

71. A. Windaus und F. Klänhardt: Eine Methode zum Abbau der Säuren der Glutarsäure-Reihe.

[Aus dem Allgem. Chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1920.)

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf gewisse Cholesterin-Derivate (z. B. Dihydro-cholesterin) gelangt man durch Sprengung des Ringes I, eines Sechsringes, zu hydro-aromatischen Säuren der Adipinsäure-Reihe, die einem weiteren oxydativen Angriff einen großen Widerstand entgegensetzen. Um trotzdem einen übersichtlichen Abbau zu ermöglichen, hat sich bei diesen Dicarbonsäuren die thermische Zerlegung bewährt, die in überraschend glatter Weise zu mehrkernigen Cyclo-pentanon-Derivaten führt; diese Cyclo-pentanon-Derivate lassen sich durch Behandeln mit Salpetersäure in ziemlich guter Ausbeute in hydro-aromatische Säuren der Glutarsäure-Reihe verwandeln¹⁾. Diese Säuren der Glutarsäure-Reihe sind nicht nur sehr schwer oxydierbar, sondern auch einem glatten thermischen Abbau nicht mehr zugänglich; bis zu Temperaturen von etwa 300° sind sie bezw. ihre Anhydride beständig, über 300° scheinen sie in komplizierter Weise zu zerfallen, doch sind hierüber weitere Untersuchungen erwünscht.

Für den systematischen Fortschritt der Cholesterin-Arbeiten muß darum eine Methode aufgefunden werden, die einen übersichtlich verlaufenden Abbau der Säuren der Glutarsäure-Reihe ermöglicht. Auf der Suche nach einer solchen haben wir es für aussichtsvoll gehalten, die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Glutarsäuren zu studieren.

Über die Reaktion zwischen Jod und den Silbersalzen finden sich in der Literatur einige Angaben²⁾, die auf die große Analogie dieses Vorganges mit der Elektrolyse fettsaurer Alkalisalze hinweisen. Bei der Elektrolyse einer wäßrigen Lösung von essigsaurem Kalium finden an der Anode folgende Reaktionen³⁾ statt:

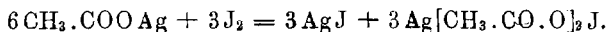
1. $2\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O} = \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_3 + 2\text{CO}_2$;
2. $2\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{COOCH}_3 + \text{CO}_2$;
3. $2\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{COOH} + \text{CO}_2 + \text{CH}_2$; $2\text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_4$;
4. $2\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\cdot\text{COOH} + \text{O}$.

¹⁾ S. hierzu Windaus und Dalmer, B. **52**, 162 [1919].

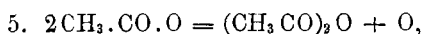
²⁾ Birnbaum, A. **152**, 111 [1869]; Birnbaum und Gaier, B. **13**, 1270 [1880]; Birnbaum und Reinherz, B. **15**, 456 [1882]; Simonini, M. **13**, 320 [1892]; **14**, 81 [1893]; Herzog und Leiser, M. **22**, 357 [1901]

³⁾ S. außerdem Hofer und Moest, A. **323**, 284 [1902] über die Bereitung von Methylalkohol durch Elektrolyse von essigsaurem Kalium bei Anwesenheit von Kaliumbicarbonat und anderen Salzen.

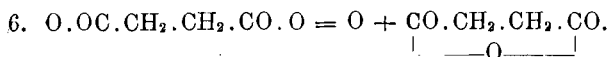
Bei der Einwirkung von Jod auf Silberacetat entsteht ein überraschend zusammengesetztes Komplexsalz, das sich durch seine Löslichkeit in Petroläther von dem gleichzeitig gebildeten Silberjodid abtrennen läßt:



Bei etwa 100° dissoziiert das Komplexsalz in AgJ und den Rest $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, bei dessen Zerfall man Essigsäure, Essigsäure-methylester, Kohlendioxyd und ungesättigte Kohlenwasserstoffe¹⁾ nachgewiesen hat, Produkte, die wohl hauptsächlich nach Gleichung 2 und 3 entstehen; an Stelle der Gleichung 4 kommt vermutlich die folgende in Betracht²⁾:

