactonsäure.

10 g Terebinsäure wurden in einem Kolben mit angeschmolzenem Kühlrohr mit 100 g concentrirter Salpetersäure 14 Tage und Nächte auf kochendem Wasserbade erhitzt. Während dieser Zeit wurden allmählich weitere 100 g concentrirter Salpetersäure zugegeben. Die klare Lösung wurde in einer Schale auf dem Wasserbade möglichst vollständig von der Salpetersäure befreit und der Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen Wasser versetzt und zur Trockne verdampft. Es bleibt dann eine gelbe, ölige Säure zurück, welche in wenig heissem Wasser gelöst, nach längerem Stehen noch Krystalle von unveränderter Terebinsäure abscheidet. Das Filtrat von diesen Kry-

¹⁾ Ann. d. Chem. 208, 37.

stallen enthält das Oxydationsproduct der Terebinsäure. Dieses lässt sich leicht mit Hilfe seines schwer löslichen Baryumsalzes in reinem Zustand gewinnen, indem man mit Barytwasser bis zur Neutralisation versetzt und auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Das Baryum-salz scheidet sich dann als weisses, sandiges Pulver ab. Es wurden im Ganzen 50 g Terebinsäure oxydirt und die in angegebener Weise ausgefällten Baryumsalze vereinigt. Da ein Vorversuch lehrte, dass die aus dem Baryumsalze abgeschiedene freie Säure sehr leicht in Wasser löslich ist und nicht gut krystallisirt, so wurde aus dem Baryum-salz zunächst der Aethylester dargestellt. Das fein gepulverte, trockne Baryum-salz wurde in viel absolutem Alkohol suspendirt und Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach mehrtägigem Stehen-lassen wurde der überschüssige Alkohol möglichst vollständig abdestillirt, der Rückstand auf Eis gegossen und mit Aether ausge-schüttelt. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung noch vor-handener freier Säure mit verdünnter Natriumcarbonatlösung be-handelt, abgehoben und längere Zeit über Chlorcalcium zum Trocknen stehen gelassen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine dicke, ölige, farblose Flüssigkeit von

β , γ -Dicarboxy-valerolactonsäurediäthylester,



Der Siedepunkt des Esters lag bei einem Druck von 10—11 mm bei 175.8—176.9° (Badtemperatur 205°) und bei einem Druck von 9 mm bei 174—175° (Badtemperatur 202°).

Bei der Analyse des destillirten Esters ergaben:

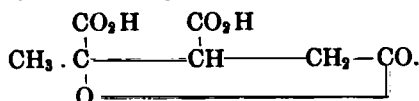
0.2543 g Sbst.: 0.5033 g CO₂, 0.1543 g H₂O.

0.1910 g Sbst.: 0.3752 g CO₂, 0.1140 g H₂O.

C₇H₆O₆(C₂H₅)₂. Ber. C 54.09, H 6.56.

Gef. » 53.98, 53.56, » 6.74, 6.63.

β - γ -Dicarboxy-valerolactonsäure,



Um aus dem Ester die freie Säure zu gewinnen, wurde derselbe am Rückflusskühler so lange mit concentrirter Salpetersäure gekocht, bis sich nach dem Erkalten keine Oeltropfen mehr abschieden und eine herausgenommene Probe nicht mehr auf Oxalsäure reagierte. Alsdann wurde auf dem Wasserbade die Salpetersäure vertrieben, was am vollständigsten gelang, wenn man zum Schluss wiederholt kleine

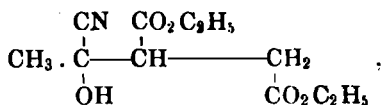
Mengen von Wasser zusetzte und jedesmal verdampfen liess. Es hinterblieb eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen erstarrte und, aus wenig Wasser umkrystallisirt, bei der Analyse folgende Werthe ergab:

0.2423 g Subst.: 0.3964 CO₂, 0.0931 H₂O.

