

stufe als es in den „braunen Pentachloro-rutheniaten“ vorliegt, die nach Charonnat⁶⁾ und Howe⁷⁾ in Wirklichkeit als Hydroxo-pentachloro-rutheneate aufzufassen sind.

Gegenüber den Bemerkungen von Gall und Lehmann im einzelnen über unsere Methode genügt die Feststellung, daß die von ihnen beobachteten Abweichungen sich ausnahmslos aus der Verschiedenheit ihres Präparates von dem unsrigen erklären. Bezüglich der Genauigkeit unserer Resultate verweisen wir auf die früher mitgeteilten experimentellen Daten. Sie können durch jeden beliebigen Beobachter reproduziert werden und hängen keineswegs „sehr von der subjektiven Anschauung des Beobachters“ ab.

Fraglich ist allein, ob das Ruthen in der von uns⁸⁾ der Reduktion unterworfenen Verbindung dreiwertig oder vierwertig vorliegt. Wir hatten, gestützt auf die Untersuchungen anderer Forscher und in Übereinstimmung mit der damals herrschenden Anschauung, die Dreiwertigkeit angenommen. Inzwischen haben Untersuchungen von Howe⁹⁾ in uns Zweifel erweckt. Deshalb schrieben wir am Schlusse des allgemeinen Teiles einer an anderer Stelle veröffentlichten Arbeit¹⁰⁾: „Sollte sich... ergeben, daß das Ruthen in den „Pentachloro-rutheniaten“ und im „wasserlöslichen Ruthentrichlorid“ vierwertig ist, so würde natürlich aus unseren Titrationsversuchen für die beim Verbrauch von 1 Äquivalent Amalgam entstehende hellbräunlichgelbe bzw. bei Gegenwart von viel Salzsäure dunkelgrüne Lösung folgen, daß das Ruthen darin dreiwertig, und daß es in der bei weiterem Amalgam-Zusatz entstehenden tiefdunkelblauen Lösung zweiwertig ist.“

23. Alex. Mc Kenzie und Mary Stephen Lesslie: Über Carbomethoxy-Derivate von Oxy-säuren.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews Universität.]
(Eingegangen am 25. November 1927.)

Die optisch aktiven Benzoinen sind durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf *l*- bzw. *d*-Mandelsäure-amid gewonnen worden¹⁾. Inzwischen hat sich jedoch herausgestellt, daß diese Reaktion keineswegs allgemein für die Darstellung optisch aktiver Ketole verwendbar ist. Außer den Benzoinen hat sich nur ein einziges optisch aktives Ketol auf analogem Wege gewinnen lassen, nämlich das *d*-Benzoyl-benzyl-carbinol²⁾ aus *d*- α -Oxy- β -phenyl-propionamid und Phenylmagnesiumbromid. Die vorliegende Untersuchung ging nunmehr von dem Gedanken aus, optisch aktive Carbomethoxy-Derivate von Oxy-säuren zur Darstellung von Ketolen heranzuziehen und so zu einem Verfahren zu kommen, das für die Darstellung solcher Stoffe vielleicht allgemein brauchbar sein würde.

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 1271 [1925], **181**, 866 [1925].

⁷⁾ Science **65**, 503 [1927]; Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2381 [1927].

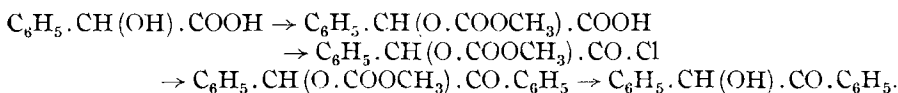
⁸⁾ Remy und Wagner, B. **60**, 493 [1927].

⁹⁾ a. a. O. — Hr. Prof. Howe hat mir dankenswerterweise das Ergebnis seiner wichtigen Arbeit schon vor der Publikation mitgeteilt.

¹⁰⁾ Remy und Wagner, Ztschr. anorg. Chem. **168**, 1 [1927].

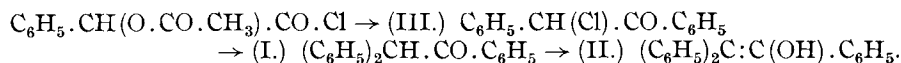
¹⁾ Mc Kenzie und Wren, Journ. chem. Soc. London **93**, 309 [1908]; Wren, ibid. **95**, 1583 [1909]. ²⁾ Mc Kenzie, Martin und Rule, ibid. **105**, 1583 [1914].

Hierbei wurde angenommen, daß wenn man z. B. von der *l*-Mandelsäure ausging, sich die folgende Reihe von Umsetzungen experimentell realisieren lassen würde:



Es wurde deshalb zunächst *racem.* Carbomethoxy-mandelsäure, die durch Einwirkung von Chlor-ameisensäure-methylester auf *racem.* Mandelsäure erhältlich ist, bei Gegenwart von *N*-Dimethylanilin³⁾ mit Hilfe von Thionylchlorid in das entsprechende Säure-chlorid übergeführt und letzteres dann der Friedel-Craftsschen Reaktion unterworfen. Das so erhaltene Produkt erwies sich jedoch als Phenyl-desoxybenzoin (I) und nicht als Benzoin. Hiernach wurde optisch aktive Carbomethoxy-mandelsäure aus *l*-Mandelsäure hergestellt, dann in das Chlorid verwandelt und dieses schließlich mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelt. Das Produkt bestand aber auch in diesem Falle aus Phenyl-desoxybenzoin, das kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und demgemäß auch nicht optisch aktiv sein kann. Trotzdem wurden noch andere carbomethoxylierte Oxy-säuren von dem gleichen Gesichtspunkt aus untersucht; hierbei wurde zwar in keinem Falle ein Ketol erhalten, doch waren die Resultate einigermaßen unerwartet und von genügendem allgemeineren Interesse, um ihre Veröffentlichung gerechtfertigt erscheinen zu lassen.

