

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1933, Nr. 3.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

1. März.

62. J. Salkind und V. Teterin:

Über die Darstellung von unsymmetrisch gebauten γ -Glykolen der Acetylen-Reihe und ihre katalytische Hydrierung.

(Eingegangen am 2. Januar 1933.)

Die γ -Glykole der Acetylen-Reihe sind durch die Reaktion von Jocitsch (Einwirkung von Aldehyden oder Ketonen auf Dibromdimagnesium-acetylen) leicht zugänglich geworden; die in ziemlich großer Zahl nach dieser Methode schon dargestellten Glykole sind sämtlich symmetrisch gebaut, wie es ihre Entstehungsweise auch erwarten läßt: $2R_2CO + BrMg.C \equiv C.MgBr \rightarrow R_2C(O.MgBr).C \equiv C.C(O.MgBr)R_2$. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in zwei Stufen, indem zuerst nur 1 Mol. des Carbonylderivates unter Bildung einer intermediären Verbindung $R_2C(O.MgBr).C \equiv C.MgBr$ in Reaktion tritt. Gewöhnlich reagiert diese Verbindung zwar sofort weiter mit dem zweiten Molekül des Aldehyds oder Ketons, R. Lespieau¹⁾ hat aber aus Acrolein-dichlorid nur wenig Glykol und hauptsächlich den entsprechenden Alkohol, $CH_2Cl.CHCl.CH(OH).C \equiv CH$, erhalten; hier war also diese intermediäre Verbindung beständig und reagierte nur langsam weiter.

Man konnte mithin hoffen, daß, wenn man ein Gemisch von zwei Aldehyden bzw. Ketonen auf Dibromdimagnesium-acetylen einwirken ließ, sich nicht nur die beiden symmetrisch gebauten, sondern auch ein drittes, die Radikale der beiden Carbonylverbindungen enthaltendes Glykol nach folgendem Schema bilden würde: $R_2C(O.MgBr).C \equiv C.MgBr + R'_2CO \rightarrow R_2C(O.MgBr).C \equiv C.C(O.MgBr)R'_2$. Um zu prüfen, ob in dieser Weise die unsymmetrisch gebauten Glykole auch wirklich darstellbar waren, haben wir zuerst die Wirkung von einem Gemisch von Benzophenon und Aceton auf Dibromdimagnesium-acetylen studiert. Diese Ketone wurden gewählt, da beide sehr gut krystallisierende Glykole ergeben, die von ganz verschiedener Löslichkeit sind; dabei ließ die Trägheit des Benzophenons, das nur langsam mit dem Magnesiumderivat reagiert, eine längere Lebensdauer der intermediären Verbindung erwarten. Wie aus der Beschreibung der Versuche zu sehen ist, konnten wir auch wirklich ein neues Glykol, das Methyl-diphenyl-butindiol (4-Methyl-1.1-diphenyl-2-pentin-1.4-diol, $(C_6H_5)_2C(OH).C \equiv C.C(OH)(CH_3).CH_3$) isolieren. Bei den weiteren Versuchen

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 43, 657.

haben wir bis jetzt als eine Komponente ebenfalls immer Benzophenon gewählt, als zweite aber verschiedene Aldehyde oder Ketone. Wir haben gefunden, daß aus Aldehyden unsymmetrisch gebaute Glykole in Ausbeuten bis zu etwa 23–26% isolierbar sind. So haben wir aus Benzophenon und Acetaldehyd das 1,1-Diphenyl-2-pentin-1,4-diol (Diphenyl-methyl-butindiol) (Schmp. 110°) und aus Benzophenon und Isobutyraldehyd das 1,1-Diphenyl-5-methyl-2-hexin-1,4-diol (Diphenyl-isopropyl-butindiol) (Schmp. 146°²⁾) dargestellt. Benzaldehyd und Benzophenon lieferten ein Gemisch von krystallinischen Produkten, aus dem sich wohl ein Teil als Tetraphenyl-butindiol abscheiden ließ, das aber nicht weiter zu trennen war. Wir haben dieses Gemisch in Dibromide verwandelt, und konnten dann, neben den Dibromiden des Tetraphenyl-butindiols und denen der beiden Diphenyl-butindiole, auch ein neues Dibromid isolieren, das als das dem γ -Oxyd des erwarteten Triphenyl-butindiols entsprechende erkannt wurde; auch hier betrug die Ausbeute etwa 24%.

