

schwer und krystallisiert beim Erkalten in Form mono- oder trikliner Säulen. Das so umkrystallisierte Jodid schmilzt zwischen 138° und 140° unter Aufschäumen, bei 184° tritt leichtes Sintern ein.

0.1746 g Subst.: 0.0816 g AgJ.

C₁₇H₂₁TeJ₂O₂. Ber. J 24.82. Gef. J 25.25.

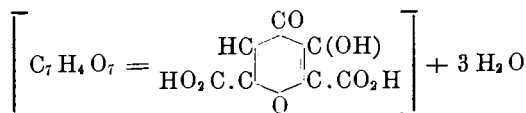
Brüssel, am 2. Oktober 1916.

266. W. Borsche: Über die Konstitution der Mekonsäure.

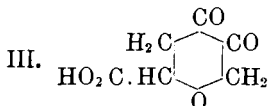
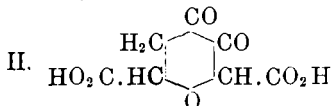
[Aus dem Allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1916.)

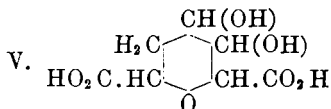
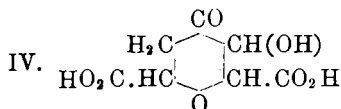
Unter den Verbindungen, die gegenwärtig zur γ -Pyrongruppe gerechnet werden, ist besonders bequem zugänglich die Mekonsäure, C₇H₁₀O₁₀, die bei der technischen Darstellung der Opiumalkaloide als Nebenprodukt gewonnen und als β -Oxy- γ -pyron- α, α' -dicarbonsäure



betrachtet wird. Als solche sollte sie wie andere γ -Pyrone¹⁾ bei der katalytischen Hydrierung Derivate des Pentamethylenoxyds ergeben, und zwar, je nachdem sie ein, zwei oder drei Moleküle Wasserstoff aufnimmt, β, γ -Diketo-pentamethylenoxyd- α, α' -dicarbonsäure (II.) bezw. deren CO₂-Abspaltungsprodukt (»Dihydrokomensäure«, III.):



oder β -Oxy- γ -keto-pentamethylenoxyd- α, α' -dicarbonsäure (»Tetrahydro-mekonsäure«, IV.):

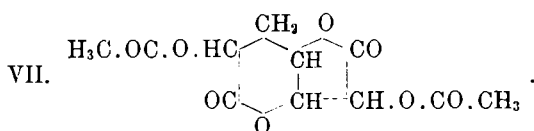


oder β, γ -Dioxy-pentamethylenoxyd- α, α' -dicarbonsäure (»Hexahydro-mekonsäure«, V.). Das ist aber nicht der Fall, vielmehr

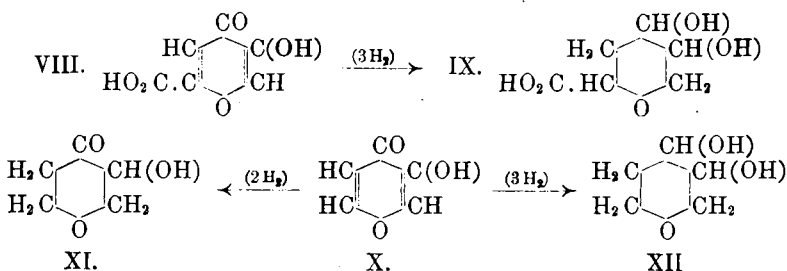
¹⁾ B. 48, 682 [1915].

wird sie dabei, wie ich gefunden habe, in der Hauptsache in eine zweibasische Säure, $C_7H_{12}O_8$, verwandelt, die nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten als Verbindung mit offener Kohlenstoffkette, als 1.2.3.5-Tetraoxy-pimelinsäure (VI.):

VI. $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$
angesprochen werden muß. Denn sie liefert in neutraler Lösung ein Silbersalz $C_7H_{10}O_8Ag_2$, und wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid + Schwefelsäure wie Mannozuckersäure¹⁾ zum Diacetyl-derivat $C_{11}H_{12}O_8$ eines gesättigten Dioxy-dilactons $C_7H_8O_6$, anhydriert, dem nur folgende Konstitutionsformel (VII.) zukommen kann:

