

89
14

SONDERABDRUCK.

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXV. HEFT 4.

142. Otto Ruff und Arthur Franz: Ueber eine Chlorgalactonsäure (Chlortetraoxycapronsäure).

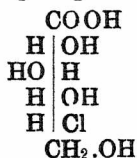
BERLIN 1902.

142. **Otto Ruff** und **Arthur Franz**: Ueber eine Chlorgalactonsäure (Chlortetraoxycapronsäure).

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 21. Februar 1902.)

Der Ersatz alkoholischer Hydroxylgruppen durch Halogen ist in der Zuckergruppe schon mehrfach versucht worden. So hat Bouchardat¹⁾ 1872 einige Chlorhydrine des Dulcits und Mannits, und E. Fischer²⁾ erst jüngst in seinem Vortrag vor der Gesellschaft eine Acetodibromglucose beschrieben. Aehnliche Versuche haben wir vor längerer Zeit mit den acetylierten Lactonen einiger einbasischer Säuren der Gruppe angestellt und sind dabei zu krystallisierten Derivaten einer Monochlorgalactonsäure gelangt:



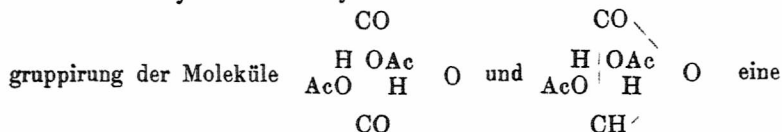
Des leichteren Verständnisses halber geben wir für dieselbe obenstehendes Formelbild, wobei wir jedoch bemerken, dass die Stellung des Chloratoms nicht als endgültig gelten kann, da uns weder Oxydations- noch Reductions-Versuche, noch das Studium der Einwirkung von Ammoniak auf unsere Verbindungen hierfür zuverlässige Anhaltspunkte gaben.

Wir isolierten die Säure in Form ihres schön krystallisierenden, dreifach acetylierten Lactons — also eines Monochlortriacetylgalactonsäurelactons. Dasselbe giebt mit Anilin ein Anilid und lässt sich mit Ammoniak unter Abspaltung der Acetylgruppen in das Amid unserer Monochlorgalactonsäure verwandeln. Piperidin giebt

¹⁾ Bouchardat, Ann. de chim. et de phys. [4] 27, 178; [5] 6, 105.

²⁾ Diese Berichte 35, 833 [1902].

ein Piperidid dieser Säure, welches mit einem Molekül Piperidin krystallisirt, im Gegensatz zu den vorher genannten Verbindungen aber ziemlich unbeständig ist. Die Einwirkung von Pyridin auf das acetylrte Lacton verläuft äusserst heftig; doch gelang es uns nicht, einheitliche krystallisirte Producte zu erzielen. Die Heftigkeit der Reaction findet ihre Erklärung durch die von Wohl und Oesterlin inzwischen erschienene Arbeit¹⁾ über die Einwirkung des Pyridins auf das Diacetylweinsäureanhydrid. Hier wie dort ist die Atom-



ganz analoge.

Das Chloratom ist in all' den genannten Verbindungen ziemlich fest gebunden und durch Silbernitrat nicht mehr nachzuweisen; durch kochendes Wasser, verdünnte Säuren, Alkali- und Erdalkali-Carbonate wird es nach einiger Zeit verseift, und es wird dabei Galactonsäure zurückgebildet, welche wir in Form ihres Lactons charakterisirten. Da die in der Litteratur für das Galactonsäurelacton angegebenen Daten von den unseren stark abweichen, haben wir dieselben nachgeprüft und richtig gestellt.

Die Oxydation des Chlorgalactonsäureamids mit verdünnter Salpetersäure gab Schleimsäure. Die Reduction des Amids, sowie des Anilids brachte uns, wenn sie wirklich zur Entfernung des Chlors geführt hatte, in Folge gleichzeitiger Verseifung stets Galactonsäure wieder.

Unsere Versuche, das Chlor des Amids durch Ammoniak zu substituiren, führten in der Hauptsache nur zur Abspaltung von Salzsäure und zur Bildung zweier neutraler Körper $C_5H_{11}O_3N$, welche beim Kochen mit Baryumhydroxyd weder ein Baryumsalz bildeten, noch Ammoniak abgaben und also den Stickstoff offenbar in ringförmiger Bindung enthielten. Welcher Art diese hydroxylhaltigen Ringe sind, müssen wir dahin gestellt sein lassen, doch scheint es uns nicht unmöglich, dass hier stickstoffhaltige Sechsringe vorliegen, welche bezüglich ihrer Beständigkeit dem hydroxylreichen Inositmolekül an die Seite zu stellen sein würden.

