

vermeintliche, an gefaultem Fleisch festgestellte „spektroskopische Kopro-porphyrin-Befunde“ erklären lassen. Das erst viel später von Hans Fischer auf etwa demselben Wege gewonnene und von ihm als „Deutero-porphyrin“ beschriebene Porphyrin gibt nach der Überführung in die Eisenkomplex-Verbindung die Pyridin-Hämochromogen-Probe mit denselben Werten wie die Eisenkomplexverbindung meines Koprato-porphyrins. Mit ihm ist H. Fischers Deutero-porphyrin höchstwahrscheinlich identisch, steht ihm wenigstens sehr nahe. Angesichts seiner eingehenden Besprechung des Deutero-porphyrins hätte Hans Fischer dort auch auf meine vorherige Entdeckung des Koprato-porphyrins hinweisen müssen.

Gegen eine derartig weitgehende Außerachtlassung unserer Forschungs-Ergebnisse auf dem Gebiete der Porphyrine lege ich Verwahrung ein, nicht minder gegen die jeder sachlichen Berechtigung entbehrende Anfechtung einzelner unserer Arbeitsverfahren und den Versuch, das Verdienst an wichtigen hiesigen Forschungs-Ergebnissen für sich in Anspruch zu nehmen.

120. J. Böeseke und B. B. C. Felix: Über die Konfiguration des Pentaerythrits.

(Eingegangen am 28. Februar 1928.)

Bei den kristallographischen Untersuchungen und besonders bei den röntgenologischen Arbeiten der letzten Jahre ist mehrfach die Frage aufgeworfen worden, ob eine Struktur, wie sie sich im festen Zustande kundgibt, ohne weiteres auf den Molekülbau im flüssigen (resp. gelösten) Zustande übertragen werden darf. Dies kann meines Erachtens nur durch rein (physiko-)chemische Untersuchungen entschieden werden, und darum ist die im Februar-Heft dieser Zeitschrift erschienene Arbeit über ein Spiran des Pentaerythrits¹⁾ mit Freuden zu begrüßen. Da wir jedoch seit fast 2 Jahren mit demselben Problem beschäftigt sind, wollen wir einige Resultate dieser Untersuchung hier mitteilen.

Das Pentaerythrit-Problem erregt gerade jetzt das allgemeine Interesse, weil das Röntgen-Bild eine pyramidale Form ausgewiesen hat, während man für eine Substanz mit einem Kohlenstoffatom, das an vier gleiche Gruppen gebunden ist, eine tetraedrische Form erwarten sollte. Der feste Pentaerythrit scheint also pyramidal orientiert zu sein; aber auch das Tetraacetat hat in gelöstem Zustande ein abnorm großes elektrisches Dipolmoment²⁾, und dies macht eine regulär-tetraedrische Orientierung des gelösten oder geschmolzenen Moleküls wenig wahrscheinlich.

Nun scheint jedoch die Auswahl zwischen diesen beiden Formen verhältnismäßig leicht zu sein, denn der Pentaerythrit ist unschwer mit 2 Mol. eines Aldehyds oder Ketons, bzw. einer Ketonensäure, zu Verbindungen vom Typus $C[C_2H_4O_2 > CRR^1]_2$ kondensierbar. Steht das zentrale Kohlenstoffatom im Schwerpunkt eines Tetraeders, dann ist das Gebilde asymmetrisch und muß in zwei enantiomorphe Isomere gespalten werden können. Steht das Kohlenstoffatom dagegen an der Spitze einer Pyramide, dann müssen *cis-trans*-Isomere gebildet werden können.

¹⁾ P. Pfeiffer und P. Backes, B. **61**, 434 [1928].

²⁾ L. Ebert und H. v. Hartel, Naturwiss. **1927**, 669.

