

Mais, plutôt que de se livrer à des hypothèses, encore prématurées dans l'état actuel de nos connaissances, sur la nature réelle des corps (molécules, atomes, radicaux et ions) plus ou moins activés figurant dans les anneaux des chaînes de réactions, il nous paraît préférable de nous en tenir au côté énergétique du problème. — A ce point de vue, il conviendra de noter, ce qui a déjà été relevé dans les mémoires précédents, qu'en remplaçant l'oxygène par l'ozone dans une réaction d'oxydation, il y a, à l'origine, un supplément d'énergie disponible pour l'activation des molécules; après réaction, cette énergie sera transférée à d'autres molécules selon le mécanisme des chaînes de réaction<sup>1)</sup>.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève, mars 1933.

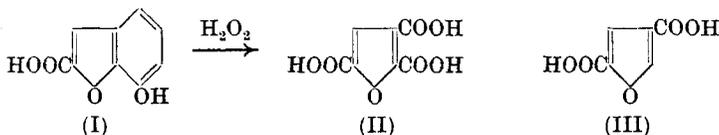
## Furan-polycarbonsäuren II. Die Furan-2,3,5-tricarbonsäure

von T. Reichstein und A. Grüssner.

(1. IV. 33.)

In unserer letzten Mitteilung über diesen Gegenstand<sup>2)</sup> wurde eine Reihe von Schlüssen auf einen einzigen Befund, nämlich auf die Nichtidentität einer Furan-dicarbonsäure mit den bisher bekannten drei Isomeren aufgebaut.

Zur Stützung dieser Überlegungen wurde dort bereits angekündigt, dass Versuche unternommen werden sollen, einen direkten Beweis durch eindeutige Synthese der Furan-2,3,5-tricarbonsäure (II) beizubringen. Das ist inzwischen geschehen, und zwar durch Oxydation der 7-Oxycumaron-2-carbonsäure (I)<sup>3)</sup> mit Wasserstoffperoxyd und Alkali.



Gegen dieses Oxydationsmittel sind Furan-carbonsäuren weitgehend beständig<sup>4)</sup>. Die erhaltene Tricarbonsäure erwies sich erwar-

<sup>1)</sup> Dans la théorie qu'il a exposée à ce sujet, *Christiansen* (*J. Phys. Chem.*, **28**, 145, 1924), parle du transfert de l'énergie d'activation sans préciser la nature de cette dernière. Mais, comme il l'a été rappelé dans nos précédents mémoires, l'énergie d'activation, emmagasinée sous forme potentielle par les molécules peut correspondre à des modifications structurales et à des libérations d'atomes et de radicaux.

<sup>2)</sup> *Helv.* **16**, 276 (1933).

<sup>3)</sup> Die Synthese derselben folgt später in anderem Zusammenhang.

<sup>4)</sup> Vgl. *Wessely und Kollab*, *M.* **59**, 161 (1932), sowie *M.* **60**, 141 (1932).

tungsgemäss verschieden von der nach *Sutter* bereiteten 2,3,4-Säure<sup>1)</sup>, wodurch unsere früheren Schlussfolgerungen eine Bestätigung erfahren. Mit der Herstellung der Furan-2,3,5-tricarbonsäure sind nunmehr sämtliche Furan-carbonsäuren synthetisch zugänglich.

Weiter interessierte es uns, zu erfahren, welches Carboxyl bei der partiellen Decarboxylierung zuerst abgespalten wird. Nach der Erfahrung, dass zuerst immer die  $\alpha$ -ständigen Carboxylgruppen abgespalten werden, sind zwei Möglichkeiten zu erwarten, nämlich die Bildung von Furan-2,3- oder 2,4-dicarbonsäure. Der Versuch ergab die letztere, welche auch an und für sich gegen Erhitzen beständiger ist als das 2,3-Isomere<sup>2)</sup>.