Experimentelles.

Triacetylchlorgalactonsäurelacton, $C_{19}H_{15}O_8Cl$.

10 g Galactonsäurelacton werden stark gekühlt, dann mit 20 g Acetylchlorid in ein ca. 200 ccm fassendes Schiessrohr eingeschlossen und

¹⁾ Diese Berichte 34, 1139 [1901].

5 Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel Salzsäuregas, während das Reactionsproduct eine mehr oder minder dunkelgefärbte, zähflüssige Masse darstellt. Dieselbe wird in 50 ccm Chloroform gelöst, erst mit eiskaltem Wasser, dann mit Sodalösung und wieder mit Eiswasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abfiltriren versetzt man die Chloroformlösung mit soviel trockenem Ligroin, bis eine starke Trübung eingetreten ist; dadurch wird etwa $\frac{1}{3}$ der gelösten Substanz als Syrup wieder abgeschieden, während das Lacton in Lösung bleibt. Die Chloroform-Ligroin-Lösung wird eingedampft und die hinterbleibende harzige Masse in der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge kalten, gewöhnlichen Alkohols gelöst. In kurzer Zeit erfolgt dann bei $15-20^{\circ}$ eine reichliche Krystallisation des Monochlortriacetylgalactonsäurelactons. Die Ausbeute beträgt etwa 7.5 g, d. h. 40 pCt. der Theorie.

Durch Umkrystallisiren aus warmem, absolutem Alkohol, wobei man aber nicht zum Sieden erhitzen darf, erhält man es in farblosen rhombischen Prismen, welche bei $95-96^{\circ}$ sintern und bei 98° schmelzen (corr.).

0.2236 g Sbst.: 0.1010 g AgCl. — 0.3119 g Sbst.: 0.5107 g CO₂, 0.1361 g H₂O.

C₁₂H₁₅O₈Cl. Ber. C 44.65, H 4.55, Cl 11.01.

Gef. » 44.65, » 4.85, » 11.17.

Das Lacton ist leicht löslich in Essigester, Eisessig und Chloroform, leicht auch in Methylalkohol und Aether, weniger in kaltem Alkohol und Wasser, sehr wenig in Ligroin und Petroläther. Es ist optisch activ und dreht in Eisessiglösung die Ebene des polarisirten Lichtes nach links.

0.4205 g Sbst., gelöst in 5.5235 g Eisessig, $\alpha_D^{20} = -1.70^{\circ}$ ($c = 7.063$ $d = 1.074$).

$[\alpha]_D^{20} = -22.41^{\circ}$.

Die Abspaltung des Chlors erfolgt in wässriger Lösung ziemlich leicht; in absolut-alkoholischer Lösung wird sie in Gegenwart von Silbercarbonat selbst nach mehrstündigem Kochen nicht vollständig. Die Abspaltung der Acetylgruppen gelingt dagegen auch in kalter, absolut-alkoholischer Lösung mit Ammoniak ziemlich leicht und führt unter Aufhebung der Lactonbindung zum

Chlorgalactonsäureamid, C₆H₁₁O₅NCl.

Zu je 15 ccm mit trockenem Ammoniak bei 0° gesättigtem, absolutem Alkohol giebt man 1 g von obigem Lacton, welches sich rasch auflöst. Man lässt die Temperatur auf $8-10^{\circ}$ steigen und hält sie hier constant. Nach 3—4 Stunden beginnt dann die Krystallisation des Amids in feinen Nadeln und ist nach etwa 10 Stunden beendet. Die

Ausbeute beträgt auf 1 g Lacton 0.5 g Amid, also ca. 75 pCt., hängt aber derart von der Temperatur ab, dass sie sowohl bei 0°, als auch oberhalb 16° völlig ausbleibt.

Das Amid krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die bei 194.5° (corr.) unter starker Braufärbung schmelzen. Es löst sich schwer in absolutem Alkohol und kaltem Wasser, leichter in heissem und lässt sich daraus unverändert umkrystallisiren; bei längerem Kochen verliert es aber sein Chlor. In Eisessig ist es nur wenig löslich, in Essigester fast garnicht.

