

RUDOLF CRIGEE und WOLFGANG FUNKE

Notiz über die *all-cis*-Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 14. Februar 1961)

Vor kurzem berichteten R. CRIGEE und H. HÖVER¹⁾ über den Ozonabbau von 4 stereoisomeren Truxillsäuren zu 3 stereoisomeren Cyclobutan-tetracarbonsäuren-(1.2.3.4). Bei der Ozonolyse der fünften („peri-“)Truxillsäure war dagegen nur eine „unidentifizierte Zwischenstufe“ entstanden, die sich inzwischen als Benzoesäure entpuppt hat. Auch eine Wiederholung dieser Abbaureaktion führte zu keinem anderen Ergebnis. Ozonisiert man aber das *Anhydrid* der peri-Truxillsäure, so erhält man nach der Nachoxydation mit Wasserstoffperoxyd die gewünschte *all-cis*-Tetracarbonsäure in 50-proz. Ausbeute. Ihr mit Diazomethan gewonnener Tetramethylester erwies sich nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit einem soeben von G. W. GRIFFIN und D. F. VEBER²⁾ beschriebenen Produkt, das die Autoren durch Ozonabbau aus β -Heptacyclen in 5.6-proz. Ausbeute gewannen. Mit Acetanhydrid läßt sich unsere Tetracarbonsäure in ihr Dianhydrid verwandeln.

Während sich vier Acetylgruppen in *cis*-Stellung am Vierring spontan zu einem Tetra-ketal addieren³⁾, bleibt sowohl bei der Tetracarbonsäure wie bei ihrem Tetramethylester eine solche Cyclisierung (die hier zu einer Art Tetra-orthoester führen müßte) selbst bei 2stdg. Erhitzen auf 195° aus.

all-cis-Cyclobutan-tetracarbonsäure titriert sich mit n_{10} NaOH und Phenolphthalein als Indikator nur als dreibasige Säure. Erst bei Anwesenheit von Ba-Ionen, die das schwerlösliche Ba-Salz ausfällen, ist auch die vierte Carboxylgruppe zu erfassen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

all-cis-Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4): 1.0 g feingepulvertes *peri*-Truxillsäureanhydrid⁴⁾, suspendiert in 130 ccm Eisessig, wurden bei Raumtemperatur etwa 18 Stdn. ozonisiert (etwa 1.65 g Ozon/Stde.). Zur nunmehr klaren Lösung wurden 10 ccm 30-proz. Perhydrol zugefügt. Nach 24 Stdn. wurde die Lösung auf einem Wasserbad langsam auf 80° erwärmt, dann abgekühlt und bei 35° Badtemperatur i. Vak. zur Trockne gedampft. Man löste nun in der eben notwendigen Menge heißen Eisessigs und gab nach dem Erkalten tropfenweise Petroläther zu. Das in 50-proz. Ausb. erhaltene Kristallinat wurde noch einmal aus wenig Eisessig kristallisiert und bei 60°/0.01 Torr über KOH getrocknet. Längliche Plättchen, die sich etwa ab 200° zersetzen.

$C_8H_8O_8$ (232.1) Ber. C 41.39 H 3.47 O 55.14 Gef. C 41.3 H 3.7 O 54.8

Äquiv.-Gew. Ber. als 3-bas. Säure 77.1, als 4-bas. Säure 58.0

Gef. *) ohne BaCl₂ 75.1, mit BaCl₂ 58.8

*) Durch Titration mit n_{10} NaOH.

1) Chem. Ber. **93**, 2521 [1960].

2) J. Amer. chem. Soc. **82**, 6417 [1960].

3) R. CRIGEE, G. SCHRÖDER, G. MAIER und H. G. FISCHER, Chem. Ber. **93**, 1553 [1960].

4) P. ADLER, S.-B. Abh. naturforsch. Ges. Rostock **7**, 3 [1938/39]; C. **1941** I, 363.

Tetramethylester: Mit *Diazomethan* in Tetrahydrofuran in 70-proz. Ausb. Feine Nadeln, Schmp. (aus Essigester, dann Sublimation bei 0.01 Torr/140° Badtemperatur), nach Erweichen bei 185°, 203—204°.