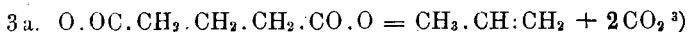
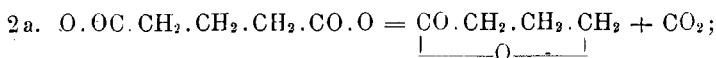
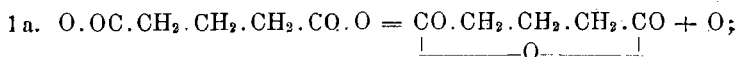


doch wird der Sauerstoff nicht als solcher frei, sondern wird zur Bildung von Silberjodat und Oxydationsprodukten des organischen Materials verwendet. Auch auf die Silbersalze anderer Fettsäuren ist die Reaktion übertragen worden, sie kann unter günstigen Bedingungen als Hauptprodukt die Ester liefern, deren Verseifung zu den Alkoholen der nächst niederen Reihe führt. Bei der Einwirkung von Jod auf bernsteinsaures und phthalsaures Silber soll der Zerfall fast ausschließlich nach 5. in Säureanhydrid und Sauerstoff erfolgen:



Dieser einseitige Reaktionsverlauf ist hier vermutlich bedingt durch die Leichtigkeit, mit der sich der heterocyclische Fünfring des Bernsteinsäure-anhydrids bildet und daher nicht ganz unerwartet.

Über die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Glutarsäuren finden sich in der Literatur keine Angaben. Aus Analogiegründen wird man etwa auf folgende Vorgänge schließen können:

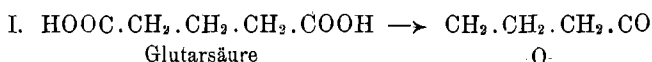


¹⁾ Simonini (loc. cit.) hat keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe beobachtet; diese bilden sich wohl nur bei sehr stürmischem Verlauf der Reaktion.

²⁾ S. hierzu auch die Ansichten Fichters, *Helv. chim. acta* **1**, 146, 297 [1918] nebst Fortsetzungen.

³⁾ Vanzetti erhielt durch Elektrolyse von glutarsaurem Kalium Propylen, *R. A. L* [5] **13**, II 112 [1904].

Die naheliegende Annahme, daß die Salze der Glutarsäuren ähnlich wie diejenigen der Bernsteinsäure nach 5a in Anhydrid und Sauerstoff zerlegt würden, ist durchaus nicht sicher, erstens weil der Sechsring des Glutarsäure-anhydrids sich nicht so leicht schließt wie der Fünfring des Bernsteinsäure-anhydrids und ferner, weil bei der Esterreaktion nach 2a sich nur in der Glutarsäure-Reihe das so begünstigte Ringsystem der γ -Lactone bilden kann. Gerade die Hoffnug, diese Esterreaktion würde bei den Glutarsäuren besonders glatt verlaufen und so den gesuchten Abbau durchzuführen gestatten, hat uns zu unseren Versuchen veranlaßt. Wir haben bisher vier Säuren der Glutarsäure-Reihe geprüft und haben dabei neben den Anhydriden tatsächlich in allen Fällen die erwarteten γ -Lactone erhalten und diese weiter zu den entsprechenden Bernsteinsäuren abgebaut:

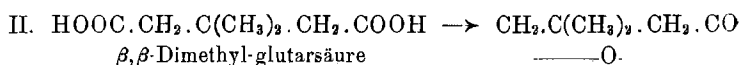


Glutarsäure

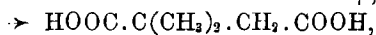
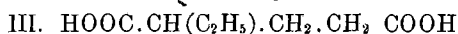
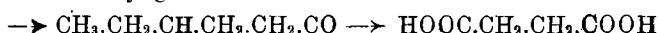
O

 γ -Butyrolacton

Bernsteinsäure

 β, β -Dimethyl-glutarsäure

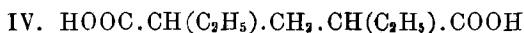
O

 β, β -Dimethyl- γ -butyrolacton α, α -Dimethyl-bernsteinsäure α -Äthyl-glutarsäure

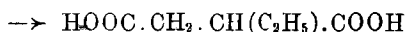
O

 γ -Caprolacton

Bernsteinsäure

 α, α' -Diäthyl-glutarsäure

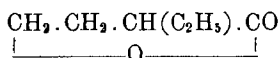
O

 α -Äthyl- γ -caprolacton α -Äthyl-bernsteinsäure.