Wie vielleicht erinnerlich, haben bereits Anschütz und Förster⁴⁾ das Verhalten des Acetyl-mandelsäurechlorids gegen Benzol und Aluminiumchlorid studiert, in der Erwartung, auf diesem Wege das Acetylderivat des Benzoin zu erhalten. Aber auch in diesem Falle ließ sich nur Phenyl-desoxybenzoin (I) isolieren, das damals noch als Triphenyl-vinylalkohol (II) aufgefaßt wurde. Sie interpretieren dieses unerwartete Resultat in folgender Weise:

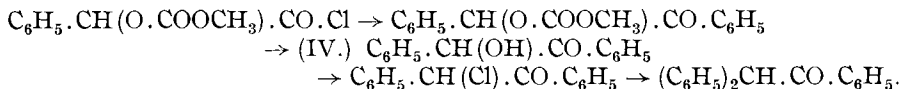


Die Annahme einer intermediären Bildung von Desylchlorid (III) war hierbei insofern berechtigt, als sie fanden, daß diese Verbindung, wenn man sie ihrerseits der Friedel-Craftsschen Reaktion unterzieht, in der Tat den sog. Triphenyl-vinylalkohol liefert.

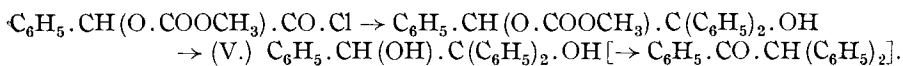
Das Verhalten des Carbomethoxy-mandelsäurechlorids steht nun in dem Sinne in Parallele zu obigem Fall, als auch die Carbomethoxygruppe bei der Friedel-Craftsschen Reaktion abgespalten wird. Ferner entsteht zweifellos Benzoin (IV) bei dieser Reaktion. Allerdings nur als Zwischenprodukt, denn wir fanden, daß Benzoin in Phenyl-desoxybenzoin umgewandelt wird, wenn man es mit Aluminiumchlorid in einem Strom von Chlorwasserstoff-Gas erhitzt. In der folgenden Wiedergabe der Bildung des Phenyl-desoxybenzoin aus Carbomethoxy-mandelsäurechlorid sind dementsprechend Benzoin und Desylchlorid als intermediäre Phasen der Reaktion angenommen worden:

³⁾ F. und H. O. I. Fischer, B. **46**, 2661 [1913].

⁴⁾ A. **368**, 89 [1909].



Ferner haben wir zeigen können, daß Carbomethoxy-mandelsäure noch auf einem anderen Wege in Phenyl-desoxybenzoin verwandelt werden kann: Bei der Einwirkung eines Überschusses an Phenylmagnesiumbromid auf Carbomethoxy-mandelsäurechlorid bildet sich Triphenyl-äthylenglykol (V), und dieses Glykol läßt sich dann mit Hilfe von Schwefelsäure⁵⁾, Thionylchlorid oder Chlorwasserstoff⁶⁾ dehydratisieren, wobei Phenyl-desoxybenzoin entsteht. Das Grignard-Reagens scheint hierbei in folgender Weise einzuwirken:



Wahrscheinlich leistet hierbei die Carbomethoxygruppe dem Angriff des Phenylmagnesiumbromids zunächst Widerstand und wird erst bei der Spaltung des additiven Magnesiumkomplexes durch Mineralsäuren hydrolysiert.

Die Verdrängung der Acetylgruppe aus der *l*-Acetyl-mandelsäure bei der Einwirkung von Wasser, wäßrigen Ätzalkalien oder Silberoxyd und Wasser ist bereits im Zusammenhange mit dem Problem der asymmetrischen Synthese untersucht worden⁷⁾; schon damals wurde gezeigt, daß keine Änderung in der Konfiguration eintritt, da die Hydrolyse sich in der Weise vollzieht, daß die Bindung zwischen dem Sauerstoff und dem asymmetrischen Kohlenstoffatom intakt bleibt. Später hat dann Holmberg⁸⁾ nachgewiesen, daß bei der Hydrolyse der *l*-Acetyl-äpfelsäure weder eine optische Inversion, noch eine Racemisation eintritt. Diese besondere Feststellung Holmbergs hat E. Fischer⁹⁾ aus dem Grunde für unnötig gehalten, weil auch bei der Hydrolyse acetylierter Zucker keine Waldensche Umkehrung zu beobachten ist. Der Kritik Fischers kann man sich jedoch, worauf auch schon Holmberg¹⁰⁾ selbst hingewiesen hat, keineswegs ohne weiteres anschließen. Wir untersuchten deshalb auch noch die Hydrolyse der *l*-Carbomethoxy-mandelsäure, konnten allerdings auch in diesem Falle keine Anzeichen für das Eintreten einer Waldenschen Umkehrung auffinden.

Da die Äthylgruppe eine wesentlich schwächere Sättigungskapazität besitzt als die Methylgruppe, wurde schließlich auch noch das Verhalten des Carbäthoxy-mandelsäurechlorids gegen Benzol und Aluminiumchlorid geprüft. Es verhielt sich aber ganz analog wie das Methylderivat.