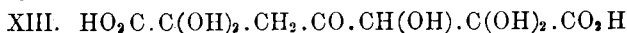


Dieser Übergang von Mekonsäure in Tetraoxy-pimelinsäure kann in zweifacher Weise gedeutet werden. Entweder ist der γ -Pyroneering, der zurzeit im Mekonsäure-Molekül angenommen wird, bei der Reduktion durch Hydrolyse geöffnet worden, oder er ist von vornherein nicht darin vorhanden gewesen. Um zwischen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, habe ich zunächst zwei Verbindungen, die der Mekonsäure nahe verwandt sind, aber sicher den γ -Pyroneering enthalten, Komensäure, $C_6H_4O_5$ (VIII.) und Pyro-mekonsäure, $C_5H_4O_5$ (X.) unter denselben Bedingungen wie Mekonsäure katalytisch reduziert. In beiden blieb der Pyroneering unversehrt. Sie wurden, wie nach den früheren Beobachtungen zu erwarten war, in β, γ -Dioxy-pentamethylenoxyd- α' -carbonsäure (»Hexahydro-komensäure«, IX.) und in ein Gemisch von wenig β -Keto- γ -oxy- und viel β, γ -Dioxy-pentamethylenoxyd (»Tetra-« und »Hexa-hydro-pyromekonsäure«, XI. bzw. XII.) übergeführt:



¹⁾ Kiliani, B. 22, 524 [1889].

Ich kann es unter diesen Umständen nicht für besonders wahrscheinlich halten, daß der Pyronring erst bei der Reduktion der Mekonsäure gesprengt wird, und möchte sie deshalb lieber ebenso wie Tetraoxy-pimelinsäure als aliphatische Verbindung, als Dihydrat der Oxy-aceton-dioxalsäure (XIII.):



formulieren. Versuche, um diese Auffassung weiter zu stützen, habe ich bereits in Angriff genommen; ich hoffe, in nicht allzuferner Zeit darüber berichten zu können.

Experimentelles.

I. Katalytische Reduktion der Mekonsäure.

Für die katalytische Reduktion der Mekonsäure hat sich nach öfterer Abänderung der Versuchsbedingungen schließlich folgende Arbeitsweise als vorteilhafteste erwiesen:

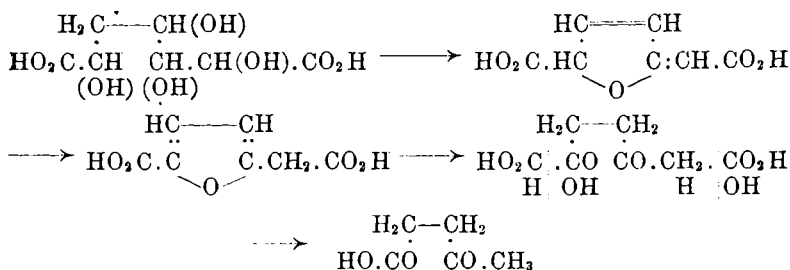
10 g Mekonsäure werden in 200 ccm 25-prozentigem Alkohol suspendiert und nach Zugabe von 8 ccm Gummi-arabicum- und 2 ccm PdCl_2 -Lösung mit Wasserstoff geschüttelt, so lange noch etwas davon aufgenommen wird. Dabei geht die Mekonsäure allmählich in Lösung; die Wasserstoffabsorption verläuft regelmäßig und ziemlich lebhaft und ist gewöhnlich nach 15–20 Stunden völlig beendet. Dann wird der Inhalt des Schüttelgefäßes bis zu beginnender Krystallisation auf dem Wasserbade eingengt und erkalten gelassen. Am nächsten Tage hat sich am Boden der Schale eine zusammenhängende Kruste von 1.2.3.5-Tetraoxy-pimelinsäure abgesetzt. Sie kann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Wasser leicht von mitgerissenem Palladium befreit werden und bildet in reinem Zustande weiße, rundliche Körnchen, die nach mehrtägigem Trocknen im evakuierten Exsiccator zwischen 210° und 215° unter lebhafter Zersetzung schmelzen; die Ausbeute daran beträgt 4–5 g.

0.1842 g Subst.: 0.2530 g CO_2 , 0.0928 g H_2O .

