

Benzpinakon - monophenyläther, $(C_6H_5)_2C(O.C_6H_5).C(OH)(C_6H_5)_2$.

Man gibt 10 g Phenyl-benzoin-monophenyläther zu der aus 20 g Brom-benzol bereiteten Phenyl-magnesiumbromid-Lösung und arbeitet wie oben auf. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird die Substanz schon krystallin erhalten. Man krystallisiert zweimal aus Toluol-Xylol-Petroläther (1:1:4) um. Farblose Krystalle, Schmp. 219^0 , unlöslich in Alkohol, Ligroin, kaltem Äther, löslich in Benzol und Toluol. Ausbeute 8 g, das sind 66% der Theorie.

0.1515 g Stbst.: 0.4913 g CO_2 , 0.0835 g H_2O .

$C_{33}H_{36}O_2$. Ber. C 88.85, H 6.00. Gef. C 88.62, H 6.16.

Umlagerung der Halbäther zu β -Benzpinakolin.

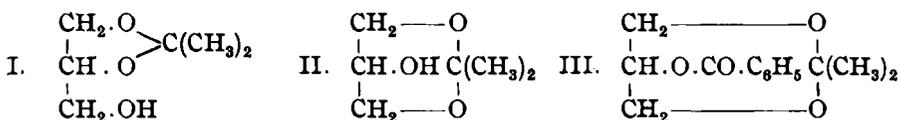
Man erwärmt jeweils 2 g der Benzpinakon-monoalkyläther mit ca. 5 ccm Bromwasserstoff-Eisessig ganz kurz zum Sieden. Nach dem Erkalten krystallisiert β -Benzpinakolin aus; man verdünnt etwas mit Wasser, saugt ab und wäscht mit etwas Alkohol nach. Die Substanz ist vollkommen rein, braucht also nicht umkrystallisiert zu werden. Ausbeute quantitativ.

368. Neal M. Carter¹⁾: Notiz über ein neues Aceton-glycerin (α, α' -Isopropyliden-glycerin).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]

(Eingegangen am 23. August 1930.)

Der Entdecker des Aceton-glycerins Emil Fischer²⁾ hat schon auf die Möglichkeit zweier isomerer Formen hingewiesen. Für das gewöhnliche Aceton-glycerin haben Irvine, Macdonald und Soutar³⁾



durch Untersuchung seines Methyläthers die Formel I bewiesen, und neuerliche Versuche⁴⁾ über die Kondensation von Aceton mit Glycerin, die an Stelle des üblichen Chlorwasserstoffs wasser-freies Kupfersulfat als Kondensationsmittel benützen, kommen zu demselben Ergebnis.

¹⁾ Die vorliegende Untersuchung ist mit Unterstützung des Canadian National Research Council ausgeführt worden, und zwar mit freundlicher Erlaubnis des Hrn. Prof. M. Bergmann in dessen Laboratorium. Diese Notiz ist zugleich die Fortsetzung meiner Studien über 6-gliedrige Cyclo-acetale des Glycerins, die ich unter der interessierten Leitung von Hrn. Prof. Harold Hibbert an der McGill-Universität in Montreal, Canada, begann. Diesen allen spreche ich meinen ergebensten Dank aus.

²⁾ E. Fischer, B. **27**, 1525 [1894], **28**, 1167 [1895].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **107**, 337 [1915].

⁴⁾ H. Hibbert u. J. G. Morazain, Canadian Journ. Research **2**, 35 [1930]; C. **1980**, I 3023.

Seit der Klarstellung seiner Struktur wurde Acton-glycerin für die Synthese zahlreicher α -Glyceride⁵⁾ verwendet, und die Untersuchungen J. Böesekens und seiner Schüler über cyclische Diacetale⁶⁾, sowie die zahlreichen Anwendungen der Aceton-Verbindungen in der Zucker-Chemie beruhen auf der Neigung des Acetons, sich mit zwei benachbarten Hydroxylen hydroxyl-reicher Stoffe zu verbinden.

Derivate der *m*-Dioxan-Form des Aceton-glycerins sind zwar erhalten⁷⁾, aber der Grundstoff II selbst ist nie in der Literatur beschrieben worden. Eine Methode für seine Synthese ist zwar vorgeschlagen worden⁸⁾, scheiterte aber an der Notwendigkeit, β -Glyceride als Zwischenprodukte herzustellen.

Kürzlich haben nun M. Bergmann und ich eine Methode zur Bereitung von β -Glyceriden beschrieben, und nach derselben das β -Benzoyl-glycerin vom Schmp. 72° hergestellt. Um die Struktur dieses Glycerids sicherzustellen, war es notwendig, dasselbe durch Kondensation mit Aceton in das β -Benzoyl- α, α' -isopropyliden-glycerin (III) zu verwandeln, das sich als verschieden vom bekannten α -Benzoyl-aceton-glycerin erwies.

Durch Verseifen der Benzoylgruppe in III mit Alkali habe ich nun ein Aceton-glycerin erhalten, das isomer ist mit dem gewöhnlichen Präparat dieses Namens. Die Eigenschaften beider Präparate, die mit denselben Instrumenten und Apparaten unter denselben Bedingungen verglichen sind, zeigt folgende Tabelle.

	Siedepunkt (13 mm)	d_4^{20}	d_D^{20}	M_D gef.	M_D ber.
α, α' -Isopropyliden-glycerin.....	90—91°	1.0911	1.4427	32.08	32.18
α, β -Isopropyliden-glycerin.....	87—88°	1.0691	1.4352	32.25	32.18

Elementaranalyse.

0.1225 g Sbst.: 0.2421 g CO₂, 0.1047 g H₂O.

C₉H₁₂O₃ (132.09). Ber. C 54.55, H 9.1. Gef. C 53.90, H 9.3.

Leider konnte ich die Elementaranalyse nicht wiederholen, da ich aus äußeren Gründen gezwungen war, meine Versuche abzubrechen.

Nach Wiedereinführung von Benzoyl in eine kleine Menge meines Aceton-glycerins konnte ich das ursprüngliche Präparat III mit 70% Ausbeute isolieren. Wahrscheinlich war die wirkliche Ausbeute sehr viel höher, weil die große Löslichkeit dieses Präparates in allen organischen Mitteln die quantitative Abscheidung beeinträchtigt. Auf jeden Fall zeigt der Versuch, daß mein Aceton-glycerin zumindest in der Hauptsache aus dem Isomeren II bestand.

⁵⁾ E. Fischer, Bergmann u. Baerwind, B. 53, 1589 [1920]; E. Fischer u. Pfähler, B. 53, 1606 [1920]; A. Fairbourne u. Foster, Journ. chem. Soc. London 1926, 3146; Dtsch. Reichs-Pat. 403050, C. 1925, I 293; H. Hibbert u. Neal M. Carter, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1601 [1929]; H. O. L. Fischer, E. Baer u. L. Feldmann, B. 63, 1732 [1930].

⁶⁾ vergl. die Übersicht Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 931 [1929]; C. 1929, II 2034.

⁷⁾ Böeseken, Schaefer u. Hermans, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 41, 722 [1922]; Böeseken u. Hermans, B. 55, 3758 [1922]; H. O. L. Fischer, Taube u. Baer, B. 60, 479, 485 [1927]; Böeseken u. Felix, B. 61, 787 [1928].

⁸⁾ H. Hibbert u. Neal M. Carter, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1604 [1929].