Um in Erfahrung zu bringen, inwieweit das Vorhandensein einer Phenylgruppe an Stelle des an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffs im Carbomethoxy-mandelsäurechlorid den Verlauf der Friedel-Craftschen Reaktion beeinflussen würde, haben wir uns auch noch die

⁵⁾ Tiffeneau, Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 29 [1908]; Orechhoff, Bull. Soc. chim. France [4] **25**, 186 [1919].

⁶⁾ Mc Kenzie und Wren, Journ. chem. Soc. London **97**, 473 [1910].

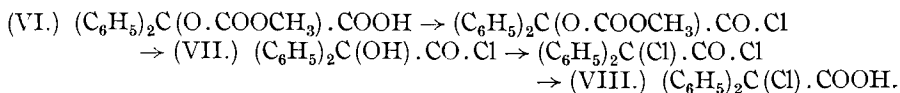
⁷⁾ Mc Kenzie und Humphries, Journ. chem. Soc. London **95**, 1105 [1909].

⁸⁾ B. **45**, 2997 [1912].

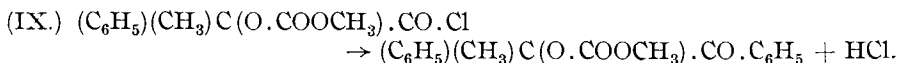
⁹⁾ A. **394**, 360 [1912].

¹⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **87**, 478 [1913]; vergl. Holmberg, B. **60**, 2185 [1927].

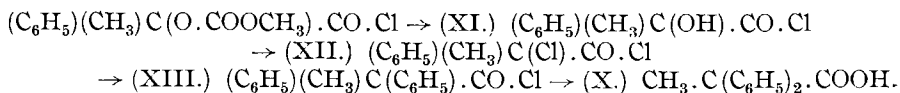
Carbomethoxy-benzilsäure (VI) dargestellt und diese dann mit Thionylchlorid behandelt. Wir erwarteten, daß hierbei das entsprechende Säurechlorid entstehen würde; das Versuchs-Ergebnis war aber ein höchst merkwürdiges: Die erhaltene Verbindung schmolz bei 118—119° und gab bei der Analyse 14.4% Cl, während das Carbomethoxy-benzilsäurechlorid nur 11.6% Cl erfordern würde. Der gefundene Chlor-Gehalt stimmt zwar mit dem für Benzilsäurechlorid (VII) berechneten überein, eine genauere Untersuchung der Verbindung zeigte jedoch, daß auch nicht dieses Chlorid, sondern die mit ihm isomere Diphenyl-chlor-essigsäure (VIII) vorlag. Möglicherweise sind demnach folgende Umwandlungen eingetreten:



Weiterhin wurde dann zunächst die *racem.* Carbomethoxy-atrolactinsäure dargestellt und in ihr Chlorid (IX) verwandelt. Das aus diesem bei der Friedel-Craftsschen Reaktion erhaltene Produkt gab bei der Analyse Zahlen, die mit den für Methyl-benzoin, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH}).\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$, berechneten übereinstimmten; letzteres schmilzt aber bei 65—66⁰¹¹⁾, während unsere Substanz sich erst bei 173—174° verflüssigte und als α, α -Diphenyl-propionsäure (X) identifiziert werden konnte. Wir nehmen an, daß die erste Phase der Reaktion sich wie folgt zum Ausdruck bringen läßt:



Die so entstandene Salzsäure wirkt dann auf denjenigen Teil des Carbomethoxy-atrolactinsäurechlorids ein, der bis dahin noch nicht an der Friedel-Craftsschen Reaktion teilgenommen hat, und verwandelt ihn in Atrolactinsäurechlorid (XI), wobei sich Kohlensäure entwickelt und Methylchlorid abgespalten wird. Die Hydroxylgruppe wird hiernach unter dem Einfluß der Salzsäure gegen Chlor ausgetauscht, so daß sich α -Phenyl- α -chlor-propionylchlorid (XII) bildet. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß, infolge der starken Sättigungskapazität der Phenyl-, wie auch der Methylgruppe, das direkt mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundene Chlor nur sehr wenig fest haftet und dementsprechend sich leicht austauschen läßt, während das Chloratom in der —CO.Cl-Gruppe fester gebunden sein dürfte. So könnte dann bei Gegenwart von Benzol und Aluminiumchlorid zunächst α, α -Diphenyl-propionylchlorid (XIII) entstehen, dessen Chloratom dann nicht gegen Phenyl, wohl aber bei der Einwirkung des Wassers gegen Hydroxyl ausgetauscht werden würde:



Auch die *l*-Atrolactinsäure wurde dann in ihr Carbomethoxyderivat verwandelt, das sich in äthylalkoholischer Lösung als rechtsdrehend erwies: $[\alpha]_D = +33.2^0$, und bei der Hydrolyse die ursprüngliche *l*-Oxy-säure zurücklieferte, ohne daß während dieses Prozesses irgendwelche Racemisierung

¹¹⁾ Roger, Journ. chem. Soc. London **127**, 518 [1925].

eingetreten wäre. Schließlich wurde noch die *racem.* α -Oxy- β -phenylpropionsäure ebenfalls in ihr Carbomethoxyderivat übergeführt; Versuche, letzteres in das entsprechende Säurechlorid zu verwandeln, führten jedoch zur Rückbildung der Oxy-säure.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf *racem.* Carbomethoxy-mandelsäurechlorid.