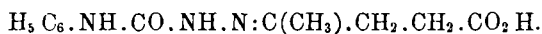
$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_8$. Ber. C 37.48, H 5.40.

Gef. » 37.46, » 5.64.

1.2.3.5-Tetraoxy-pimelinsäure reduziert weder Fehlingsche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung. Durch zweistündiges Kochen mit der zwanzigfachen Menge 2-n. Schwefelsäure wird sie nicht merklich verändert, dagegen durch rauchende Salzsäure bei längerer Einwirkung vollkommen zersetzt, und zwar, da dabei reichlich Lävulinsäure entsteht, vermutlich folgendermaßen:



Zur Durchführung des Versuches wurden je 2 g Substanz mit 10 ccm 10-n. Salzsäure im Einschmelzrohr erhitzt. Bei 100° wurde das Ausgangsmaterial nach 7 Stunden größtenteils unverändert zurückgewonnen, bei 125° noch etwa ein Drittel davon, bei 145° war es nach dieser Zeit völlig verschwunden. Im Rohr herrschte ziemlich starker Druck. Es enthielt eine dunkelbraune Flüssigkeit, die mit Natriumcarbonat neutralisiert, von kohligen Zersetzungsprodukten abfiltriert und mit einer wäßrigen Lösung von 2 g Phenyl-carbaminsäure-hydrazid-Chlorhydrat nebst der erforderlichen Menge Natriumacetat versetzt wurde. Sie trübte sich sofort und schied bald braune Krystallflocken ab, die nach einigen Stunden abfiltriert und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. So ergaben sie schließlich derbe, weiße Nadeln, die bei 185—186° unter Zersetzung schmolzen und sich glatt in Ammoniakwasser lösten. Ihre analytische Untersuchung führte auf die Bruttoformel $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ des Lävulinsäure-phenylcarbaminsäure-hydrazons:



Ein aus Lävulinsäure gewonnenes Kontrollpräparat davon stimmte in der Tat in seinen Eigenschaften völlig damit überein.

0.1732 g Sbst.: 0.3674 g CO_2 , 0.0972 g H_2O . — 0.1540 g Sbst.: 23.0 ccm N (16°, 747 mm). — 0.1323 g Sbst. (aus Lävulinsäure): 0.2789 g CO_2 , 0.0740 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ Ber. C 57.78, H 6.06, N 16.90.
Gef. » 57.85, 57.50, » 6.28, 6.25, » 17.06.

1.2.3.5-Tetraoxy-pimelinsäures Silber fällt in weißen, feinen Flocken aus, wenn man eine mit Ammoniak neutralisierte wäßrige Lösung der Säure mit Silbernitratlösung versetzt. Es färbt sich am Licht langsam bräunlich und ist auch in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich.

0.3293 g Sbst.: 0.1613 g Ag. — 0.2392 g Sbst.: 0.1172 g Ag.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Ag}_2$. Ber. Ag 49.29. Gef. Ag 48.98, 49.00.

Diacetyl-tetraoxy-pimelinsäure-dilacton, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_8$ (VII.).

2 g gut getrocknete Tetraoxy-pimelinsäure wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen Schwefelsäure etwa 20 Min. am Steig-

rohr gekocht. Dabei bildete sich eine klare, bräunliche Lösung, die beim Erkalten zu einem dünnen Brei farbloser Kryställchen erstarrte. Abgesaugt und mit wenig kaltem Äther ausgewaschen, wogen sie 1.8 g. Sie lösten sich in Alkohol spielend leicht schon in der Kälte, in Wasser und Aceton erst beim Erwärmen, schwer in Äther. Aus Aceton-Äther-Mischung 1:1 krystallisierten sie in tafelförmig ausgebildeten kleinen Prismen vom Schmp. 169—170°.

0.1504 g Subst.: 0.2672 g CO₂, 0.0652 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₈. Ber. C 48.51, H 4.45.

Gef. » 48.45, » 4.85.

Die wäßrige Lösung der Verbindung rötet blaues Lackmuspapier, entfärbt aber sodaalkalische Permanganatlösung erst bei längerem Aufbewahren der Probe.