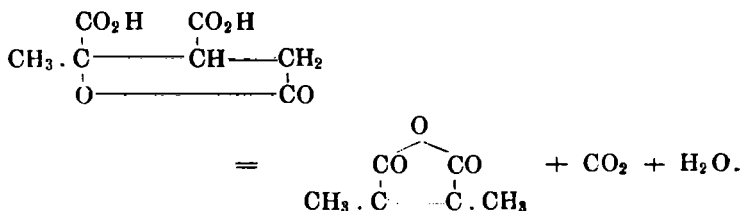
C₇H₈O₆. Ber. C 44.68, H 4.26.

Gef. » 44.62, » 4.27.

Diese Säure erwies sich als identisch mit dem von Rach¹⁾ aus dem Cyanhydrin des Acetbernsteinsäureesters,



durch Verseifen erhaltenen β , γ -Dicarboxyvalerolacton. Sie ist ebenso wie dieses in Wasser sehr leicht, in Aether schwer löslich. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht scharf bestimmen, da er mit der Zersetzungstemperatur bei ca. 165° zusammenfällt. *Bei der trocknen Destillation entsteht, wie dies auch Rach gezeigt hat, unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser, Pyrocinchonsäureanhydrid (Dimethylmaleinsäureanhydrid) nach der Gleichung:



Das aus unserer Säure erhaltene Destillationsproduct war mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, zeigte, aus heissem Wasser oder aus Aether umkrystallisirt, den auch von Rach für Pyrocinchonsäureanhydrid angegebenen Schmelzpunkt 95° und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1018 g Subst.: 0.2131 g CO₂, 0.0450 g H₂O.

C₆H₆O₃. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.11, » 4.91.

Roser²⁾ hat unter den Oxydationsproducten des Terpentins, nachdem er dieselben der trocknen Destillation unterworfen hatte, Pyrocinchonsäureanhydrid aufgefunden. Bischoff und Rach³⁾ äusserten, nachdem sie die Bildung des Pyrocinchonsäureanhydrids bei der Destillation der β , γ -Dicarboxyvalerolactonsäure kennen gelernt hatten, bereits die Ansicht, dass das Pyrocinchonsäureanhydrid

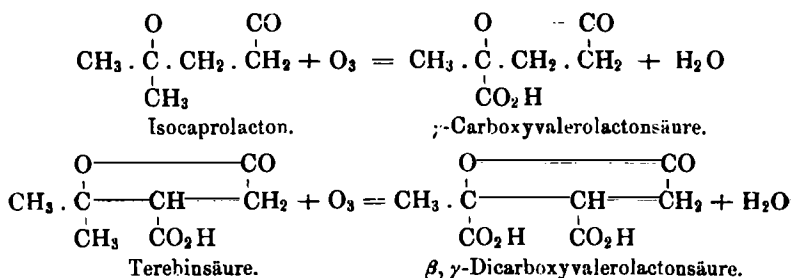
¹⁾ Ann. d. Chem. 234. 35.

²⁾ Diese Berichte 15, 1318.

³⁾ Ann. d. Chem. 234. 83.

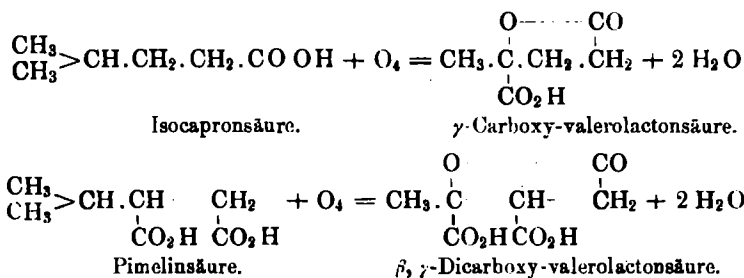
nicht als solches unter den Oxydationsproducten des Terpentinsöls enthalten sei, sondern erst bei der Destillation in der oben angegebenen Weise entstehe. Durch vorliegende Untersuchung hat diese Annahme ihre experimentelle Bestätigung gefunden.