Beim Erwärmen mit einem Überschuß an Thionylchlorid geht die *racem.* Carbomethoxy-mandelsäure in ihr Chlorid über, das sich beim Umkrystallisieren aus Petroläther vom Sdp. 40—60° in glitzernden Nadeln abscheidet. Es schmilzt bei 39—40°, wie dies auch E. und H. O. L. Fischer³⁾ angegeben haben, die aber zur Darstellung Phosphorpentachlorid benutzten. Die Ausbeute war gut.

3.3 g *racem.* Carbomethoxy-mandelsäurechlorid wurden dann in 7 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, von welchem das Chlorid leicht aufgenommen wird. Hiernach wurden 30 ccm trocknes, thiophen-freies Benzol, sowie 5 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid hinzugefügt und das Gemisch mehrere Stunden erwärmt, bis die HCl-Entwicklung aufhörte. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbade wurde der Rückstand auf zerstoßenes Eis ausgegossen; dann wurden 6 ccm konz. Salzsäure hinzugegeben. Die wäßrige Schicht wurde von der Benzol-Schicht getrennt, letztere mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen der Benzol-Lösung auf ein kleineres Volumen schieden sich 3.1 g eines festen Körpers ab, der mehrmals aus einem Gemisch von Benzol mit Petroläther vom Sdp. 40—60° umgelöst wurde. Die so erhaltenen Nadeln verflüssigten sich bei 134—135°; dies ist annähernd derselbe Schmelzpunkt, den Mc Kenzie und Wren¹²⁾ für das *racem.* Benzoin zu 132.5—133° angegeben haben. Die Verbindung reduzierte Fehlingsche Lösung jedoch nicht. Als eine Spur unseres Produktes mit konz. Schwefelsäure erwärmt wurde, zeigte sich eine smaragdgrüne Färbung. Auch durch die Analyse:

$C_{20}H_{16}O$. Ber. C 88.2, H 5.9. Gef. C 88.3, H 6.1. (Für Benzoin ber. C 79.2, H 5.7),

ließ sich die Verbindung mit dem früher „Triphenyl-vinylalkohol“¹³⁾ genannten Phenyl-desoxybenzoin (I) identifizieren. Überdies wurde der Schmelzpunkt unseres Präparates nicht heruntergedrückt, als eine Probe desselben mit einem Phenyl-desoxybenzoin vermischt wurde, das wir uns durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Diphenyl-chlor-acetylchlorid bereitet hatten¹⁴⁾.

Ähnliche Resultate wurden erhalten, als Benzol statt des Schwefelkohlenstoffs als Lösungsmittel verwendet wurde. Die Umsetzung wurde auch bei Gegenwart von Pyridin durchgeführt, da die Möglichkeit gegeben war, daß hierdurch einer Hydrolyse der Carbomethoxygruppe vorgebeugt werden konnte; aber auch unter diesen Bedingungen bestand das Produkt aus Phenyl-desoxybenzoin.

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London **93**, 311 [1908].

¹³⁾ K. H. Meyer und Gottlieb-Billroth, B. **54**, 575 [1921]; Mc Kenzie und Roger, Journ. chem. Soc. London **125**, 849 [1924].

¹⁴⁾ Mc Kenzie und Boyle, *ibid.* **119**, 1131 [1921].

Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf *racem.* Carbäthoxy-mandelsäurechlorid (nach Versuchen von Stig Bergman).

Eine Lösung von *racem.* Mandelsäure (10 g) in einem Gemisch von Chloroform (100 ccm) und *N*-Dimethyl-anilin (16 g) wurde auf -13° abgekühlt und dann langsam mit Chlor-ameisensäure-äthylester (8 g) vermischt. Nach 3-stdg. Stehen bei 0° wurde das Gemisch mit einer wäßrigen Kaliumbicarbonat-Lösung durchgeschüttelt. Dann wurde die wäßrige Lösung abgetrennt, mit Äther extrahiert und mit Salzsäure angesäuert, worauf sich das Carbäthoxyderivat der Säure als Öl abschied. Das Öl wurde in Äther aufgenommen und der Äther-Auszug mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers hinterblieb wiederum ein Öl, das aber beim Stehen im Vakuum nach und nach erstarrte. Es wurde hiernach aus einem Gemisch von Benzol mit Petroläther vom Sdp. $40-60^{\circ}$ umkrystallisiert. Ausbeute 4.5 g.

Die *racem.* Carbäthoxy-mandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot COOC_2H_5) \cdot COOH$, krystallisiert in zu Rosetten angeordneten Nadeln, die etwas unscharf zwischen 79° und 82° schmelzen.

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. C 58.9, H 5.3. Gef. C 59.0, H 5.5.

10 g des aus der Säure mittels Thionylchlorids gewonnenen Säurechlorids wurden in einer Mischung von 20 ccm Schwefelkohlenstoff mit 40 ccm Benzol gelöst und mit 10 g frisch sublimiertem Aluminiumchlorid wie oben behandelt. Hierbei wurden 7 g Phenyl-desoxybenzoin erhalten.

Umwandlung von Benzoin in Phenyl-desoxybenzoin.