### Experimenteller Teil.

4,7 g reine 7-Oxy-cumaron-2-carbonsäure wurden in 120 cm<sup>3</sup> 10-proz. Kalilauge gelöst und vorsichtig unter leichter Kühlung mit 60 cm<sup>3</sup> 30-proz. Perhydrol versetzt. Nach je 24-stündigem Stehen wurden noch zweimal 20 cm<sup>3</sup> Perhydrol zugesetzt. Nach insgesamt drei Tagen wurde zum Sieden erhitzt, bis alles Perhydrol zerstört war, abgekühlt, mit Salzsäure stark angesäuert und dreimal mit Äther ausgeschüttelt, welcher die nicht angegriffene Oxycumaron-carbonsäure aufnimmt. Daraus wurden 3,6 g zurückerhalten, so dass maximal 1,1 g Furan-tricarbonsäure in der wässrigen Lösung zu erwarten sind. Die wässrige Lösung wurde im Vakuum bei 60° vollständig zur Trockne gedampft und der zurückbleibende, viel Salz enthaltende Rückstand zwecks Veresterung mit 10 cm<sup>3</sup> Methanol und 1 g konz. Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Eiswasser verdünnt, mehrmals mit Äther ausgezogen und dieser Auszug mit Eis und Sodalösung gewaschen, mit Sulfat getrocknet und der Äther durch Destillation entfernt. Das zurückbleibende Öl krystallisierte beim Evakuieren und Kratzen allmählich. Es wurde im Vakuum destilliert, Sdp. <sub>0,3 mm</sub> 130—131°, und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Smp. korr. 76°. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum sublimiert. Blocktemperatur 140°.

|                       |                          |     |                           |
|-----------------------|--------------------------|-----|---------------------------|
| 3,806 mg Subst. gaben | 6,957 mg CO <sub>2</sub> | und | 1,445 mg H <sub>2</sub> O |
|                       | Ber. C 49,57             |     | H 4,16%                   |
|                       | Gef. „ 49,85             |     | „ 4,25%                   |

Die Ausbeute betrug 1,1 g Ester.

Zur Verseifung wurde 1 g Ester mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser und ebensoviel konz. Salzsäure über Nacht unter Rückfluss gekocht (Schliffkolben). Dann wurde im Vakuum zur Trockne gedampft und die Behandlung des festen Rückstandes mit Säure wiederholt. Der jetzt erhaltene Rückstand wurde in heissem Wasser mit wenig Tierkohle entfärbt, im Vakuum zur Trockne gebracht und aus etwas

<sup>1)</sup> Helv. 16, 276 (1933).

<sup>2)</sup> Helv. 15, 268 (1932).

Eisessig umkrystallisiert. Erhalten 0,75 g (90,7%). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 140° getrocknet.

4,682 mg Subst. gaben 7,18 mg CO<sub>2</sub> und 0,88 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Ber. C 41,99 H 2,02%  
 Gef. „ 41,82 „ 2,10%

### Partielle Decarboxylierung.

Ca. 0,1 g der Tricarbonsäure wurde durch Erhitzen auf 250° decarboxyliert, bis knapp 1 Mol Gas abgespalten war, dann wurde im Hochvakuum das gesamte Säuregemisch heraussublimiert. Ein erheblicher kohligter Rückstand blieb zurück. Die reinen Säuren wurden mit methylalkoholischer Schwefelsäure (2 cm<sup>3</sup> Methanol, 0,2 g Schwefelsäure) verestert und die nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen Methyl ester fraktioniert sublimiert. Die tiefste Fraktion ging bei 0,2 mm Druck und 80—90° über. Smp. roh 86—98°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Methanol waren die farblosen Krystalle rein. Smp. korr. 106° (*Reichert*-Mikroskop). Der Dimethylester der Furan-2,4-dicarbonsäure und Mischprobe schmolzen genau gleich.

Die höher, besonders bei 135° Blocktemperatur übergehenden Sublimate erwiesen sich als Trimethylester der unangegriffenen Furan-2,3,5-tricarbonsäure.

Die Mikroanalysen wurden von den Herren *M. Furter* und *H. Hösli* ausgeführt.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie,  
 Eidg. Techn. Hochschule.

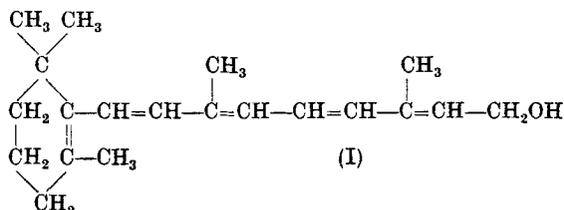
## Synthese des Perhydro-vitamins-A

(Vorläufige Mitteilung)

von *P. Karrer*, *R. Morf* und *K. Schöpp*<sup>1)</sup>.

(5. IV. 33)

Vor etwas mehr als einem Jahr<sup>2)</sup> haben wir für das Vitamin-A des Lebertrans auf Grund einer eingehenden Untersuchung die Formel (I)



<sup>1)</sup> Die Isolierung des Vitamins-A aus Tranen und die Reduktion zum Perhydrovitamin-A hat *K. Schöpp* ausgeführt, die synthetischen Arbeiten *R. Morf*.

<sup>2)</sup> *Helv.* 14, 1431 (1931).