Zwar ist es dem einen von uns (Felix) einmal gelungen, einen optisch-aktiven Dibenzal-pentaerythrit zu erhalten, der augenscheinlich durch spontane Spaltung des Racemates entstanden war, und von dem wir durch Analyse, Molekulargewichts-Bestimmung und Racemisieren mittels salzsäurehaltigen Chloroforms mit Gewißheit haben feststellen können, daß er ein optisches Isomeres des gewöhnlichen Dibenzal-pentaerythrits ist, aber trotz vieler Anstrengungen ist es uns bis jetzt niemals gelungen, diese Spaltung zu wiederholen³⁾.

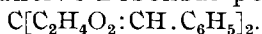
Auch ist es uns niemals möglich gewesen, eines der sauren Kondensationsprodukte des Pentaerythrits mit 2 Mol. einer Keton- oder Aldehydsäure auf dem gewöhnlichen Wege in ihre optischen Komponenten zu spalten. Die tetraedrische Konfiguration ist also möglich, aber wenig stabil, und man sollte erwarten, daß demzufolge leichter ein Paar von *cis-trans*-Isomeren zu gewinnen sein würde. Aber obgleich die Kondensation des Pentaerythrits mit Aldehyden, Ketonen usw. sehr gut von statten geht und die Produkte meist schön kristallisieren, ist es uns doch niemals gelungen, ein Anzeichen für diese Isomerie zu entdecken. Die pyramidale Konfiguration ist also gewiß ebenfalls sehr labil.

Aus diesen vorläufigen Wahrnehmungen möchte man im Hinblick auf das Röntgen-Diagramm des festen Pentaerythrits schließen, daß der Pentaerythrit (und seine Dibenzalverbindung) ein sehr bewegliches System ist, das vielleicht noch in der pyramidalen Form in Lösung geht, aber in flüssigem Zustande sicherlich teilweise tetraedrisch orientiert ist. Nimmt man an, daß die beiden Formen in Lösung vorkommen, dann könnte man sich denken, daß das zentrale Kohlenstoffatom hin und her pendelt zwischen einer Lage im Innern und einer außerhalb des Tetraeders. Angesichts der Labilität des cyclischen Dibenzal-pentaerythrits müßte man, dieser Auffassung zufolge, annehmen, daß die beiden Ringebenen, die im Tetraeder einen Winkel miteinander bilden, in der gleichen Ebene zu liegen kommen, so daß sowohl die optische als auch die *cis-trans*-Isomerie aufgehoben ist, eine Vorstellung, die allerdings etwas revolutionär anmutet.

Jedenfalls haben wir das Tetraeder einmal festlegen können, und wenn es uns oder anderen gelingt, es wieder zu erhalten, resp. auf andere Weise die Asymmetrie dieser und ähnlicher Verbindungen zu beweisen, dann ist obige Vorstellung überflüssig, und es ist anzunehmen, daß der Pentaerythrit im flüssigen Zustande tetraedrisch entwickelt ist, oder besser gesagt: er läßt sich in diesem und nicht im pyramidalen Zustande festlegen.

Beschreibung der Versuche.

Der optisch-aktive Dibenzal-pentaerythrit,



6 g Pentaerythrit wurden mit 10 g Benzaldehyd-diacetal, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 10 ccm absol. Alkohol und 1 ccm absol.-alkohol. Salzsäure von 7.5% gelinde erwärmt. Der Pentaerythrit löste sich, und unmittelbar darauf bildete sich eine schwere, weiße Krystallmasse, die sofort scharf abgesaugt wurde. Ausbeute 12 g; Schmp. 164—168°.

³⁾ Wir besitzen noch ungefähr 0.3 g dieser interessanten Substanz und beabsichtigen, davon Röntgenogramme herzustellen.

