

Die Versuche, die starke Alkalität durch Zusatz von Magnesiumsulfat und Chlorammonium aufzuheben, führten bei letzterem zum Ziel, sodass die Nitrilausbeute auf 22 g = 49 pCt. stieg und nur ca. 10 g Amid gefunden wurden.

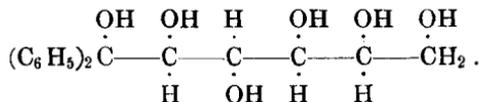
Ueber die Condensationsproducte aus *o*-Toluidin und Monomethylanilin siehe unsere Mittheilung in der Zeitschr. für angew. Chem. (l. c.), sowie Reinking, Dehnel und Labhardt (l. c.).

459. C. Paal und Franz Hörnstein: Synthetische Versuche mit *d*-Glykonsäure. II.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. August 1906.)

In der ersten Mittheilung¹⁾ berichteten wir über die Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf das Acetyl-*d*-glykonsäurelacton, die zur Synthese eines 1.1-Diphenyl-hexits, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot [CH \cdot OH]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$, führte. Wenn bei der Acetylierung der *d*-Glykonsäure und der nachfolgenden Einwirkung des Grignard'schen Reagens auf das entstandene Acetolacton keine sterische Umlagerung stattgefunden hatte, so musste der neue Hexit dieselbe räumliche Configuration besitzen, wie sie in der *d*-Glykonsäure bzw. der *d*-Glykose vorhanden ist. Die neue Verbindung ist dann, wie schon in der ersten Mittheilung angegeben, 1.1-Diphenyl-*d*-sorbit,



Wenn auch ein directer Beweis für diese Auffassung zur Zeit nicht gegeben werden kann, so spricht doch dafür die starke optische Activität, welche die des Traubenzuckers und der *d*-Glykonsäure erheblich übertrifft, und ferner die Thatsache, dass erfahrungsgemäss in der Reihe der einfachen Zuckerarten und ihrer Derivate, wie aus den glänzenden Untersuchungen E. Fischer's mit Sicherheit hervorgeht, bei chemischen Reactionen, die sich unter 100° vollziehen, die ursprünglich vorhandene, sterische Configuration erhalten bleibt, so weit nicht die asymmetrischen Carbinolgruppen durch die Reaction selbst betroffen werden. So bleibt z. B. bei der Oxydation der Aldosen zu den entsprechenden Mono- und Di-Carbonsäuren die geometrische Anordnung der asymmetrischen Gruppen unverändert, ebenso beim Ab-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1361 [1906].

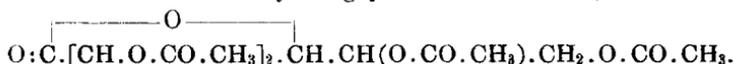
bau der einfachen Zuckerarten nach Wohl, die sich bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf die Zuckeroxime unter sehr energischer Reaction vollzieht, abgesehen natürlich von dem asymmetrischen CH(OH)-Complex, der hierbei in die Aldehydgruppe übergeht.

Wir glauben daher, mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen zu dürfen, dass auch in unserem durch 2 Phenylreste substituirten Hexit die räumliche Configuration dieselbe ist wie im *d*-Sorbit, dem Reductionsproduct des Traubenzuckers.

Wie in der ersten Mittheilung angeführt, ist es uns damals nicht gelungen, das Tetraacetyl-*d*-glykonsäurelacton in reinem Zustande zu erhalten. Das amorphe Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf käufliche *d*-Glykonsäure lieferte bei der Analyse zu hohe Werthe für den Kohlenstoffgehalt, und wir nahmen daher an, dass ein Gemenge der Tetraacetylverbindung mit Triacetyl-*d*-glykolactonäthylglykosid vorliege. Die Entstehung des Glykosids konnte durch den bei der Isolirung verwendeten Alkohol bedingt sein. Wir haben daher in der Folge den Alkohol weggelassen und erhielten nun für das Rohproduct Werthe, die der Zusammensetzung des Tetraacetylderivats entsprachen. Bei der weiteren Reinigung bekamen wir jedoch wieder ein Product, das bei der Verbrennungsanalyse einen um 1 pCt. zu hohen Kohlenstoffgehalt ergab. Unsere Substanz ist demnach durch irgend eine kohlenstoffreichere Verbindung verunreinigt, die wahrscheinlich schon im Ausgangsproduct vorhanden ist. Die Versuche sollen daher mit gereinigter Glykonsäure wiederholt werden.

Schon in der ersten Mittheilung wurde darauf hingewiesen, dass die Ausbeute an Hexit sehr zu wünschen übrig lässt. Wir haben uns bemüht, durch Abänderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute zu verbessern, sind aber zu keinem befriedigenden Resultat gelangt. Nur bei einem Versuche erhielten wir ca. 25 pCt. der theoretischen Menge, bei anderen Darstellungen, die anscheinend unter den gleichen Versuchsbedingungen angestellt wurden, betrug die Ausbeute an Hexit nur ca. 15 pCt. der Theorie.