Mit Ketonen (außer Aceton) wurden bis jetzt keine guten Resultate erzielt: Acetophenon und Diäthylketon ergaben mit Benzophenon nur die entsprechenden symmetrisch gebauten Glykole. Mit Cyclohexanon wurde zwar auch das unsymmetrische [Oxy-cyclohexyl]-[diphenyl-oxy-methyl]-acetylen (Schmp. 110°) erhalten, aber die Ausbeute war sehr gering.

Wie weit sich diese Methode zur Darstellung von anderen Acetylen-Derivaten (wie etwa von Oxy-säuren bei gleichzeitiger Einwirkung von einem Keton und Kohlensäure-anhydrid auf Dibromdimagnesium-acetylen) ausnutzen läßt, sollen weitere Versuche zeigen, die in unserem Laboratorium im Gange sind.

Wie der eine von uns nachgewiesen hat³⁾, addieren die γ -Acetylen-glykole in Gegenwart von kolloidalem Palladium mit großer Geschwindigkeit nur 2 Atome Wasserstoff; weitere 2 Atome werden nur sehr langsam aufgenommen. Die katalytische Hydrierung der unsymmetrisch gebauten Acetylen-glykole verlief in derselben Weise, so daß auch hier Glykole der Äthylen-Reihe sich leicht gewinnen lassen. So wurden vom Diphenyl-methyl-butindiol die ersten 2 Atome Wasserstoff in 25 Min. addiert, während mit derselben Menge des Glykols (1.26 g) und des Katalysators (2.5 mg) die Hydrierung zum gesättigten Glykol 20 Stdn. erforderte. Wie zu erwarten war, liegt die Geschwindigkeit der Reaktion bei den Glykolen mit gemischten Radikalen in der Mitte zwischen den Größen, die bei den entsprechenden symmetrisch gebauten Glykolen gefunden worden waren; es ist aber zu bemerken, daß das unsymmetrische Dimethyl-diphenyl-butindiol, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C \equiv C \cdot C(OH)(CH_3)_2$, merklich leichter als das symmetrische $(C_6H_5)_2(C_6H_5)(CH_3)C(OH) \cdot C \equiv C \cdot C(OH)(CH_3)(C_6H_5)$ Wasserstoff addiert.

Beschreibung der Versuche.

4-Methyl-1,1-diphenyl-2-pentin-1,4-diol (*asymm.* Dimethyl-diphenyl-butindiol), $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C \equiv C \cdot C(OH)(CH_3)_2$.

Zu einer Lösung von Dibromdimagnesium-acetylen ($\frac{3}{8}$ Mol.) wurde zuerst tropfenweise eine Lösung von 18.2 g Benzophenon und 1.5 g Aceton

²⁾ Die Untersuchung dieses Glykols ist noch nicht abgeschlossen.

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1875 [1913].

