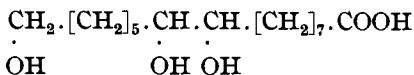


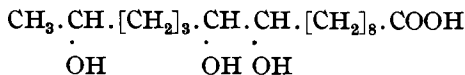
### 331. H. Raudnitz, H. Schindler und F. Petrů: Zur Konstitution der Aleuritinsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutsch. Universität, Prag.]  
(Eingegangen am 22. Juli 1935.)

Wie die Untersuchungen von C. Harries und W. Nagel<sup>1)</sup>, sowie von W. Nagel<sup>2)</sup> gezeigt haben, kommt der Aleuritinsäure, die einen wesentlichen Bestandteil des Stocklacks bildet, die Formel einer Trioxy-palmitinsäure zu; dies konnte einerseits durch ihre Überführung in Palmitinsäure, andererseits durch Darstellung eines Triacetates bewiesen werden. Da W. Nagel<sup>3)</sup> beim oxydativen Abbau der Aleuritinsäure mittels Kaliumpermanganats Azelainsäure, HOOC.[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>.COOH, und Heptanol-(7)-carbonsäure-(1), HO.CH<sub>2</sub>. [CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>.COOH, fassen und letztere zu Pimelinsäure, HOOC.[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>.COOH, oxydieren konnte, erteilte er der Aleuritinsäure nachstehende Konstitution:



Demgegenüber gibt es eine ältere Untersuchung von H. Endemann<sup>4)</sup>, der aus Schellack eine Trioxy-palmitinsäure gewann, die jedoch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung glatt in Sebacinsäure, HOOC.[CH<sub>2</sub>]<sub>8</sub>.COOH, und  $\delta$ -Oxy-capronsäure, CH<sub>3</sub>.CH(OH).[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.COOH, zerfiel. Auf Grund dieser Beobachtung erteilte Endemann seiner Säure folgende Konstitution:



Da von Criegee<sup>5)</sup> im Bleitetraacetat ein auf 1.2-Glykole spezifisch wirkendes Oxydationsmittel erkannt wurde, übertrugen wir in der vorliegenden Arbeit diese Oxydationsmethode auf die Aleuritinsäure. Unter Zugrundelegung der Nagelschen Formel wären bei der Spaltung der Aleuritinsäure Azelinaldehydsäure, OHC.[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>.COOH, und  $\zeta$ -Oxy-önantaldehyd, CH<sub>2</sub>(OH).[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>.CHO, zu erwarten, während im Falle der Richtigkeit der Endemannschen Formel Sebacinaldehydsäure, OHC.[CH<sub>2</sub>]<sub>8</sub>.COOH, und  $\delta$ -Oxy-capronaldehyd, CH<sub>3</sub>.CH(OH).[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.CHO, als Spaltstücke auftreten müßten.

Als wir die aus Schellack durch alkalische Hydrolyse dargestellte Aleuritinsäure vom Schmp. 102<sup>0</sup> der oxydativen Aufspaltung mit Bleitetraacetat in Eisessig unterwarfen, konnte tatsächlich aus dem sauren Anteil des Reaktionsproduktes die Azelinaldehydsäure durch ihr gut krystallisierendes, bei 163<sup>0</sup> schmelzendes Semicarbazon<sup>6)</sup> isoliert werden. Hingegen gelang es uns nicht, aus dem neutralen Anteil, dessen aldehydische Natur durch Farbenreaktionen festgestellt werden konnte, das andere Spaltstück in Form einer krystallisierten Verbindung zu charakterisieren. Immerhin konnte auf Grund der Isolierung der Azelinaldehydsäure die Lage der vicinalen Hydroxylgruppen im Sinne der Nagelschen Formulierung der Aleuritinsäure bewiesen werden.

<sup>1)</sup> B. **55**, 3836 [1922].

<sup>2)</sup> Wiss. Veröffentl. Siemens-Konzern **10** [2], 108 [1931].

<sup>3)</sup> B. **60**, 605 [1927].

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. **22**, 676 [1909].

<sup>5)</sup> B. **64**, 260 [1931].

<sup>6)</sup> Harries u. Thieme, A. **343**, 359 [1905].

### Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Aleuritinsäure diente ein im Handel käuflicher ungebleichter Schellack. 1 kg fein gepulverter Schellack wurde mit einer Lösung von 600 g Ätzkali in 2.5 l Wasser 12 Stdn. stehen gelassen, die dunkelbraune Lösung hierauf vom Ungelösten abfiltriert und das klare Filtrat mit Phosphorsäure angesäuert. Die abgeschiedene, harzige, rotbraune Masse wurde nach einiger Zeit abgeschöpft und 6 Stdn. mit Wasser gekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung schied sich beim Erkalten die Aleuritinsäure in Krystallen ab. Nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle wurde sie schließlich in farblosen Blättchen vom Schmp. 102° gewonnen. Durch Wiederholung der Wasser-Extraktion konnte noch eine weitere Menge Aleuritinsäure erhalten werden.

### Oxydative Spaltung der Aleuritinsäure.

10 g Aleuritinsäure wurden in 100 ccm über Chromsäure destilliertem Eisessig gelöst und die Lösung bei 15—20° teilweise mit 32.6 g Bleitetraacetat vom Wirkungswert 88% versetzt, worauf man das Reaktionsgemisch noch 2 Stdn. auf 40—45° erwärmte. Nach dem Abfiltrieren des Bleiacetats wurde das Filtrat mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die gründlich gewaschene Äther-Lösung wurde mit Soda in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Aus der alkalischen Lösung schied sich beim Ansäuern mit Phosphorsäure die Aldehydsäure ab, die neuerdings in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen über wasser-freiem Natriumsulfat wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit einer alkohol. Semicarbazid-Acetat-Lösung versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen schied sich das schön krystallisierte Semicarbazon der Azelinaldehydsäure ab, das nach Umlösen aus Methanol bei 163° (unkorr.)<sup>6)</sup> schmolz.

4.012 mg Sbst.: 9.706 mg CO<sub>2</sub>, 2.995 mg H<sub>2</sub>O. — 1.764 mg Sbst.: 0.292 ccm N (27°, 743 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 52.36, H 8.36, N 18.34.

Gef. „ 52.41, „ 8.35, „ 18.41.

Aus dem neutralen Anteil wurde nach Verjagen des Lösungsmittels ein bräunliches, intensiv riechendes Öl gewonnen, dessen aldehydische Natur mittels fuchsin-schwefliger Säure und 1.4-Dioxy-naphthalins<sup>7)</sup> festgestellt werden konnte; hingegen blieben alle Versuche mit Semicarbazid, Phenylhydrazin und Natriumbisulfid zu einer krystallisierten Verbindung zu gelangen, ergebnislos.

<sup>7)</sup> Hans Meyer, Nachweis u. Bestimmung organ. Verbindungen [1933], S. 5.