Tetraacetyl-*d*-glykonsäurelacton,



Die Darstellung geschah in der schon angegebenen Weise, nur wurde bei der Isolirung der Substanz von der Anwendung von Alkohol abgesehen, das Reactionsproduct nach dem Abdestilliren des überschüssigen Essigsäureanhydrids und der entstandenen Essigsäure im luftverdünnten Raum in wenig Benzol aufgenommen und die Lösung im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure und Aetznatron unter

zeitweiligem Erwärmen verdunstet. Nachdem der Geruch nach Essigsäure verschwunden und constantes Gewicht eingetreten war, bildete die Acetylverbindung eine durchsichtige, schwach gelblich gefärbte, gummöse Masse, die bei der Analyse auf die Zusammensetzung des Tetraacetolactons stimmende Werthe ergab:

0.1829 g Sbst.: 0.3252 g CO₂, 0.0911 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₁₀. Ber. C 48.55, H 5.20.

Gef. » 48.58, » 5.77.

Als die Benzollösung des Acetolactons mit dem 3-fachen Volumen Aether versetzt wurde, schied sich eine geringe Menge bräunlich gefärbter Flocken ab. Das Filtrat davon lieferte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.2007 g Sbst.: 0.3631 g CO₂, 0.1006 g H₂O. — 0.1862 g Sbst.: 0.3364 g CO₂, 0.0934 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₁₀. Ber. C 48.55, H 5.20.

Gef. » 49.34, 49.27, » 5.61, 5.62.

Bei einem weiteren Versuch liessen wir das Essigsäureanhydrid bei möglichst niedriger Temperatur (50–60°) auf die *d*-Glykonsäure einwirken, jedoch mit dem gleichen Resultat.

Das Acetolacton ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser¹⁾. Die Ausbeute beträgt ca. 90 pCt. der Theorie.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens der Substanz ergab folgende Werthe:

3.9166 g Sbst. wurden in 37.1 g Benzol gelöst.

$\rho = 9.55$ pCt., $l = 220$ mm. $d_{21}^{21} = 0.879$, $\alpha = +13.08^\circ$, $[\alpha]_D^{21} = +70.86^\circ$.

Nach dreitägigem Stehen der Lösung betrug $\alpha = +11.72^\circ$, $[\alpha]_D^{21} = 63.5^\circ$. Es hatte somit ein beträchtlicher Rückgang des Drehungsvermögens stattgefunden. Für obige Bestimmungen war das bei möglichst niederer Temperatur acetylrte Product (s. o.) verwendet worden.

1.1-Diphenyl-*d*-sorbit, (C₆H₅)₂C(OH).[CH.OH]₄.CH₂.OH.

Für die schon in der ersten Mittheilung beschriebene Darstellung des Hexits haben sich folgende Abänderungen als zweckmässig erwiesen:

An Stelle von 12 Mol. wurden 13 Mol. Phenylmagnesiumbromid auf 1 Mol. des Acetolactons verwendet. Das Lacton wurde nicht mehr in einer Benzol-Aether-Mischung, sondern, in reinem Benzol gelöst, zum Phenylmagnesiumbromid gegeben. Ferner unterbleibt nach beendigter Einwirkung das Abdestilliren des Lösungsmittels. Das Reactionsproduct zersetzt man zuerst

¹⁾ Die in der ersten Mittheilung enthaltene Angabe, dass das Acetolacton in Wasser leicht löslich sei, beruht auf einem Irrthum.

durch Eisstückchen und fügt dann unter guter Kühlung soviel 25-procentige Schwefelsäure zu, als zur Umwandlung der Hälfte des angewandten Magnesiums in das Sulfat erforderlich ist. Geringe Mengen ungelöst gebliebener Magnesiumverbindung können durch Zusatz von ein paar Tropfen Essigsäure gelöst werden. Nach der Zersetzung scheidet sich ein Theil des Hexits als weisses, krystallinisches Pulver ab, das sich grösstentheils auf der Trennungsfäche zwischen der wässrigen und der Benzol-Aether-Schicht ansammelt. Die beiden Flüssigkeiten wurden im Scheidetrichter getrennt und die wässrige durch ein mit Wasser, die Benzol-Aether-Schicht durch ein mit Benzol benetztes Filter filtrirt. Das wässrige Filtrat wurde dann noch mehrmals mit Essigester ausgeschüttelt, der beim Verdunsten eine nicht unbeträchtliche Menge des Hexits hinterliess. Aus der Benzol-Aether-Lösung scheiden sich ebenfalls beim Stehen noch geringe Mengen des Hexits krystallinisch ab. Sie werden durch Waschen mit trockenem Benzol-Petroläther von der anhängenden Mutterlauge, die das in reichlicher Menge als Nebenproduct gebildete Methyl-diphenylcarbinol enthält, befreit.