Die Mutterlauge der rohen Tetraoxy-pimelinsäure hinterläßt beim Verdampfen einen zähflüssigen, braunen, nicht unzersetzt destillierbaren Sirup, der auch bei monatelangem Verweilen im Exsiccator nicht erstarrt, sondern nur noch etwas Tetraoxy-pimelinsäure abscheidet. Beim Verrühren mit Wasser (15 ccm auf den Rückstand aus 10 g Mekonsäure) bleibt diese ungelöst zurück. Das Filtrat davon reduziert beim Erwärmen Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung kräftig und gibt mit Semicarbazid (3 g Chlorhydrat und 3 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser) nach einiger Zeit eine zusammenhängende Kruste gelblicher Krystallkörner, die sich durch häufiges Umkrystallisieren aus heißem Wasser völlig entfärben lassen und dann bei etwa 220° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. Die Ausbeute daran beträgt kaum 0.5 g, ihre Zusammensetzung deutet auf das Disemicarbazon einer aliphatischen Oxy-diketonsäure, C₆H₈O₈ (vermutlich 1-Oxy-3.4-diketo-capronsäure, HO₂C.CH(OH).CH₂.CO.CO.CH₃):

0.1396 g Subst.: 0.1800 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.1486 g Subst.: 40.7 ccm N (20°, 743 mm).

C₈H₁₄O₈N₆. Ber. C 34.99, H 5.14, N 30.71.

Gef. » 35.16, » 5.42, » 30.57.

Irgend eine andere charakterisierbare Substanz habe ich aus dem Filtrat davon trotz vielfacher Versuche bisher nicht isolieren können.

II. Katalytische Reduktion der Komensäure:

Das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche gewann ich durch 3-stündiges Kochen von 25 g Mekonsäure mit 250 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.13 und einmaliges Umkrystallisieren der

rohen Komensäure aus 550 ccm siedenden Wassers. Ausbeute an reiner Säure etwa 80 % der Theorie; sie schmolz unter lebhafter Zersetzung bei 284° und wurde zu aller Sicherheit analysiert:

0.2006 g Sbst.: 0.3378 g CO₂, 0.0494 g H₂O.

C₆H₄O₅. Ber. C 46.14, H 2.59.

Gef. » 45.93, » 2.76.

10 g davon wurden möglichst feingepulvert unter denselben äußeren Bedingungen wie Mekonsäure katalytisch reduziert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte schnell und gleichmäßig und erforderte etwa anderthalb Tage zu ihrer Vollendung, während deren das Ausgangsmaterial nach und nach vollkommen in Lösung ging. Beim Verdampfen hinterließ letztere einen in Palladium-freiem Zustande schwach gelb gefärbten Sirup, der beim Aufbewahren langsam zu einer öldurchtränkten harten Krystallmasse erstarrte. Das Öl wurde durch Anrühren mit etwas Wasser und scharfes Absaugen so gut wie möglich entfernt und die zurückbleibende rohe Hydro-komensäure (IX.) durch wiederholtes Umkrystallisieren aus wenig Wasser weiter gereinigt. Sie bildete schließlich harte, farblose Nadeln vom Schmp. 172°.

0.1487 g Sbst.: 0.2430 g CO₂, 0.0864 g H₂O.

C₆H₁₀O₅. Ber. C 44.42, H 6.22.

Gef. » 44.57, » 6.50.

Ein Versuch, Hexahydro-komensäure (0.8 g) ähnlich wie Tetraoxy-pimelinsäure durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Lävulinsäure zu verwandeln, blieb ohne greifbares Ergebnis.

Weiter wurden 1.5 g reine Hydro-komensäure der Destillation unter vermindertem Druck (18 mm) unterworfen. Dabei entwich zunächst Wasserdampf, dann ging eine zähe, farblose Flüssigkeit über, die auch beim Impfen mit einem Hydro-komensäure-Kryställchen keine Neigung zu krystallisieren zeigte. Durch Lösen in trockenem Chloroform ließ sie sich von einer Kleinigkeit unveränderten Ausgangsmaterials befreien. Sie kochte nunmehr unter 18 mm fast ganz bei 205° und gab bei der Analyse auf die Formel C₆H₈O₄ stimmende Zahlen:

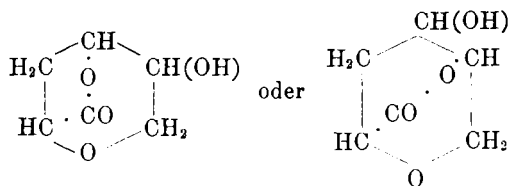
0.1590 g Sbst.: 0.2908 g CO₂, 0.0800 g H₂O.