Leitet man Chlorwasserstoff-Gas in eine Lösung von 5 g Benzoin in 100 ccm Benzol ein und erwärmt dann unter zeitweilig erneuertem Einleiten von HCl 3 Stdn. auf dem Wasserbade, so ergibt sich keine Andeutung für eine Bildung von Desylchlorid, und das zurückgewonnene Produkt ist nichts anderes als Benzoin selbst. Ist aber während des Erhitzens Aluminiumchlorid zugegen, so entsteht Phenyl-desoxybenzoin, vermutlich unter intermediärer Bildung von Desylchlorid (III).

Beispielsweise wurde eine Lösung von 10 g Benzoin in 180 ccm Benzol mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt und dann mit 20 g Aluminiumchlorid $2\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt. Hierauf wurde das Gemisch auf Eis ausgegossen, konz. Salzsäure hinzugefügt, der sich hierbei abscheidende feste Körper gesammelt und mit dem gleichfalls festen Produkt gemischt, das man aus der Benzol-Lösung erhielt. Als das Ganze hiernach aus rektifiziertem Spiritus umgelöst wurde, ergaben sich 1.5 g reines Phenyl-desoxybenzoin, das durch seinen Schmelzpunkt und die oben erwähnte Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure identifiziert wurde.

l-Carbomethoxy-mandelsäure.

10 g *l*-Mandelsäure wurden mit 6.8 g Chlor-ameisensäure-methylester behandelt, wobei das Verfahren ein ähnliches war, wie das für die *racem.* Verbindung beschriebene. Die Ausbeute an Rohsäure betrug 7.5 g. Durch Umlösen aus Benzol und Petroläther vom Sdp. $60-80^{\circ}$ ließen sich 4 g optisch reiner Säure gewinnen.

Die *l*-Carbomethoxy-mandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot COOCH_3) \cdot COOH$, krystallisiert in rechtwinkligen Platten, die bei $111-112^{\circ}$ schmelzen.

$C_{10}H_{10}O_6$. Ber. C 57.1, H 4.8. Gef. C 57.0, H 4.9.

Sie ist wenig löslich in Wasser und leichtem Petroläther, aber gut löslich in Benzol und Aceton.

Ihre spezif. Drehung wurde in Aceton bei $l = 2$ und $c = 2.508$ bestimmt.

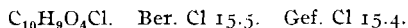
$$\begin{aligned} \alpha_{4563}^{17} &= -5.40^{\circ}, & [\alpha]_{4563}^{17} &= -107.7^{\circ}; \\ \alpha_D^{17} &= -6.90^{\circ}, & [\alpha]_D^{17} &= -137.6^{\circ}; \\ \alpha_{5461}^{17} &= -7.77^{\circ}, & [\alpha]_{5461}^{17} &= -154.9^{\circ}; \\ \alpha_{4831}^{17} &= -14.72^{\circ}, & [\alpha]_{4831}^{17} &= -293.4^{\circ}. \end{aligned}$$

Eine Lösung von 1 g *l*-Carbomethoxy-mandelsäure in 25 cm³ 0.937-*n*. Natronlauge wurde 1 Stde. bei 30° aufbewahrt, dann mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die sich hierbei ergebende Säure schmolz bei 130–132° und war fast reine *l*-Mandelsäure, wie die folgende Bestimmung des Drehungsvermögens in wäßriger Lösung zeigte:

$$l = 1, c = 2.296; \alpha_D^{16} = -3.54^{\circ}, [\alpha]_D^{16} = -154.2^{\circ}.$$

l-Carbomethoxy-mandelsäurechlorid.

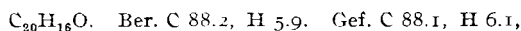
5 g *l*-Carbomethoxy-mandelsäure wurden in 15 g Thionylchlorid aufgenommen und so lange (4 Stdn.) erhitzt, bis die HCl-Entwicklung aufgehört hatte. Dann wurde die Lösung über Natronkalk eindunsten gelassen, wobei der Rückstand krystallisierte. Beim Umlösen aus Petroläther vom Sdp. 60–80° schied sich das *l*-Carbomethoxy-mandelsäurechlorid, $C_8H_5.CH(O.COCH_3).CO.Cl$, in Nadeln ab, die bei 42–43° schmolzen.



Drehungsvermögen in Aceton:

$$l = 1, c = 2.704; \alpha_D^{17} = -3.73^{\circ}, [\alpha]_D^{17} = -138.1^{\circ}.$$

3.7 g des Säurechlorids wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und dann mit Benzol + Aluminiumchlorid behandelt, wie dies weiter oben bei dem optisch inaktiven Isomeren beschrieben worden ist. Ausbeute an Rohprodukt 4 g. Als letzteres aus leichtem Petroläther umgelöst wurde, schieden sich 2 g Nadeln vom Schmp. 134–135° ab. Bei der polarimetrischen Prüfung in Aceton ($c = 2$) erwiesen sich diese als optisch inaktiv; sie bestanden, wie die Analyse:



bestätigte, aus Phenyl-desoxybenzoin.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf *racem.* Carbomethoxy-mandelsäurechlorid.