Damit ist auch der Beweis geliefert, dass die Terebinsäure sich gegen Salpetersäure ganz analog verhält wie das Isocapro lacton:



Oxydation der Isopropylbernsteinsäure zu β, γ -Dicarboxyvalerolactonsäure.

Es blieb nun die weitere Frage noch zu beantworten, ob man, um zu obiger β, γ -Dicarboxyvalerolactonsäure zu gelangen, auch von der Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure) ausgehen könnte, ob also eine derartige zweibasische Säure gegen Salpetersäure dasselbe Verhalten zeigte, wie solches für die einbasische Isocaproensäure nachgewiesen worden war.



Die Pimelinsäure wurde nach der von Roser und Schleicher¹⁾ angegebenen Methode dargestellt. Die Oxydation mit Salpetersäure wurde in genau derselben Weise ausgeführt, wie dies für Terebinsäure beschrieben worden ist. Das nach der Oxydation ausgefällte Baryumsalz wurde mit Alkohol und Salzsäuregas esterificirt und im Vacuum destillirt. Der Ester siedete unter einem Druck von 9 mm bei 175° (Badtemperatur 210°) und unter einem Druck von 13 mm bei 179° (Badtemperatur 210°). Die Analyse ergab folgende Zahlen:

¹⁾ Ann. d. Chem. 267, 123.

0.2771 g Sbst.: 0.5449 g CO₂, 0.1632 g H₂O.

Ber. C 54.09, H 6.56.

Gef. » 53.61, » 6.54.

Dieser Ester, mit concentrirter Salpetersäure verseift, lieferte eine Säure von denselben Eigenschaften, wie solche für die aus Terebinsäure erhaltene β, γ -Dicarboxy-valerolactonsäure beobachtet und im Vorhergehenden beschrieben worden sind. Zur weiteren Bestätigung wurde auch diese Säure der trocknen Destillation unterworfen.

Das Destillat zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Wasser resp. nach der Destillation mit Wasserdampf alle Eigenschaften des Pyrocinchonsäureanhydrids. Der Schmelzpunkt lag bei 96° und die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1341 g Sbst.: 0.2801 g CO₂, 0.0589 g H₂O.

Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 56.98, » 4.88.

Es entsteht also, wie hierdurch bewiesen ist, aus Terebinsäure und aus Isopropylbernsteinsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure dieselbe β, γ -Dicarboxyvalerolactonsäure.

Aachen, December 1899.

544. A. Wohl: Abbau der *l*-Arabinose.

[Mittheilung aus dem I. Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 22. December.)

Im Anschluss an den Abbau der Glucose zur *d*-Arabinose, den ich vor einer Reihe von Jahren durchgeführt hatte, wurde auch das Oxim der leichter zugänglichen *l*-Arabinose und das daraus mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehende *l*-Tetraacetylarabonsäurenitril beschrieben und der weitere Abbau derselben zur Tetrose in Aussicht gestellt. In der That gelang es leicht, Tetraacetylarabonsäurenitril durch Blausäureabspaltung in wohlcharakterisirte Verbindungen der Tetrosereihe überzuführen. Aber die entsprechende Tetrose selbst konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Ich berichte über die vor längerer Zeit ausgeführten Versuche, weil inzwischen die Verbindungen dieser Reihe auch auf einem anderen Wege¹⁾ zugänglich geworden sind.

Die Reactionsfolge bei dem Abbau eines höheren Zuckers zu dem nächst niederen bedingt, dass die ursprüngliche Aldehydgruppe des Zuckers dabei verschwindet und das benachbarte Kohlenstoffatom zum Träger der neuen Aldehydgruppe wird. Dass dabei die sterische

¹⁾ O. Ruff, diese Berichte 31, 1573; 32, 550.