C₆H₈O₄. Ber. C 49.98, H 5.60.

Gef. » 49.88, » 5.63.

In Wasser löste sie sich leicht. Die Lösung reagierte nur sehr schwach sauer. Sodaalkalische Permanganatlösung wurde dadurch ebensowenig entfärbt, wie eine verdünnte Lösung von Brom in Chloroform durch die Chloroformlösung der neuen Substanz. Sie ist also

keine ungesättigte Säure, sondern ein gesättigtes Lacton von der Konstitution:



vielleicht auch ein Gemisch der beiden Isomeren.

III. Katalytische Reduktion der Pyro-mekonsäure.

Zur Darstellung der Pyro-mekonsäure¹⁾ wurde entwässerte Mekonsäure in Portionen von 25 g, mit der gleichen Menge Kupferpulver innig vermischt, in Glaskölbchen mit weitem Ablaufrohr, angeschmolzener Vorlage und darangesetztem weiten Steigrohr trocken destilliert. Ausbeute aus 100 g krystallisierter Mekonsäure etwa 20 g = 45 % der Theorie vom Schmp. 220–222°.

5 g davon wurden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 3 ccm Gummi- und 1 ccm PdCl₂-Lösung versetzt und durch Schütteln in einer Wasserstoff-Atmosphäre reduziert.

Als die Wasserstoff-Aufnahme aufgehört hatte, wurde eine Probe der Flüssigkeit in einem Fraktionierkölbchen zum Sieden erhitzt. Da dabei nur reines Wasser überdestillierte, wurde die Gesamtmenge auf dem Wasserbad so weit wie möglich eingedampft. Dabei hinterblieb ein zähflüssiger, durch Palladium dunkelgefärbter Rückstand, der sich nur wenig in Äther, dagegen leicht in Chloroform löste. Er wurde mit letzterem aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet; danach destillierte er unter 25 mm um 160° als farblose, viscose Flüssigkeit, die nicht krystallisieren wollte. Bei der Analyse lieferte sie Werte, die auf ein Gemisch von viel Hexa- mit wenig Tetrahydro-pyromekonsäure (XII. und XI.) hindeuteten.

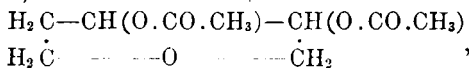
0.2420 g Subst.: 0.4560 g CO₂, 0.1778 g H₂O.

C₅H₈O₃. Ber. C 51.72, H 6.79.

C₅H₁₀O₃. » » 50.81, » 8.53.

Gef. » 51.39, » 8.22.

Eine unmittelbare Trennung beider Verbindungen erwies sich bei der geringen Substanzmenge, über die ich verfügte, als undurchführbar. Es gelang aber, die Hexahydroverbindung als Diacetylderivat,



¹⁾ Siehe dazu auch Ost, J. pr. [2] 19, 177 [1879].

in reinem Zustande abzuscheiden und die Gegenwart der Tetrahydroverbindung im Rohprodukt mit Hilfe von Phenyl-carbaminsäure-hydrazid nachzuweisen.

Diacetyl- β , γ -dioxy-pentamethylenoxyd: 6 g rohe Hydro-pyromekonsäure, wie sie beim Abdestillieren des Chloroforms zurückbleibt, wurden 3 Stunden mit 24 g Essigsäureanhydrid gekocht und nach dem Abtreiben des Überschusses und der entstandenen Essigsäure bei 18 mm fraktioniert. Das Reaktionsprodukt ging zuerst von 135—200° über. Durch wiederholte Destillation ließ sich aber daraus eine anscheinend einheitliche Substanz von der Zusammensetzung der gesuchten Diacetylverbindung isolieren, eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, die unter 18 mm von 138—140° kochte und nicht mehr mit Phenylcarbaminsäure-hydrazid reagierte.

0.2026 g Subst.: 0.3960 g CO₂, 0.1284 g H₂O.

C₉H₁₄O₅. Ber. C 53.43, H 6.98.

Gef. » 53.31, » 7.09.