0.1591 g Sbst.: 0.1060 g AgCl. — 0.1416 g Sbst.: 7.8 com N (11°, 766.5 mm).

$C_6H_{12}O_5NCl$. Ber. Cl 16.62, N 6.56.
Gef. » 16.48, » 6.62

Es dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts:
0.3207 g Sbst. gaben in 24 g Wasser ($c = 1.26$, $d = 1.00$).

$$\alpha_D^{20} = + 0.90^\circ. \quad [\alpha]_D^{20} = + 71.43^\circ.$$

Das Chlorgalactonsäureamid wird durch Kochen mit Cadmiumcarbonat und der 100-fachen Menge Wasser während 10 Stunden zu galactonsaurem Cadmium verseift und durch heisse, verdünnte Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt.

Die weitere

Einwirkung von Ammoniak

auf das Amid führt in der Hauptsache zur Abspaltung von Salzsäure und Bildung zweier in Wasser fast unlöslicher Verbindungen, während der Ersatz des Halogens durch eine Amidogruppe von uns mit Sicherheit nicht beobachtet werden konnte.

Erhitzt man das Amid mit flüssigem Ammoniak 4 Stunden auf 80°, so erhält man nach dem Abdunsten des Letzteren einen farblosen Syrup, der beim Uebergiessen mit kaltem Wasser zu einem weissen Pulver zerfällt. Die von Letzterem abfiltrirte wässrige Lösung enthält neben Ammoniumchlorid geringe Mengen einer Säure, welche sich nach Entfernung der Salzsäure und des Ammoniaks durch vorsichtigen Zusatz von basischer Bleiacetatlösung als schwer lösliches Bleisalz fällen lässt. Dieses liefert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, einen farblosen, nicht krystallisirenden, stickstoffhaltigen Syrup. Die Ausbeute daran blieb aber trotz mehrfacher Versuche stets so gering, dass eine Reindarstellung und nähere Untersuchung der Säure nicht möglich war.

Das Hauptproduct der Reaction ist der in kaltem Wasser fast unlösliche Rückstand. Dieser wird durch mehrfaches Auskochen mit Wasser in zwei nahezu gleiche Theile von ähnlichem Stickstoffgehalt

zerlegt, einen in heissem Wasser schwer löslichen und einen darin unlöslichen.

Der erste, von der Zusammensetzung $C_6H_{11}O_5N$, bildet ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver, welches bei 210^0 sich zu zersetzen beginnt und bei 227^0 schmilzt. Dasselbe ist nur in heissem Wasser etwas löslich, sonst in allen Lösungsmitteln unlöslich.

0.1835 g Sbst.: 12.8 ccm N (18^0 , 752.5 mm).

$C_6H_{11}O_5N$. Ber. N 7.91. Gef. N 7.99.

Für den zweiten Theil haben wir überhaupt kein Lösungsmittel gefunden und konnten ihn deshalb auch keiner Reinigung unterwerfen. Er zersetzt sich bei $240-250^0$ und bildet, mit Baryumhydroxyd gekocht, ebensowenig wie der vorige ein Baryumsalz. Die Analyse desselben ergab 7.1—7.5 pCt. Stickstoff; Werthe, die den obigen ziemlich nahe kommen und sich nur durch eine einfache Salzsäureabspaltung aus dem Chlorgalactonsäureamid erklären lassen.

Anilid der Triacetylmonochlorgalactonsäure,

$C_{12}H_{15}O_8Cl \cdot C_6H_7N$.

Das Triacetylchlorgalactonsäurelacton wird in der gleichen Gewichtsmenge Anilin gelöst und die Lösung bei 30^0 stehen gelassen. Nach 24 Stunden beginnt die Krystallisation, welche nach weiteren 24 Stunden soweit fortgeschritten ist, dass die ganze Masse erstarrt. Man entfernt nun das überschüssige Anilin durch Waschen mit Aether und krystallisirt das Anilid aus einem Gemisch von Petroläther mit absolutem Alkohol um.

Das Anilid bildet lange, seidenglänzende Nadeln, die bei 187.5^0 unter Zersetzung schmelzen; es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger leicht in Aether und Essigester, unlöslich in Petroläther.