Wir haben dabei festgestellt, daß die Ausbeute an Lacton außer von der Konstitution der verwendeten Glutarsäure abhängig ist von der Temperatur, bei der die Reaktion vor sich geht, und je nach den Versuchsbedingungen bis 40 % an reinem, destilliertem Lacton beträgt. Der erhebliche Rest des Silbersalzes reagiert wesentlich nach 5a unter Bildung von Glutarsäure-anhydriden, die in die Silbersalze der Glutarsäuren zurückverwandelt und aufs neue der Reaktion unter-

worfen werden. Durch mehrmalige Wiederholung der Operation wird so eine gute Ausbeute an Lacton erzielt.

Bei drei der untersuchten Glutarsäuren kann sich nur ein einziges Lacton bilden, aus der α -Äthyl-glutarsäure (III.) könnte dagegen außer dem γ -Caprolacton auch das α -Äthyl- γ -butyrolacton



hervorgehen. Bei der Untersuchung ergab sich indessen, daß das Reaktionsprodukt ausschließlich oder fast ausschließlich aus dem γ -Caprolacton bestand. Es folgt daraus, daß in dem Radikal $\text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ das CO_2 sich sehr viel leichter von dem tertiären als von dem sekundären Kohlenstoffatom ablöst. Eine systematische Verfolgung dieser Beobachtung an in α - und in α' -verschieden substituierten Glutarsäuren würde es ermöglichen, den Grad der Haftfestigkeit der beiden CO_2 -Gruppen mit einander zu vergleichen und daraus einen Schluß zu ziehen über die Affinitätsbeanspruchung der α -Kohlenstoffatome durch verschiedene Radikale¹⁾. Wegen ihrer Kostspieligkeit haben wir solche Versuche zurückgestellt.

Es liegt nahe, auf die hier behandelte Reaktion ein Verfahren zur Unterscheidung der Säuren der Bernsteinsäure- und der Glutarsäure-Reihe zu gründen. Wie wir im Anschluß an frühere Versuche²⁾ festgestellt haben, zerfällt auch der Rest der Methylbernsteinsäure fast ausschließlich in Anhydrid und Sauerstoff und liefert kein destillierbares Lacton. Bei allen untersuchten Säuren der Glutarsäure-Reihe mit offener Kette haben wir dagegen reichlich Lactonbildung beobachtet. Zur Ermittlung der Stellung der Carboxylgruppen in aliphatischen Dicarbonsäuren wird man also etwa folgendermaßen verfahren: Man dampft die zu untersuchende Dicarbonsäure mit Essigsäure-anhydrid ein und erhitzt im Ölbad auf etwa 260—280°; ein glatter Übergang in ein Keton weist auf eine Pimelin- oder Adipinsäure hin, ein glatter Übergang in ein bei dieser Temperatur beständiges Anhydrid auf eine Glutar- oder Bernsteinsäure. In diesem Falle erhitzt man das Silbersalz mit Jod und schließt aus dem Auftreten von Lacton auf das Vorhandensein einer Glutarsäure.

Bei der experimentellen Durchführung unserer Versuche sind wir in der folgenden Weise verfahren: Die vorsichtig getrockneten Silbersalze der Glutarsäuren wurden mit der äquivalenten Menge Jod fein verrieben, mit Sand vermisch und in einem langbalsigen Kolben langsam im Luftbad erhitzt. Der Eintritt der Reaktion gab sich durch eine plötzliche Temperatur-

¹⁾ S. hierzu Meerwein, A. **396**, 201 [1913].

²⁾ Birnbaum, loc. cit.

steigerung und durch Entwicklung von Joddämpfen zu erkennen; je nach der Menge des zugesetzten Sandes war die Heftigkeit der Umsetzung sehr verschieden; ohne Sand war sie schon bei 80° (Temperatur des Luftbades) sehr lebhaft, mit viel Sand verlief sie ganz allmählich und wurde durch 1-stündiges Erhitzen auf 150° beendet. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmasse mit Äther erschöpfend extrahiert und die ätherische Lösung mit einer konz. Kaliumcarbonat-Lösung gründlich in der Kälte durchgeschüttelt; zur Entfernung von etwas überschüssigem Jod wurde noch eine kleine Menge schwefligsaures Natrium hinzugefügt¹⁾. Bei dieser Behandlung wurde das vorhandene Säureanhydrid verseift und ging als glutarsaures Salz in die wäßrige Lösung, während das gebildete Lacton unangegriffen im Äther zurückblieb. Nach dem Trocknen wurde der Äther verdampft und das Lacton durch Destillation gereinigt. Aus der alkalischen Lösung wurde die angewandte Glutarsäure wiedergewonnen und einer zweiten Umsetzung unterzogen.