Das Produkt wurde mit 100 ccm absol. Alkohol aufgeköcht und vom Ungelösten abgegossen. Aus dem Alkohol krystallisierte Fraktion I vom Schmp. 162—164°; sie zeigte schwache Rechtsdrehung. Diese Operation wurde 2-mal wiederholt. Fraktion II (Schmp. 189—195°) und Fraktion III (Schmp. 190—194°) wogen zusammen 4 g. Alle drei Fraktionen bildeten glänzende, sechseckige Täfelchen; Fraktion II und III, noch 2-mal umkrystallisiert, schmolzen bei 188—189°.

$C_{10}H_{20}O_4$. Ber. C 73.0, H 6.42. Gef. C 72.7, 73.0, H 6.56, 6.50.
Mol.-Gew. (Rast) in Campher: Gef. 296. Ber. 312.

Misch-Schmp. mit Dibenzal-pentaerythrit (Schmp. 160°) aus der Sammlung unserer Hochschule: 165—178°. Mit Phenyl-hydrazin-Hydrochlorid in verd.-alkohol. Lösung wurden 99% der berechneten Menge Benzaldehyd-phenyl-hydrazon, Schmp. 155—156°, erhalten.

Drehung der Polarisations-Ebene:

1.25 g Sbst. in 25 ccm $CHCl_3$: $\alpha_D = +3.07^0$, $[\alpha]_D = +30^0$.

Nach Abdampfen des Chloroforms war der Schmelzpunkt unverändert 188—189°, die Drehung aber etwas zurückgegangen:

0.850 g Sbst. in 20 ccm $CHCl_3$: $\alpha_D = +2.55^0$, $[\alpha]_D = +27^0$.

Wird die Substanz in $CHCl_3$ gelöst und etwas HCl-haltiges Chloroform zugefügt, dann sieht man im Polarisationsrohr die Aktivität schnell abnehmen; in wenigen Minuten war die Drehung auf 0° gesunken, und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb der inaktive, gewöhnliche Dibenzal-pentaerythrit, Schmp. 160°, zurück. Die größte Fraktion (I) zeigte, wie gesagt, eine kleine Rechtsdrehung; sie war aber größtenteils das Racemat, d. h. die linksdrehende Modifikation hatte sich racemisiert.

Wir haben dieses Experiment viele Male wiederholt und auch versucht, das Racemat durch langsame Krystallisation zu spalten; bis jetzt ist es uns nicht gelungen, ein aktives Produkt zu erlangen.

Dichloral-pentaerythrit, $C[C_2H_4O_2:CH.CCl_3]_2$.

Werden 40.8 g Pentaerythrit mit 120 g Chloralhydrat und 250 g konz. Schwefelsäure 4 Stdn. auf 65—70° erwärmt, dann erhält man beim Ausgießen 106 g Dichloral-pentaerythrit (90% Ausbeute). Aus Xylol umkrystallisiert, schmolz die Substanz bei 275°.

$C_8H_{10}O_4Cl_6$. Ber. Cl 53.8. Gef. Cl (nach ter Meulen-Heslinga) 53.6, 53.8.

Bei fraktioniertem Krystallisieren bekamen wir immer dasselbe Produkt, ohne Anzeichen für die Existenz eines Stereoisomeren.

Diacetessigester-pentaerythrit, $C[C_2H_4O_2:C(CH_3).CH_2.COOC_2H_5]_2$.

40 g Pentaerythrit, 200 g Acetessigester, 100 ccm absol. Alkohol und 5 ccm 2-n. absol.-alkohol. Salzsäure wurden einige Stunden gekocht; dann wurden der Alkohol und der Überschuß an Acetessigester abdestilliert und der Rückstand im Kathoden-Vakuum destilliert: Sdp.₀ 145—150°. Sehr schwerflüssiges Liquidum.

$C_{17}H_{28}O_8$. Ber. C 56.6, H 7.8. Gef. C 56.2, 56.4, H 7.8, 7.7.