11 g des Säurechlorids (1 Mol.) wurden allmählich zu einem Grignard-Reagens hinzugegeben, das aus 46 g Brom-benzol (6 Mol.) bereitet war. Dann wurde 4 Stdn. erhitzt, mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt, entstandenes Diphenyl im Dampf-Strom abdestilliert, der Äther-Auszug mit wäßriger Natriumbicarbonat-Lösung extrahiert und schließlich der Äther verdampft. Das Produkt war ein teilweise öliges, fester Stoff, der aus einem Gemisch von Benzol mit Petroläther umkrystallisiert wurde. Ausbeute 10 g. Bei zwei weiteren Krystallisationen wurden Nadeln erhalten, die bei 167–167.5°

schmolzen und sich als Triphenyl-äthylenglykol (V) erwiesen, für welches Acree¹⁵⁾ den Schmp. 167⁰ angegeben hat.



Beim Erwärmen dieser Substanz mit konz. Schwefelsäure trat die für Phenyl-desoxybenzoin charakteristische smaragdgrüne Färbung auf, weil das Glykol beim Lösen in der Säure Wasser abspaltet.

Als das aus 10 g Brom-benzol (1 $\frac{1}{2}$ Mol.) bereitete Grignard-Reagens allmählich (innerhalb 6 Stdn.) zu einer ätherischen Lösung von 9 g *racem.* Carbomethoxy-mandelsäurechlorid (1 Mol.) hinzugefügt wurde, ergab sich nach dem Aufarbeiten in der üblichen Weise ein Öl, das Fehlingsche Lösung nicht reduzierte und anscheinend kein Benzoin enthielt.

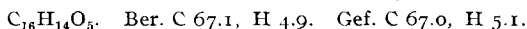
Carbomethoxy-benzilsäure.

Die Einwirkung des Chlor-ameisensäure-methylesters auf die in einem Gemisch von Chloroform und *N*-Dimethyl-anilin gelöste Benzilsäure schritt viel langsamer voran als bei der Mandelsäure, und die Ausbeuten an Carbomethoxyderivat waren recht gering.

Als z. B. 7 g Chlor-ameisensäure-methylester zu einer Lösung von 7 g Benzilsäure in 16.8 g Dimethyl-anilin und 100 ccm Chloroform bei -10° hinzugegeben wurden, erreichte die Ausbeute an Carbomethoxyderivat 3.5 g, in der Regel war sie allerdings wesentlich kleiner.

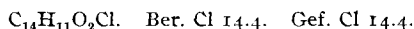
Das Ergebnis gestaltete sich günstiger, als das Dimethyl-anilin durch Pyridin ersetzt wurde. So wurden z. B. 3 g Chlor-ameisensäure-methylester unter stetem Durchrühren des Gemisches zu einer auf -12° abgekühlten Lösung von 3 g Benzilsäure in 30 ccm trockenem Chloroform und 4.8 g ebenfalls trockenem Pyridin allmählich hinzugegeben. Nach 1-stdg. Stehen bei 0° und anschließendem 3-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur wurde das Gemisch mit eisgekühlter verd. Salzsäure durchgeschüttelt, die Chloroform-Lösung mit eiskaltem Wasser gewaschen und mit wäßriger Kaliumbicarbonat-Lösung extrahiert. Das Kaliumsalz der Carbomethoxy-säure ist in Wasser etwas schwer löslich. Seine Lösung wurde mit Äther extrahiert, dann der Äther durch Evakuieren bei gewöhnlicher Temperatur aus der Lösung entfernt und die Carbomethoxy-säure aus der eiskalten Lösung ihres Kaliumsalzes durch Zufügen von ebenfalls eiskalter verd. Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeute an dieser bereits reinen Säure betrug 3.5 g.

Die Carbomethoxy-benzilsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{O}.\text{COOCH}_3).\text{COOH}$, ist in Wasser und Petroläther vom Sdp. 80–100⁰ nur spärlich löslich. Aus letzterem scheidet sie sich in Nadeln vom Schmp. 94–95⁰ ab.



Einwirkung von Thionylchlorid auf Carbomethoxy-benzilsäure.

3.5 g der Säure wurden so lange mit Thionylchlorid erhitzt, bis die HCl-Entwicklung aufhörte; dann wurde die Lösung über Natronkalk evakuiert. Das resultierende zähflüssige Öl wurde mit Petroläther vom Sdp. 40–60⁰ verrieben, wobei sich 1.3 g eines weißen, festen Körpers absetzten. Als dieser 2-mal aus Petroläther umgelöst wurde, ergaben sich rhombische Platten vom Schmp. 118–119⁰, die als Diphenyl-chlor-essigsäure erkannt wurden.



¹⁵⁾ B. 37, 2762 [1904].

Ein Gemisch dieser Säure mit einer Probe Diphenyl-chlor-essigsäure, die durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzilsäure in Kohlenstofftetrachlorid-Lösung¹⁶⁾ dargestellt worden war, schmolz scharf bei 118—119°.

Die durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Carbomethoxy-benzilsäure erhaltene Säure wurde auf dem Wasserbade 3 Stdn. mit einem Überschuß an 2-n. Natronlauge erhitzt; die Lösung des hierbei entstandenen Natriumsalzes wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert, der die in Freiheit gesetzte Benzilsäure aufnahm.

racem. Carbomethoxy-atrolactinsäure.

10 g aus Acetophenon dargestellter *racem.* Atrolactinsäure wurden in einem Gemisch von 9,6 g Pyridin und 100 ccm Chloroform gelöst und dann 5,8 g Chlor-ameisensäure-methylester allmählich zu der auf -12° abgekühlten Mischung hinzugefügt. Das weitere Verfahren war ähnlich, wie das für die Darstellung der Carbomethoxy-benzilsäure ausgearbeitete. Ausbeute 11 g.