0.1151 g Sbst.: 3.3 ccm N (15^0 , 751 mm).

$C_{18}H_{25}O_8NCl$. Ber. N 3.37. Gef. N 3.32.

Die spezifische Drehung beträgt in alkoholischer Lösung

$[\alpha]_D^{20} = + 20.2^0$ ($c = 6.043$ pCt., $d = 0.81$); $[\alpha]_D^{20} = + 0.99^0$.

Piperidid der Chlorgalactonsäure, $C_6H_9O_5Cl \cdot 2 C_5H_{11}N$.

Das Triacetylchlorgalactonsäurelacton wird in stark verdünnter ätherischer Lösung (1:15) mit 5 Mol. Piperidin zusammengebracht und, vor Luft geschützt, bei mittlerer Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einiger Zeit scheiden sich quadratische, farblose Prismen ab, welche derart hygroskopisch und empfindlich gegen Luftsaurestoff sind, dass ihre Untersuchung auf die Analyse beschränkt wurde.

0.1760 g Sbst.: 0.3411 g CO_2 , 0.1404 g H_2O . — 0.3120 g Sbst.: 20.5 ccm N (15^0 , 757 mm).

$C_{11}H_{20}O_5NCl + C_5H_{11}N$. Ber. C 52.39, H 8.46, N 7.64.

Gef. » 52.84, » 8.86, » 7.70.

Danach kommen auf ein Molekül Chlorgalactonsäure zwei Moleküle Piperidin, während 3 Acetylgruppen abgespalten wurden, und wir nehmen an, dass hier ein Piperidid vorliegt mit einem Molekül Krystallpiperidin, $C_6H_9O_3Cl \cdot C_5H_{11}N + C_5H_{11}N$.

Verseifung des Triacetylmonochlorgalactonsäurelactons und Galactonsäurelactons.

10 g Triacetylchlorgalactonsäurelacton wurden mit 5 Mol.-Gew. Cadmiumcarbonat und 150 ccm Wasser etwa 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dabei entweichen, zusammen mit der Kohlensäure, etwas flüchtige, mit Alkali verharzende Producte von schwachem Formaldehydgeruch. Die Lösung wurde von dem unzersetzten Carbonat abfiltrirt und, da das gebildete Cadmiumsalz nicht krystallisirte, mit Silberoxyd von Chlor, mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Silber und Cadmium befreit und dann durch Kochen mit Baryumcarbonat neutralisirt. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung krystallisirte ein Baryumsalz, welches durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden konnte. Dasselbe wurde durch Schwefelsäure zerlegt und lieferte nach dem Eindampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade einen farblosen Syrup, welcher, im Vacuum bei 100° scharf getrocknet, bald zu einem farblosen Krystallkuchen von Galactonsäurelacton erstarrte. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln, welche bei $133-135^{\circ}$ ($134-136^{\circ}$ corr.) schmelzen.

0.3241 g Subst.: 0.4798 g CO_2 , 0.1644 g H_2O .

$C_6H_{10}O_6$. Ber. C 40.44, H 5.62.

Gef. » 40.66, » 5.65.

Die spezifische Drehung des Lactons in wässriger Lösung betrug zu Anfang

$$[\alpha]_D^{20} = -77.61^{\circ}$$

$$(c = 8.18 \text{ pCt.}, d = 1.031; \alpha_D = -6.54^{\circ})$$

und wurde nach einigen Tagen constant bei

$$[\alpha]_D^{20} = -67.89^{\circ} ([\alpha]_D = -5.72^{\circ}).$$

Dieselben Zahlen für den Schmelzpunkt und die spezifische Drehung des Galactonsäurelactons fanden wir auch bei unserem Ausgangsmaterial, nachdem wir es aus absolutem Alkohol oder aus viel Essigester umkrystallisirt hatten, während Schnelle und Tollens¹⁾ den Schmelzpunkt des wasserfreien Lactons zu $90-92^{\circ}$ und dessen spezifische Drehung zu -72.1° (anfangs) und -70.8° (nach 3 Tagen) angegeben haben, und Hlasiwetz und Barth²⁾ den Schmelzpunkt bei ca. 100° gefunden haben.

¹⁾ Schnelle u. Tollens, *Ann. d. Chem.* **271**, 82 [1892].

²⁾ Hlasiwetz u. Barth, *Ann. d. Chem.* **122**, 96 [1862].

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26