I. Glutarsäure \rightarrow γ -Butyrolacton. — Das nach dem eben beschriebenen Verfahren in einer Ausbeute von 30 % gewonnene Lacton siedete scharf bei 202–203°.

0.2037 g Subst.: 0.4143 g CO₂, 0.1325 g H₂O.

C₄H₆O₂. Ber. C 55.79, H 7.03.

Gef. » 55.48, 7.29.

Nach Siedepunkt und Analyse handelt es sich um γ -Butyrolacton. Die Oxydation lieferte die erwartete Bernsteinsäure. 0.4 g Lacton wurden mit 2 g Kaliumpyrochromat und 40 ccm 10-proz. Schwefelsäure 5 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt; nach dieser Zeit wurde etwas Schwefeldioxyd hinzugefügt und dann 7-mal mit viel Äther extrahiert; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der, aus Äther umkrystallisiert, bei 183° schmolz und als Bernsteinsäure identifiziert wurde.

II. β,β -Dimethyl-glutarsäure \rightarrow β,β -Dimethyl- γ -butyrolacton. — Die β,β -Dimethyl-glutarsäure wurde nach den Angaben von Komppa²⁾ durch Oxydation des Dimethyl-[dihydro-resorcins] mit Natriumhypobromit bereitet, das Silbersalz wurde mit der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Sand und mit einem kleinen Überschuß von Jod vermischt und in der üblichen Weise verarbeitet. Aus der alkalischen Lösung wurden etwa 35 % der angewandten Dimethyl-glutarsäure (10.4 g aus 30 g) zurückgewonnen; der Rückstand der ätherischen Lösung wurde destilliert und gab, außer wenigen Tropfen eines Vorlaufs, ein Produkt, das innerhalb weniger Grade überging. Durch erneute Destillation wurde in einer Ausbeute von 40 % ein Material erhalten, das bei 207–208° siedete und beim Abkühlen zu einer kry-

¹⁾ Die Abscheidung des Jods als Mercurijodid durch Schütteln der Lösung mit Quecksilber ist nicht empfehlenswert.

²⁾ B. 32, 1422 [1899]; s. auch Vorländer, A. 294, 314 [1897].

stallinischen Masse vom Schmp. 55—57° erstarrte. Das so gewonnene β,β -Dimethyl- γ -butyrolacton ist in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig.

0.2604 g Sbst.: 0.5993 g CO_2 , 0.2074 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 63.12, H 8.83.

Gef. » 62.79, » 8.71.

Das reine β,β -Dimethyl- γ -butyrolacton ist noch unbekannt; durch Reduktion des $[\alpha,\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure]-anhydrids hat Blaise¹⁾ vor längerer Zeit ein untrennbares Gemisch von α,α - und β,β -Dimethylbutyrolacton erhalten.

Oxydation: 0.5 g Lacton wurden mit 2 g Kaliumpyrochromat und 40 ccm 10-proz. Schwefelsäure etwa 40 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zerstörung der überschüssigen Chromsäure mittels Bisulfits wurde das organische Material mit Essigester ausgeschüttelt und nach dem Abdampfen des Essigesters aus Benzol umkrystallisiert; hierbei wurden Prismen gewonnen, die bei 140° schmolzen und als α,α -Dimethyl-bernsteinsäure erkannt wurden.