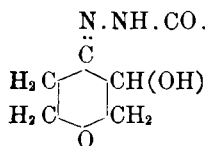
Zum Nachweis der Tetrahydro-pyromekonsäure erwärmte ich 1.2 g einmal überdestillierter hydrierter Pyromekonsäure in 24 ccm Wasser mit 2 g Phenyl-carbaminsäure-hydrazid-Chlorhydrat auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit begannen reichlich hellgelbe Flocken auszufallen, die nach einer Stunde abgesaugt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert wurden. Sie setzten sich daraus als gelbliches Pulver ab, das sich bei 215—216° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung zersetzte.

0.1410 g Subst.: 0.3090 g CO₂, 0.0722 g H₂O. — 0.1566 g Subst.: 30.6 ccm N (18°, 748 mm).

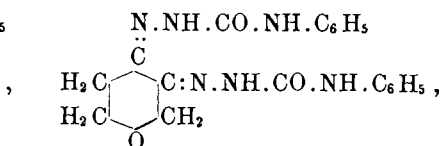
C₁₉H₂₀O₃N₆. Ber. C 59.94, H 5.30, N 22.14.

Gef. » 59.77, » 5.72, » 22.17.

Es lag also nicht das Phenyl-carbaminsäure-hydrazon der Tetrahydro-pyromekonsäure (XIV.), sondern das Bis-phenylcarbaminsäure-hydrazon des zugehörigen Diketons (XV.) vor, das aber



XIV.



XV.

wohl erst durch nachträgliche Oxydation aus der Tetrahydroverbindung entstanden war. Denn als bei einem neuen Versuch die mit Phenyl-carbaminsäure-hydrazid-Chlorhydrat und Natriumacetat versetzte

Hydro-pyromekonsäure-Lösung zur Hälfte im geschlossenen Gefäß beiseite gestellt, zur Hälfte in einer offenen Schale auf dem Wasserbade digeriert wurde, war erstere auch nach mehreren Tagen noch kaum getrübt, während letztere schon nach kurzer Zeit reichlich hellgelbe Flocken von Dihydrazon abgeschieden hatte.

267. Emil Votoček: Zur Bestimmung von Phloroglucin und Resorcin mittels Furols.

(Eingegangen am 3. Oktober 1916.)

Unter dem Titel: »Über die quantitative Bestimmung von Phloroglucin und Resorcin mittels Furols« habe ich mit meinem ehemaligen Mitarbeiter Hrn. R. Potměšil vor einiger Zeit in diesen »Berichten« (49, 1185 [1916]) die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die gravimetrische Bestimmung der genannten Phenole veröffentlicht.

Kurz nachdem diese Abhandlung erschienen war, machte mich Hr. Prof. Dr. S. Zeisel brieflich darauf aufmerksam, daß schon in seiner in Gemeinschaft mit Hrn. B. Welbel in den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien (und in den Monatsheften für Chemie) im Jahre 1895 publizierten Arbeit Fällungen von Phloroglucin mit überschüssigem Furol in Gegenwart von 12-prozentiger Salzsäure enthalten sind. Der Umstand, daß in der eben genannten Abhandlung nirgends ausdrücklich von einer beabsichtigten Bestimmung des Phloroglucins gesprochen wird und die Herren Autoren seitdem (in den letzten 20 Jahren) über diesen Gegenstand keine Abhandlung veröffentlicht haben, hatte leider zufolge, daß wir jenen Teil der Welbel-Zeiselschen Kondensationsversuche vollständig übersehen haben und dadurch zu unserem Bedauern Anlaß zu einer Prioritätsreklamation seitens der Herren Autoren gaben.

Wir konstatieren daher loyal, daß schon in der Welbel-Zeiselschen Abhandlung die Grundlagen für die Bestimmung des Phloroglucins mittels Furols enthalten sind, und daß die Herren Autoren die Oxydierbarkeit der Kondensationsprodukte aus Phloroglucin und Furol durch Luftsauerstoff und die dadurch bedingte Notwendigkeit der Trocknung der Niederschläge in einer Wasserstoffatmosphäre vorzunehmen, als erste erkannten.

Auch die leichtere oder schwierigere Kondensierbarkeit verschiedener Phenole, darunter des Resorcins, mit Furol wird von den HHrn. Welbel und Zeisel wenigstens qualitativ schon erwähnt.