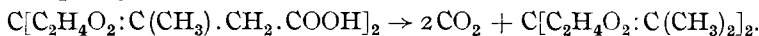
Wird die Substanz mit alkoholischer Kalilauge verseift, dann schlägt sich das Kaliumsalz des Diacetessigsäure-pentaerythrits nieder; schüttelt man dieses Salz mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Äther,

dann verwandelt es sich in KCl, während die freie Säure in Lösung geht. Nach Vertreiben des Äthers bleibt ein Krystallpulver zurück.

Titration: 0.1272 g Sbst.: 5.96 ccm 0.12-n. Ba(OH)₂-Lsg.

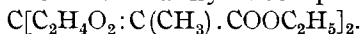
Gef. Mol.-Gew. 305. Ber. für die zweibasische Säure C₁₃H₂₀O₈ 304.

Ein Schmelzpunkt ist nicht festzustellen; bei ungefähr 100° spaltet sich Kohlensäure ab, und es bildet sich quantitativ der Diaceton-pentaerythrit vom Schmp. 115—116°:



Wir haben diese Säure auf verschiedene Weise mit Strychnin, Brucin, Kodein und *l*-Phenyl-amino-äthan zu spalten versucht. Wir stellten uns Salze mit 1 oder 2 Mol. der aktiven Basen her und bemühten uns, sie durch fraktionierte Krystallisation oder durch fraktionierte Extraktion zu trennen, immer aber kamen wir nach dem Entfernen des Alkaloids wieder zur unveränderten inaktiven Säure.

Di-brenztraubensäure-äthylester-pentaerythrit,



Dieses Spiran wurde wie die Acetessigester-Verbindung hergestellt; nur wurde hier nach dem Kochen mit alkoholischer Salzsäure Benzol zugefügt und das ternäre Gemisch: Alkohol-Wasser-Benzol langsam abdestilliert.

Die Verbindung selbst wurde wiederum im Kathoden-Vakuum destilliert, wobei sie zwei Fraktionen lieferte:

Fraktion I: Sdp.₀ 145°; Mol.-Gew. (durch Verseifung bestimmt): Gef. 338. Ber. 332.

Fraktion II: Sdp.₀ 145—165°. Nach einiger Zeit setzte sich eine feste Substanz ab, die, aus Äther unkrystallisiert, bei 95° schmolz. Mol.-Gew. (durch Verseifung bestimmt): 223. Ber. für einen cyclischen Monoäther C(CH₂.OH)₂[C₂H₄O₂:C(CH₂).COOC₂H₅] 222.

Fraktion I wurde in einer Ausbeute von 60% erhalten. Hieraus wurde durch Verseifen mit alkohol. Natronlauge das Natriumsalz des Dibrenztraubensäure-pentaerythrits abgeschieden und dieses mit H₂SO₄ und Äther in die freie Säure verwandelt. Diese schmolz unzersetzt bei 238°.

Titration: 0.064 g Sbst.: 7.9 ccm 0.0574-n. Ba(OH)₂-Lsg.

Ber. Mol.-Gew. 276. Gef. Mol.-Gew. 280.

Auf ganz ähnliche Weise wurde der Dilävilinsäure-pentaerythrit erhalten. Schmp. 186—188°.

Mit den beiden letztbeschriebenen Säuren sind Spaltungsversuche im Gange.

Weiter sind die folgenden Verbindungen hergestellt worden: Di-*[m*-benzaldehyd-sulfonsäure]-pentaerythrit, Di-*[m*-terephthalaldehydsäure]-pentaerythrit und Di-*[m*-dimethylamino-benzaldehyd]-pentaerythrit. Die letztere Substanz ist schon von Radulescu⁴⁾ hergestellt worden; er hat auch einige vergebliche Spaltversuche mit Weinsäure und Brom-campher-sulfonsäure angestellt. Wir werden diese Versuche auch mit anderen Säuren wiederholen.

Delft, Februar 1928. Laborat. für organ. Chem. d. Techn. Hochschule.

⁴⁾ C. 1923, III 138, 1924, I 2249.