III. α -Äthyl-glutarsäure \rightarrow γ -Caprolacton. — Die α -Äthyl-glutarsäure wurde nach Auwers und Titherley²⁾ aus [Äthylmalonsäure]-diäthylester und [β -Jod-propionsäure]-äthylester³⁾ dargestellt; das Silbersalz wurde wie üblich verarbeitet, das gebildete Lacton ging zwischen 210° und 220° über. Wie oben auseinandergesetzt, kann aus der α -Äthyl-glutarsäure sowohl das Lacton der γ Oxy-capronsäure als auch dasjenige der α -Äthyl- γ -oxy-buttersäure entstehen. Zur Unterscheidung der beiden Säuren eignen sich die Bariumsalze, dasjenige der α -Äthyl- γ -oxy-buttersäure ist in absol. Alkohol sehr schwer löslich und krystallisiert gut, dasjenige der γ -Oxy-capronsäure ist in absol. Alkohol leicht löslich und krystallisiert nicht⁴⁾. Wir haben darum unser Lacton in das Bariumsalz verwandelt und gefunden, daß dieses leicht und vollständig in absol. Alkohol löslich war; augenscheinlich enthielt unser Material kein α -Äthyl- γ -butyrolacton. Das aus dem Bariumsalz zurückgewonnene Lacton siedete bei 215—216°.

0.1531 g Sbst.: 0.3528 g CO_2 , 0.1220 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 63.12, H 8.83.

Gef. » 62.89, » 8.92.

¹⁾ s. G. Blanc, C. 1905, II 756.

²⁾ A. 292, 213 [1896].

³⁾ Der Firma E. Merck, Darmstadt, danken wir vielmals für die kostenlose Überlassung der β -Jod-propionsäure.

⁴⁾ Fittig, A. 226, 337 [1884]; Kiliani und Sanda, B. 26, 1654 [1893].

Auch durch die in der mehrfach beschriebenen Weise vorgenommene *Oxydation* ließ sich der Nachweis führen, daß das aus der α -Äthyl-glutarsäure bereitete Lacton aus γ -Caprolacton bestand. γ -Caprolacton würde nämlich hierbei Bernsteinsäure, α -Äthyl- γ butyrolacton dagegen Äthyl-bernsteinsäure liefern. Aus dem Oxydationsprodukt unseres Lactons konnte nun nur Bernsteinsäure isoliert werden.

IV. α, α' -Diäthyl glutarsäure \rightarrow α -Äthyl- γ -caprolacton. — Dieser Versuch ist nur mit sehr kleinen Mengen durchgeführt worden, da wir bei der Darstellung¹⁾ der α, α' -Diäthyl-glutarsäure unerwarteten Schwierigkeiten begegnet sind. Das Silbersalz der α, α' -Diäthyl-glutarsäure gab bei der Aufarbeitung ein Lacton, das fast vollständig zwischen 231–233° siedete und bei der *Oxydation* mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine Säure vom Schmp. 97° lieferte, die als Äthyl-bernsteinsäure identifiziert wurde.

6.711 mg Subst.: 12.093 mg CO₂, 3.966 mg H₂O.

C₆H₁₀O₄. Ber. C 49.31, H 6.85.

Gef. » 49.23, » 6.62.

72. V. Kohlschütter und A. Frumkin: Über Zersetzung von Kohlenwasserstoffen durch Kanalstrahlen²⁾.

(Eingegangen am 29. Dezember 1920.)

In zwei früheren Arbeiten³⁾ hat der eine von uns die Auffassung begründet, daß der schwarze Kohlenstoff in graphitischer Form auftritt, wenn er sich aus molekularer Zerteilung durch Vorgänge abscheidet, die an einen vorwiegend flächenhaft ausgestalteten Reaktionsort gebunden sind, und wenn seine Bildung möglichst wenig durch ein Dispersionsmittel beeinflußt oder durch Adsorptionswirkungen gestört wird, daß er dagegen bei Raumreaktionen und unter dem Einfluß jener Störungen »amorph« entsteht.

Diese Anschauung schließt die Annahme ein, daß zwischen beiden Formen kein chemischer Unterschied besteht, und eine ganz andere Betrachtungsweise führt somit zu dem gleichen Ergebnis, das Debye und Scherrer aus dem Röntgen-Befunde gewonnen haben. Im Sinne des Strukturbildes, das sich nach letzterem für den Graphit ergibt, bedeutet die örtliche Bindung der Bildungsreaktion eine Begünstigung der Verkettung von C-Molekülen in Sechsringebenen

¹⁾ Auwers und Singhof, A. 292, 205 [1896].

²⁾ Die hier mitgeteilten Versuche wurden bereits im Sommer 1914 ausgeführt.

³⁾ Z. a. Ch. 105, 35, 121 [1918].