$C_{12}H_{16}O_8$ (288.2) Ber. C 50.00 H 5.59 O 44.41

Gef. C 50.35 H 5.89 O 44.35 Mol.-Gew. (nach RAST) 283

IR-Spektrum in KBr: Hauptbanden in μ (cm^{-1})

3.35 m (2985), 3.40 m (2941), 5.75 s (1739), 6.94 s (1441), 7.39 s (1353), 8.34 s (1199), 8.48 s (11.79), 8.90 w (1124), 9.29 m (1076), 10.43 m (959), 12.00 m (833), 12.88 m (776).

Dianhydrid: Durch 1stdg. Erwärmen mit *Acetanhydrid* auf 100°. Reinigung durch Umkristallisieren aus Acetanhydrid/Dioxan (Rhomben) und Sublimieren bei 0.001 Torr/Bad 170—180°. Die Substanz färbt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb von 235° braun.

$C_8H_4O_6$ (196.1) Ber. C 48.99 H 2.05 O 48.95 Gef. C 48.78 H 2.16 O 48.55

VLADIMIR STEFANOVIĆ

Notiz über die Darstellung der β -Gentiobiose

Aus dem Chemischen Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät, Belgrad, Jugoslawien
(Eingegangen am 24. Februar 1961)

Neben den synthetischen Methoden¹⁻⁵⁾ gibt es noch vier Arten der Darstellung von β -Gentiobiose aus Naturprodukten: 1. aus Wurzeln der verschiedenen Arten der *Gentiana*⁶⁻¹⁰⁾, 2. aus Amygdalin^{11,12)}, 3. aus Glucose mittels Emulsins^{9,13-16)}, 4. aus Hydrol (Sirup, der bei der Glucosefabrikation aus Stärke gewonnen wird¹⁷⁻¹⁹⁾). Jede dieser Methoden hat Nachteile: 1. die Wurzeln der verschiedenen Arten der *Gentiana* enthalten nur geringe Mengen dieses Zuckers, 2. Amygdalin ist schwer zu bekommen, 3. zuerst muß das Octaacetat dargestellt werden und erst dann kann man durch Hydrolyse unter bedeutenden Verlusten β -Gentiobiose gewinnen, 4. Hydrol enthält stark wechselnde Mengen an β -Gentiobiose.

Im Laufe unserer Arbeiten über Zucker pflanzlicher Herkunft haben wir festgestellt, daß β -Gentiobiose einfacher und mit größerer Ausbeute isoliert werden kann. Die Herstellung

- 1) B. HELFERICH, K. BAUERLEIN und F. WIEGAND, Liebigs Ann. Chem. **447**, 27 [1926].
- 2) B. HELFERICH und W. KLEIN, Liebigs Ann. Chem. **450**, 219 [1926].
- 3) D. D. REYNOLDS und WM. LI. EVANS, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2559 [1938].
- 4) V. E. GILBERT, F. SMITH und M. STACEY, J. chem. Soc. [London] **1946**, 622.
- 5) F. WEYGAND, W. PERKOW und P. KUHNER, Chem. Ber. **84**, 594 [1951].
- 6) E. BOURQUELOT und H. HERISSEY, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **132**, 571 [1901].
- 7) E. BOURQUELOT und H. HERISSEY, Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 363 [1903].
- 8) C. S. HUDSON und J. M. JONSON, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1274 [1917].
- 9) G. ZEMPLÉN, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 233 [1915].
- 10) W. N. HAWORTH und B. WYLAM, J. chem. Soc. [London] **123**, 3120 [1923].
- 11) M. BERGMANN und W. FREUDENBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2783 [1929].
- 12) R. KUHN und A. KOLB, Chem. Ber. **91**, 2408 [1958].
- 13) J. F. LEETE, Dissertat. Univ. Greifswald 1929.
- 14) G. ZEMPLÉN, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **85**, 399 [1913].
- 15) B. HELFERICH und J. F. LEETE, Org. Syntheses **22**, 53 [1942].
- 16) E. BOURQUELOT, H. HERISSEY und J. COIRRE, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **157**, 732 [1913].
- 17) E. MONTGOMERY und F. B. WEAKLY, Amer. Pat. 2.549.840 v. 24. April 1951; C. A. **45**, 5958 [1951].
- 18) M. L. WOLFROM, A. THOMPSON, A. N. O'NEILL und T. T. GALKOWSKI, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1062 [1952].
- 19) J. C. SOWDEN und A. S. SPRINGGS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2503 [1956].