Die Rohproducte von den Filtern und aus den Lösungen werden dann vereinigt und aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei anhängendes Methyl-diphenylcarbinol zum grössten Theil ungelöst zurückbleibt. Zur völligen Reinigung wird schliesslich die aus Wasser umkrystallisirte Substanz in trockenem, siedendem Essigester gelöst. Beim Erkalten krystallisirt der Diphenylsorbit in concentrisch gruppirten, kleinen, weissen Nadelchen aus. Der geringe, im Essigester gelöst bleibende Theil des Hexits kann durch Zusatz von Petroläther bis zur Trübung krystallinisch abgeschieden werden. Wasserhaltiger Essigester ist zum Umkrystallisiren der Substanz unbrauchbar: sie wird zwar davon reichlich gelöst, krystallisirt aber nur unvollständig wieder aus.

Diphenyl-*d*-sorbit krystallisirt aus Wasser ohne Krystallwasser und schmilzt bei 157—160°.

0.1034 g Sbst.: 0.2438 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.1044 g Sbst.: 0.2478 g CO₂, 0.0649 g H₂O.

C₁₈H₂₂O₆. Ber. C 64.63, H 6.63.
Gef. » 64.30, 64.73, » 7.02, 6.95.

Ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung wirken auf den Hexit auch in der Wärme nicht ein.

In der ersten Mittheilung (l. c.) ist eine annähernde Bestimmung des optischen Drehungsvermögens in sehr verdünnter, alkoholischer Lösung angegeben. Wir haben die Bestimmung mit etwas concentrirteren, wässrigen und alkoholischen Lösungen wiederholt. In Wasser und absolutem Alkohol von Zimmertemperatur ist zwar der Hexit nur wenig löslich, weit reichlicher wird er aber von diesen Lösungsmitteln in der Wärme aufgenommen. Wenn die heissen Lösungen nicht allzu

concentrirt sind, krystallisirt die Substanz auch nach dem Abkühlen erst nach einiger Zeit aus. Derartige übersättigte Lösungen verwendeten wir zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens.

a) In wässriger Lösung:

0.1934 g Sbst. wurden in 23.6 g Wasser heiss gelöst.

$$p = 1.228 \text{ pCt.}, l = 200 \text{ mm}, \alpha = +1.75^{\circ}, [\alpha]_{\text{D}}^{25} = +71.25^{\circ}.$$

Nach 24 Stunden betrug $\alpha = +1.64^{\circ}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +66.77^{\circ}$.

b) In alkoholischer Lösung:

0.4295 g Sbst. wurden in 28.492 g absolutem Alkohol heiss gelöst.

$$p = 1.472 \text{ pCt.}, d_{25}^{25} = 0.796, l = 200 \text{ mm}, \alpha = +1.75^{\circ}, [\alpha]_{\text{D}}^{25} = +74.75^{\circ}.$$

Nach 24 Stunden war $\alpha = +1.65^{\circ}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +70.1^{\circ}$.

Aus den zu obigen Versuchen benutzten übersättigten Lösungen krystallisirte nach einiger Zeit ein Theil des Hexits aus. Die Filtrate dienten zur Bestimmung der Löslichkeit des Diphenylsorbitis bei gewöhnlicher Temperatur. Letztere betrug bei beiden Flüssigkeiten 21° .

Abgewogene Mengen der beiden Lösungen wurden in vacuo verdunstet und das Gewicht des zurückbleibenden Hexits ermittelt:

4.088 g der wässrigen Lösung hinterliessen 0.0166 g Hexit. — 4.4442 g der alkoholischen Lösung ergaben 0.0414 g Hexit.

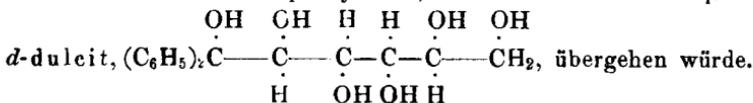
Demnach lösen 100 Th. Wasser von 21° 0.4 Th. und 100 Th. absoluter Alkohol von 21° 0.94 Th. des Hexits.

460. C. Paal und Erich Weidenkaff: Synthetische Versuche mit *d*-Galactonsäure.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. August 1906.)

In der voranstehenden und einer früheren Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit F. Hörnstein über die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das acetylrte Lacton der *d*-Glykensäure berichtet. Diese Reaction führte zur Synthese eines 1.1-Diphenylhexits, der auf Grund seiner Bildungsweise aus einem Derivat des Traubenzuckers als 1.1-Diphenyl-*d*-sorbit aufzufassen ist. Es liess sich erwarten, dass die *d*-Galactonsäure, das erste Oxydationsproduct der *d*-Galactose, denselben Reactionen unterworfen, ebenfalls in einen 1.1-Diphenylhexit, und zwar in den 1.1-Diphenyl-



¹⁾ Diese Berichte 39, 1361 [1906].