Die *racem.* Carbomethoxy-atrolactinsäure, $(C_6H_5)(CH_3)C(O.COCH_3).COOH$, scheidet sich aus einem Gemisch von Benzol mit Petroläther vom Sdp. 40—60° in rechtwinkligen Prismen vom Schmp. 134—135° ab.

$C_{11}H_{12}O_6$. Ber. C 58,9, H 5,4. Gef. C 58,9, H 5,4.

In Wasser, Benzol und leichtem Petroläther von gewöhnlicher Temperatur ist die Säure nur wenig löslich. Als ihre Lösung in 2-n. Natronlauge 1 Stde. bei 30° aufbewahrt wurde, trat rasch Verseifung ein, und beim Ansäuern mit verd. Salzsäure ergab sich *racem.* Atrolactinsäure, die mit Äther extrahiert werden konnte.

Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf *racem.* Carbomethoxy-atrolactinsäurechlorid.

Zwecks Gewinnung des Chlorids wurden 4 g der Säure mit 13 g Thionylchlorid erhitzt. Das hierbei erhaltene Öl erstarrte nach dem Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids allmählich, als es in das Vakuum über Natronkalk gestellt wurde. Die festgewordene Masse wurde dann aus Petroläther vom Sdp. 80—100° umkrystallisiert. Ausbeute 2,5 g.

Das *racem.* Carbomethoxy-atrolactinsäurechlorid, $(C_6H_5)(CH_3)C(O.COCH_3).CO.Cl$, bildet rechtwinklige Nadeln vom Schmp. 88—89°.

$C_{11}H_{11}O_4Cl$. Ber. Cl 14,6. Gef. Cl 14,5.

Zu einer Lösung von 11 g dieses Chlorids in 110 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol wurden 14 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid hinzugefügt, das Gemisch nach 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade auf Eis ausgegossen und mit konz. Salzsäure zerlegt. Nach dem Einengen der Benzol-Lösung bis auf ein kleines Volumen schieden sich 5 g eines braunen, krystallinischen, festen Körpers ab, der sich bei mehrmaligem Umlösen aus Benzol + Petroläther in viereckige, farblose Tafeln (2,5 g) verwandelte, deren Schmp. bei 173—174° lag. Das Produkt löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in wäßriger Soda-Lösung unter Entwicklung von Kohlensäure und läßt sich durch Zufügen von verd. Salzsäure wieder ausfällen. Aus verd. Alkohol krystallisiert die Verbindung in farnkraut-artigen Blättchen; sie ist α, α -Diphenyl-propionsäure, die nach Meerwein¹⁷⁾ bei 174° schmilzt.

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 79,6, H 6,2. Gef. C 79,6, H 6,3.

¹⁶⁾ Stollé, B. 43, 2471 [1910].

¹⁷⁾ A. 396, 261 [1913].

Die Säure wurde dann auch noch durch die Analyse ihres Silbersalzes charakterisiert.

$C_{15}H_{13}O_2Ag$. Ber. Ag 32.4. Gef. Ag 32.3.

d-Carbomethoxy-atrolactinsäure.

Eine *l*-Atrolactinsäure, die durch Spaltung der *racem.* Säure mit Hilfe von Morphin gewonnen worden war, gab bei der polarimetrischen Prüfung in äthylalkoholischer Lösung bei $l = 2$ und $c = 3.4024$: $\alpha_D = -2.54^\circ$, $[\alpha]_D = -37.4^\circ$. Dieser Wert stimmt mit der von McKenzie und Clough¹⁸⁾ für die gleiche Säure angegebenen spezif. Drehung überein.

Zu einer Lösung von 3 g dieser *l*-Säure in 30 ccm Chloroform + 3 g Pyridin wurden bei -12° 1.8 g Chlor-ameisensäure-methylester hinzugefügt. Aufarbeitung dann wie gewöhnlich. Beim Zersetzen der Lösung des Kaliumsalzes der Carbomethoxy-säure mit eiskalter Salzsäure schied sich die Säure als Öl ab, das mit Äther extrahiert wurde. Das aus der Äther-Lösung wiederum ölig erhaltene Produkt war nach 2-tägigem Stehen im Vakuum fest geworden. Nach 2-maligem Umlösen aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther betrug die Ausbeute 2 g.

Als an Stelle des Pyridins *N*-Dimethyl-anilin verwendet wurde, war die Ausbeute nicht so gut, denn 5 g *l*-Atrolactinsäure gaben in diesem Falle nur 1.2 g Carbomethoxy-säure.

Die *d*-Carbomethoxy-atrolactinsäure, $(C_6H_5)(CH_3)C(O.COCH_3).COOH$, krystallisiert in Nadeln vom Schmp. $77-79^\circ$.

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. C 58.9, H 5.4. Gef. C 58.8, H 5.4.

Sie ist schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol, Aceton und Äthylalkohol ziemlich leicht löslich, wird aber von Wasser und Petroläther nur in kleinen Mengen aufgenommen. Im Unterschied zu der linksdrehenden Säure, aus der sie dargestellt worden war, zeigte sie in äthylalkoholischer Lösung Rechtsdrehung:

$l = 1$, $c = 3.28$; $\alpha_D^{17} = +1.09^\circ$, $[\alpha]_D^{17} = +33.2^\circ$.