in 80 ccm Äther, dann von 18.2 g Benzophenon und 3 g Aceton und zuletzt von 18.2 g Benzophenon und 7.1 g Aceton (im ganzen 0.3 Mol. Benzophenon und 0.2 Mol. Aceton) zugegeben. Das Reaktionsgemisch blieb 3 Tage stehen, dann wurde es mit Eiswasser zersetzt, mit Essigsäure angesäuert und die ätherische Lösung von der wäßrigen Schicht abgetrennt. Aus der letzteren konnten durch Ausäthern 2.5 g völlig reinen Tetramethyl-butindiols erhalten werden. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 49 g Krystalle, die in heißem Benzol gelöst wurden; beim Erkalten fielen Krystalle aus, die als Tetraphenyl-butindiol (Schmp. 185–189°, nach dem Umkrystallisieren 191°; Mischprobe) erkannt wurden. Die Ausbeute betrug 34 g. Die Mutterlauge, mit 2 Vol. Ligroin verdünnt, hinterließ Krystalle, die, aus Benzol umgelöst, den Schmp. 114.5–115.5° zeigten, der sich nach neuen Krystallisationen aus Benzol, Ligroin oder wäßrigem Alkohol nicht mehr änderte. Mischproben mit Tetramethyl- bzw. Tetraphenyl-butindiol hatten unscharfe Schmpp. von ca. 80° bzw. 114–160°.

0.1970 g Sbst.: 0.5882 g CO₂, 0.1206 g H₂O. — 0.1980 g Sbst. in 23.30 g Benzol: $\Delta = 0.16^\circ$.

C₁₈H₁₈O₂. Ber. C 81.16, H 6.81, Mol.-Gew. 266. Gef. C 81.43, H 6.85, Mol.-Gew. 271.

Das Dimethyl-diphenyl-butindiol färbt konz. Schwefelsäure zuerst gelbgrün, dann rotbraun mit einem Stich ins Violette.

Die katalytische Hydrierung dieses Glykols wurde in Alkohol-Lösung in Gegenwart von kolloidalem Palladium nach P a a l durchgeführt (2 mg Palladium, 50 ccm Alkohol, 1.33 g Glykol; Dauer der Reaktion 65 Min.). Nach Abdampfen des Alkohols wurde das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen und nach Verjagen des Äthers aus einer Mischung von Ligroin und Petrol-äther umgelöst. Krystalle, Schmp. 91.5–92.5°.

0.1590 g Sbst.: 0.4696 g CO₂, 0.1008 g H₂O. — 0.1146 g Sbst. in 12.11 g Benzol: $\Delta = 0.18^\circ$.

C₁₈H₂₀O₂. Ber. C 80.55, H 7.51, Mol.-Gew. 268. Gef. C 80.55, H 7.10, Mol.-Gew. 268.

asymm. Dimethyl-diphenyl-butindiol gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die sofort in rot übergeht. Beim Verdünnen mit Eisessig verschwindet die Färbung, bei neuer Zugabe von Schwefelsäure färbt sich die Lösung dann violett.

1.1-Diphenyl-2-pentin-1.4-diol (Methyl-diphenyl-butindiol),
(C₆H₅)₂C(OH).C:C.CH(OH).CH₃ (mitbearbeitet von Fr. A. Iwanoff).

Zu einer Lösung von Dibromdimagnesium-acetylen wurden 91 g Benzophenon ($\frac{1}{2}$ Mol.) und 11 g Acetaldehyd ($\frac{1}{4}$ Mol.) allmählich zugegeben, und zwar zuerst 40 g Benzophenon und 3 g Acetaldehyd in 100 ccm Äther, dann 30 g des ersteren und 4 g des letzteren und schließlich 21 g und 4 g. Nach 3 Tagen wurde das Reaktionsgemisch in der üblichen Weise aufgearbeitet. Beim Eindunsten der erhaltenen ätherischen Lösung schieden sich zuerst reine Krystalle von Tetraphenyl-butindiol ab. Die Mutterlauge hinterließ nach dem Eindampfen ein Krystallgemisch, das mit einer heißen Mischung von Benzol und Ligroin behandelt wurde, wobei Tetraphenyl-butindiol ungelöst blieb. Die Lösung ergab Krystalle, die nach dem Umlösen aus heißem Wasser rein waren und bei 110° schmolzen. Die Ausbeute betrug 17 g (etwa 27% d. Th.); gleichzeitig wurden 61 g Tetraphenyl-butindiol er-

halten. Das Produkt hatte die Zusammensetzung des Methyl-diphenyl-butindiols.

