

520. H. v. Pechmann und K. Jenisch: Reduction der
Acetondicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften
zu München.]

(Eingegangen am 28. October.)

Die Reduction der Acetondicarbonsäure ist in doppelter Hinsicht von Interesse; einerseits wird sie zu der noch unbekanntem β -Oxyglutarsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, anderseits durch weitere Reduction zu der Glutarsäure und damit möglicherweise zu einer bequemen Darstellungsmethode dieser noch immer schwer zugänglichen Verbindung führen.

Die Gewinnung der genannten Verbindungen bietet keine Schwierigkeiten. Die Acetondicarbonsäure liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgalam die gesuchte β -Oxysäure und diese geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in Glutarsäure über. Die Darstellung der letzteren nach diesem Verfahren ist aber immerhin noch recht umständlich.

Da in die Acetoncarbonsäure mit Leichtigkeit beliebige Alkyle eingeführt werden können, so steht auch der Darstellung der Homologen der Glutarsäure nichts im Wege.

β -Oxyglutarsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Diese Säure ist bis jetzt nur in Form ihres Methylderivates, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOCH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, bekannt, welches von Rjabinin¹⁾ erhalten worden ist. Eine von Simpson²⁾ als Oxypropyroweinsäure beschriebene Verbindung, welche nach ihrer Darstellung aus α -Dichlorhydrin und Cyankalium mit unserer Säure identisch sein sollte, ist davon verschieden, und muss daher, wenn sie überhaupt ein chemisches Individuum ist, eine andere Zusammensetzung haben. In Anbetracht der Darstellungsweise der Simpson'schen Verbindung — das Verseifungsproduct des Cyanhydrins mit alkoholischem Kali wird mit Salpetersäure eingedampft, wobei »viel von der theerigen Substanz, die in grosser Menge anwesend ist,« zerstört wird — sowie der geringen Uebereinstimmung der analytischen Zahlen mit der Theorie kann dies nicht überraschen. Als Schmelzpunkt der Säure giebt Simpson 133°, den Schmelzpunkt der Glutaconsäure (!) an.

100 g rohe, ca. 75 procentige Acetondicarbonsäure in 1200 ccm Wasser wurden mit 180 g Soda neutralisirt und in die Lösung unter Umrühren, Einleitung von Kohlensäure und Kühlung mit Eiswasser allmählich 4 procentiges Natriumamalgalam eingetragen, bis eine Probe

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 23, 273.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 133, 76.

der Lösung nach dem Ansäuern und Extrahiren mit Aether keine Eisenchloridreaction mehr gab. Zu der Reduction, welche 2 Tage in Anspruch nahm, wurden 900—1000 g Natriumamalgam, d. i. das Anderthalbfache der theoretischen Menge verbraucht. Die Salzlösung wurde mit Salzsäure übersättigt, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedunstet und der Rückstand mit heissem Alkohol erschöpft. Wir gewannen einen braunen Syrup (80 g), welcher manchmal, nicht immer erstarrte. Zur Gewinnung der Säure haben wir das schwer lösliche, charakteristische Kupfersalz dargestellt, indem wir das Rohproduct in viel Wasser so lange mit Kupferacetatlösung erhitzen, als der blaue, krystallinische Niederschlag sich noch vermehrte, was oft 1—2 Tage in Anspruch nimmt. Wird das Salz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft, so hinterbleibt ein farbloser Syrup, der allmählich strahlig-krystallinisch erstarrt. Ausbeute 50 g.

In dem Filtrat vom Kupfersalz befindet sich noch eine syrupförmige Säure, welche wir nicht untersucht haben. Möglicherweise enthält sie ein lactidartiges Anhydrid der Oxysäure, weil sie bei längerem Erhitzen mit Kupferacetat auf's Neue Kupfersalz liefert.

Die β -Oxyglutarsäure scheidet sich aus ihrer wässerigen Lösung langsam in Form sternförmig gruppirter Nadeln ab. Schmelzpunkt 95° .

Ber. für $C_5H_5O_5$		Gefunden	
C	40.5	40.2	40.5 pCt.
H	5.4	5.4	5.5 »

Leichtlöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Charakteristisch sind das unten beschriebene Kupfersalz und das Phenylhydrazid. Für sich in luftverdünntem Raum erhitzt, spaltet die Säure Wasser ab und liefert Glutaconsäure, die abdestillirt, 3 g Oxysäure gaben so 2.3 g der letzteren. Beim Kochen mit 60 procentiger Schwefelsäure findet dieselbe Zersetzung statt. Als wir versuchten, einen Ester der Säure nach der Methode von Anschütz darzustellen, erhielten wir ebenfalls Glutaconsäure; ebenso bei der Einwirkung von Acetylchlorid.

Salze. Die mit Soda neutralisirte, verdünnte Lösung der Säure wird durch Silber-, Blei-, Quecksilber-, Kupfersalze gefällt, nicht aber durch Calcium-, Baryum-, Zink-, Cadmiumsalzlösungen.

β -Oxyglutarsaures Kupfer, $CH.OH(CH_2.COO)_2Cu$. Blauer, feinkrystallinischer Niederschlag, aus kleinen Warzen bestehend.

Berechnet für $C_5H_6CuO_5$		Gefunden	
Cu	30.0	30.0	30.1 pCt.

Phenylhydrazid. Das Doppelhydrazid der β -Oxyglutarsäure kann zur Erkennung derselben benutzt werden. Die Oxysäure

wird mit der dreifachen Menge Phenylhydrazin im Oelbad auf 120° erhitzt, bis die Schmelze nach kurzer Zeit zu einem festen Kuchen erstarrt. Mit Alkohol zerrieben und ausgewaschen krystallisirt er aus Eiessig in büschelförmigen, aus feinen Nadeln bestehenden Aggregaten. Schmelzpunkt 234—235°.

Ber. für $C_5H_6O_3(N_2H_2C_6H_5)_2$		Gefunden	
C	62.2	62.0	pCt.
H	6.1	6.3	»
N	17.1	17.0	»

Glutarsäure.

β -Oxyglutarsäure wird mit der 8fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr 4 Stunden auf 180° erhitzt, das Reactionsproduct nach Zusatz von Wasser auf dem Wasserbad eingedampft, mit schwefliger Säure entfärbt und mit Aether erschöpft. Die Säure krystallisirt am besten aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin. Ausbeute 90 pCt. der Theorie.

Ber. für $C_5H_8O_4$		Gefunden	
C	45.5	45.2	45.2 pCt.
H	6.1	5.9	6.2 »

Die so dargestellte Säure besitzt alle Eigenschaften der Glutarsäure. Schmelzpunkt 98°. Charakteristisches Zinksalz.

530. H. v. Pechmann und K. Jenisch:

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetondicarbonensäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. October.)

Durch Vereinigung von Phenylhydrazin mit Acetondicarbonsäureäther entsteht Methylphenylpyrazoloncarbonsäureäther¹⁾. Das Verhalten der Säure selbst gegen dieses Reagens ist noch nicht näher untersucht worden. Dies wurde jetzt nachgeholt. Dabei hat sich herausgestellt, dass verschiedene Producte entstehen je nachdem die Reaction in saurer oder neutraler Lösung stattfindet.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 261, 170.