Bei der durch 1-stdg. Erwärmen mit 25 ccm 0.937-*n.* Natronlauge auf dem Wasserbade erreichten Hydrolyse von 1 g der Säure ergab sich *l*-Atrolactinsäure, die sich durch Ansäuern und Extrahieren mit Äther gewinnen ließ.

In Äthylalkohol zeigte sie bei $l = 1$ und $c = 3.367$:

$\alpha_D^{15} = -2.47^\circ$, $[\alpha]_D^{15} = -36.7^\circ$.

racem. Carbomethoxy- α -oxy- β -phenyl-propionsäure.

10 g der *racem.* Säure (Schmp. $97-98^\circ$), die wir uns aus Benzyl-brommalonsäure¹⁹⁾ dargestellt hatten, wurden in einer Mischung von 100 ccm Chloroform und 9.6 g Pyridin gelöst und dann bei -15° mit Chlor-ameisensäure-methylester behandelt. Dann wurde wie üblich aufgearbeitet. Beim Zufügen von Salzsäure zur wäßrigen Lösung ihres Kaliumsalzes wurde die Säure als Öl gefällt, das sich mit Äther ausschütteln ließ. Die 9 g des beim Abdampfen des Äthers hinterbleibenden Öles erstarrten beim Stehen im Vakuum; sie wurden dann aus einem Gemisch von Benzol mit Petroläther vom Sdp. $80-100^\circ$ umkrystallisiert. Ausbeute 7 g.

¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **97**, 1016 [1910].

¹⁹⁾ E. Fischer und Zemplén, B. **42**, 4891 [1909].

Die *racem.* Carbomethoxy- α -oxy- β -phenyl-propionsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot COOCH_3) \cdot COOH$, scheidet sich in rechtwinkligen Nadeln ab und schmilzt bei der gleichen Temperatur wie die Säure, aus welcher sie dargestellt wurde, nämlich bei $97-98^\circ$.

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. C 58.9, H 5.4. Gef. C 58.8, H 5.6.

Durch 4-stdg. Erhitzen mit *n*-Salzsäure läßt sie sich leicht hydrolysieren; auch durch $\frac{3}{4}$ -stdg. Erwärmen mit *n*-Natronlauge auf nur $25-30^\circ$ ist die Verseifung bequem zu erreichen. In beiden Fällen zeigte die isolierte Säure keine Depression ihres Schmelzpunktes, als sie mit α -Oxy- β -phenyl-propionsäure gemischt wurde.

Das bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf die Carbomethoxy-säure entstehende Produkt war ein Öl; alle Versuche, es in krystallisierte Form zu bringen, führten nur zur Isolierung der Oxy-säure an Stelle des Carbomethoxy-säurechlorids. Augenscheinlich wird das letztere mithin mit größter Leichtigkeit hydrolysiert.

Zum Schluß möchten die Verfasser dem Department of Scientific and Industrial Research ihren besten Dank für eine Beihilfe aussprechen, die Frl. Dr. Leslie gewährt wurde.

24. K. Rehorst: Zur Kenntnis einiger Oxy-säuren der Zuckergruppe, I.: *d*-Zuckersäure und *d*-Glykonsäure.

[Aus d. Institut für Biochemie u. landwirtschaftl. Technologie d. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 10. Dezember 1927.)

Die bei der Oxydation von Kohlenhydraten entstehenden Mono- und Dicarbonsäuren sind meist nicht in Form der freien Säuren bekannt, sondern werden bei ihrer Isolierung aus den Salzen gewöhnlich nur als Sirupe erhalten, aus denen sie, zum Teil erst nach längerem Stehen, in Form der Lactone krystallisieren. Dies gilt besonders von den wohl am gründlichsten untersuchten Oxydationsprodukten des Traubenzuckers, der *d*-Glykonsäure und der *d*-Zuckersäure. Auch von den Aldehyd-carbonsäuren, den Uron-säuren, kannte man die *d*-Glykuronsäure lange Zeit nur in Form des Lactons, des *d*-Glykurons. Nachdem F. Ehrlich¹⁾ gezeigt hatte, daß man die in der Pflanzenwelt weit verbreitete *d*-Galakturonsäure, die eine besondere Bedeutung als Hauptbestandteil der Pektinstoffe besitzt, aus ihren Salzen leicht in freier Form krystallisiert erhalten kann, haben weitere Untersuchungen von F. Ehrlich und K. Rehorst²⁾ erwiesen, daß unter Einhaltung bestimmter Bedingungen auch die *d*-Glykuronsäure aus dem Saponin der Zuckerrübe, sowie einer Reihe anderer Pflanzen als freie Säure krystallisiert zu gewinnen ist. Diese freie Säure zeigte gegenüber dem Lacton eine erheblich bessere Krystallisationsfähigkeit, die eine günstigere Darstellungsweise mit größerer Ausbeute ermöglichte. Die bei der Isolierung der *d*-Galakturonsäure und der *d*-Glykuronsäure gemachten Erfahrungen wurden dann dazu benutzt, um eine allgemein anwendbare Gewinnungsmethode der freien *d*-Glykuronsäure aus leicht zugänglichen, gepaarten *d*-Glykuronsäure-Verbindungen auszuarbeiten. Am einfachsten

¹⁾ Chem.-Ztg. **41**, 197 [1917]; Dtsch. Zuckerind. **49**, 1046 [1924] (C. **1924**, II 2797); Biochem. Ztschr. **168**, 263, **169**, 13 [1925]; Ztschr. angew. Chem. **1927**, 1305.

²⁾ B. **58**, 1989 [1925].