0.1394 g Subst.: 0.4147 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.0947 g Subst. in 15.9 g Benzol: Δ = 0.12°.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.92, H 6.39, Mol.-Gew. 252. Gef. C 81.13, H 6.48, Mol.-Gew. 248.

Die Anwesenheit von 2 Hydroxylgruppen wurde nach Tschugaeff-Zerewitinoff festgestellt (0.1262 g Subst. ergaben 224 ccm Äthan, ber. 236 ccm). Um die Acetylen-Bindung nachzuweisen, wurde das Glykol mit Ätzkali im Wasserstoffstrom auf 140° erwärmt; als die austretenden Gase in eine ammoniakalische Kupferchlorür-Lösung eingeleitet wurden, bildete sich Acetylen-Kupfer. Die katalytische Hydrierung des Methyl-diphenyl-butindiols in Gegenwart von kolloidalem Palladium (nach Paal) ergab leicht ein Äthylen-Derivat, das aber nur in Form eines dicken Öles erhalten wurde und nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

0.1620 g Subst.: 0.4760 g CO₂, 0.0978 g H₂O.

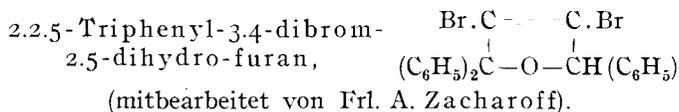
C₁₇H₁₈O₂. Ber. C 80.27, H 6.89, Gef. C 80.13, H 7.14.

Möglicherweise ist diese Flüssigkeit ein Gemisch von beiden geometrischen Isomeren des Methyl-diphenyl-butindiols; sie entfärbt Permanganat und addiert Brom. Erwärmt man das Produkt in Eisessig oder Methylalkohol mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure, so wird 1 Mol. Wasser abgespalten. Es resultieren Krystalle (Schmp. 68°, aus Methylalkohol), die mit Magnesiumbromäthyl kein Gas entwickeln und somit das γ-Oxyd des Äthylen-glykols (2-Methyl-5.5-diphenyl-3.4-dihydro-furan) darstellen. Diese Substanz erwies sich bei den Proben mit Brom bzw. Permanganat ebenfalls als ungesättigt.

0.1249 g Subst.: 0.3962 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.1102 g Subst. in 19.64 g Benzol: Δ = 0.12°.

C₁₇H₁₈O. Ber. C 86.51, H 6.76, Mol.-Gew. 236. Gef. C 86.44, H 6.78, Mol.-Gew. 238.

Die Hydrierung des Acetylen-glykols bis zur Addition von 4 Atomen Wasserstoff lieferte Krystalle vom Schmp. 73°, die wohl das gesättigte Glykol 1.1-Diphenyl-pentan-2.4-diol sind, aber nicht näher untersucht wurden.



Zu einer Lösung von Dibromdimagnesium-acetylen ($\frac{1}{2}$ Mol.) wurden in 3 Portionen 35 g Benzophenon und 20 g Benzaldehyd (etwa 75 % d. Th.) allmählich zugegeben: die erste Portion bestand aus 10 g Benzophenon und 4 g Benzaldehyd, die anderen aus 10 g und 8 g bzw. aus 15 g und 8 g. Nach 3 Tagen wurde das Gemisch in üblicher Weise aufgearbeitet. Die ätherische Lösung hinterließ Krystalle, die von einem roten harzigen Öl abgesaugt und 2-mal aus Benzol umkrystallisiert wurden. Dabei konnte etwas Tetraphenyl-butindiol abgeschieden werden; der Rest bildete eine Mischung von unscharfem Schmp. (115—129°), die trotz vieler Versuche und Wechseln von Lösungsmitteln nicht in ihre Komponenten zu trennen war. 10 g dieser Mischung wurden in Chloroform gelöst und vorsichtig mit 3.5 g Brom versetzt. Aus der Lösung krystallisierten 0.8 g Krystalle, die der Analyse und ihrem Schmp. (180°) nach als Dibromid des Diphenyl-

butindiols (das Isomere vom Schmp. 103–104⁰) erkannt wurden⁴). Das Chloroform wurde abdestilliert und der Rückstand in heißem Benzol gelöst. Beim Erkalten fielen glänzende Nadeln aus, die mit Krystallen anderer Form vermischt waren, aber leicht mechanisch von den letzteren abgetrennt werden konnten. Diese Nadeln (9.5 g) erwiesen sich als das γ -Oxyd des Dibrom-tetraphenyl-butindiols (Schmp. 200⁰ ⁵), die anderen Krystalle (Schmp. 172⁰, 0.2 g) als das Dibromid des zweiten isomeren Diphenyl-butindiols (Schmp. 142⁰). Aus der Benzol-Lösung wurde durch Abtreiben von Benzol und Umlösen aus Petroläther eine neue krystallinische Substanz (Schmp. 112⁰) gewonnen, die in Benzol und heißem Petroläther leicht löslich war.

0.1597 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.0588 g Br. — 0.2686 g Sbst.: 0.5734 g CO₂, 0.0859 g H₂O. — 0.1434 g Sbst. in 10.45 g Benzol: $\Delta = 0.15^0$.

C₂₂H₁₆Br₂O. Ber. C 57.89, H 3.54, Br 35.07, Mol.-Gew. 456.

Gef. „ 58.22, „ 3.58, „ 34.95, „ 458.

Die Substanz stellt also das Dibromid eines γ -Oxydes des erwarteten Triphenyl-butindiols, d. h. das 2.2.5-Triphenyl-3.4-dibrom-2.5-dihydrofuran, dar; da sie in einer Menge von 2.5 g erhalten wurde, müßte die Ausbeute an Glykol etwa 24% d. Th. betragen.

Leningrad, 15. Dezember 1932.

63. Percy Brigl und Richard Schinle: Kohlenhydrate, XV. Mitteil.¹): Über Benzoyl- und Benzalderivate der Fructose.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 16. Januar 1933.)

Die Untersuchungen in unserem Laboratorium über die reaktionsfähigen Formen der Zucker wurden bisher hauptsächlich am Traubenzucker angestellt. Es erschien wünschenswert, auch andere Zuckerarten mit heranzuziehen, vor allem neben Aldosen auch eine Ketose. Wir befaßten uns, zunächst nur als Vorstudie gedacht, mit den Acylderivaten der Fructose, um dann zu erkennen, daß wir uns damit schon mitten in dem gewünschten Gebiete befanden. Von der Fructose als wichtigstem Vertreter dieser Reihe kennt man durch Hudson und Brauns²)³) eine Reihe von Acetaten. Über Benzoate, die nach unseren Untersuchungen für die oben erwähnten Zwecke wegen der stärkeren Haftfestigkeit der Benzoyle vor den Acetaten mancherlei Vorzüge besitzen, liegen nur ältere Untersuchungen vor⁴)⁵), die mangels genauer experimenteller Angaben schlecht nachzuprüfen sind. Wir wählten als Benzoylierungsmittel Benzoylchlorid und Pyridin und erhielten dabei insgesamt 3 krystallisierte Benzoate, verschieden von den bisher beschriebenen Substanzen, aber weitgehend ähnlich den Acetaten Hudsons. Es handelt sich um 2 Tetrabenzoate I und II und 1 Penta-

4) Dupont, Ann. Chim. Phys. [8] **30**, 522 [1913]. ⁵) B. **62**, 1747 [1929].

1) XIV. Mitteil.: Brigl u. Schinle, B. **65**, 1890 [1932].

2) Brauns, Verslag K. Akad. Wetensch. Amsterdam **1908**, 577.

3) Hudson u. Brauns, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1283, 2738 [1915].

4) Panormoff, B. **24**, Ref. 971 [1891].

5) Skraup, Monatsh. Chem. **10**, 397 [1889].