

Beerschen Gesetz auf. Wir konnten ähnliche Abweichungen auch an Lösungen in Naphthalin auffinden. So nehmen die ε -Werte für 420 m μ bei Zunahme der Konzentration von 0.025 bis 0.5 Mol/l auf ein Viertel ab (vergl. Abbild. 7). Damit ist auch für diese Lösungen der Nachweis der Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes erbracht.

Wir danken auch an dieser Stelle dem Kuratorium der Justus-Liebig-Gesellschaft ergebenst für das an den einen von uns (Gumlich) verliehene Stipendium.

387. Percy Brigl und Hans Grüner: Über Anhydride des Mannits.

[Aus d. Landes-Versuchsanstalt für landwirtschaftl. Chemie, Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 15. November 1933.)

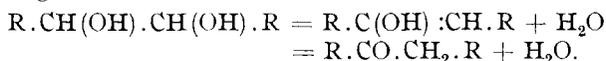
Es liegen eine ganze Anzahl älterer Beobachtungen vor¹⁾, nach welchen der Mannit Wasser verlieren und in eine Reihe von Anhydriden übergehen kann. Durch Verlust von 1 Mol Wasser entstehen die Mannitane, durch Verlust von 2 Molen Wasser die sog. Mannide. Die Bedingungen der Entstehung sind meistens ziemlich gewaltsame, und es ist deswegen nicht überraschend, daß die Mehrzahl der beschriebenen Körper amorphe, auch nach Ansicht der Darsteller nicht einheitliche Produkte sind, aus denen nur vereinzelt kristallisierte Anteile isoliert werden konnten. Einer der Hauptgründe für das Entstehen von Gemischen liegt offenbar darin, daß die 6 freien Hydroxylgruppen des Mannits nach ganz verschiedenen Richtungen Wasser abspalten können, da anders als bei den eigentlichen Zuckern eine bevorzugte Gruppe, wie die Aldehydgruppe, fehlt, die besonders zur Wasser-Abspaltung und Ringbildung geneigt ist.

Eine wesentliche Vereinfachung mußte eintreten, wenn man ein Mannit-Derivat anwandte, in dem einzelne ihrer Stellung nach genau bekannte Hydroxyle besetzt waren. Wir untersuchten deshalb den Dibenzoylmannit, von dem durch uns²⁾ bewiesen worden ist, daß er seine beiden Säurereste in den primären Alkoholgruppen 1 und 6 trägt. Durch Erhitzen dieses Dibenzoats auf Temperaturen über 220° war Wasser-Abspaltung zu erzielen. Viel vorteilhafter erzielt man denselben Vorgang aber durch längeres Erhitzen einer Tetrachlor-äthan-Lösung des Dibenzoats bis zum Sieden. Man erhält dabei in ungefähr gleichen Gewichtsmengen zwei kristallisierte Anhydride, die beide noch die zwei Benzoylreste des Ausgangsmaterials enthalten. Das eine Produkt ist ein Mono-anhydrid, also ein Mannitan-dibenzoat, das zweite ein Di-anhydrid, also ein Mannid-dibenzoat. Der naheliegende Gedanke, daß das Mono-anhydrid die Vorstufe des Di-anhydrids ist, scheint nicht zuzutreffen. Erhitzt man nämlich das reine Mono-anhydrid weiter in siedendem Tetrachlor-äthan, so ist selbst nach sehr langer Einwirkungsdauer kein Di-anhydrid entstanden, das als prächtig kristallisierendes Material leicht zu fassen wäre, sondern das Mono-anhydrid bleibt praktisch unverändert.

¹⁾ vergl. Beilstein, 4. Aufl., Bd. 1, 538—542 [1918]; Ergänz.-Bd. 1, 284 [1928].

²⁾ B. 65, 641 [1932].

Daraus darf wohl geschlossen werden, daß das Dibenzoat des Mannits in zwei verschiedenen Richtungen Wasser abspalten kann, wobei einmal das Mannitan, das anderemal das Mannid entsteht. Für die Wasser-Abspaltung bestehen an sich zwei Möglichkeiten: Einmal kann aus zwei benachbarten Hydroxylen Wasser unter Ausbildung einer Kohlenstoff-Doppelbindung austreten, das entstehende Enol sollte sich aber leicht in ein Keton umlagern:



Für die Gegenwart einer Ketogruppe ist aber keinerlei Andeutung zu finden. Die beiden Anhydride reagieren nicht mit Phenyl-hydrazin, auch Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, obgleich es sich doch um ein Oxy-keton handeln würde. Infolgedessen bleibt nur die zweite Möglichkeit, daß die Wasser-Abspaltung in beiden Anhydriden so zustande kommt, daß zwischen 2 Hydroxylen Wasser unter Ausbildung eines sauerstoff-haltigen Ringes abgegeben worden ist. Für die Gegenwart eines Äthylenoxyd-Ringes spricht nichts; die beiden Anhydride können unter recht energischen Bedingungen mit Wasser, das Di-anhydrid sogar mit Essigsäure-anhydrid, gekocht werden, ohne daß Aufspaltung eines Ringes erfolgt. Danach bleibt an Möglichkeiten nur Wasser-Abspaltung zwischen weiter entfernten Hydroxylen. Überzeugt man sich nun am räumlichen Modell, welche Möglichkeiten bestehen, so bleiben eigentlich nur zwei übrig: Einmal kann zwischen den Kohlenstoffen 2 und 5 die Anhydrisierung erfolgen, dann stehen aber die beiden noch vorhandenen Hydroxyle am Kohlenstoff 3 und 4 in *trans*-Stellung zueinander, sollten also zu weiterer Wasser-Abspaltung nur unter ganz gewaltsamen Bedingungen fähig sein. Andererseits könnte eine Wasser-Abspaltung an den Kohlenstoffen 2 und 4 erfolgen unter Ausbildung eines allerdings nur 4-gliedrigen Heterocyclus, dann kann aber gleichzeitig noch Wasser-Abspaltung zwischen den Kohlenstoffen 3 und 5 erfolgen, so daß ein recht symmetrisch gebautes Di-anhydrid zu erwarten wäre.

Hiernach sollte man vermuten, daß das Mono-anhydrid das 2,5-Anhydrid darstellt, während das Di-anhydrid das 2,4,3,5-Anhydrid wäre. Durch diese Formulierung wäre die Unmöglichkeit erklärt, vom Mono-anhydrid zum Di-anhydrid zu kommen. Daß in den beiden Anhydriden ein verschiedenes Bauprinzip auftritt, dafür spricht auch die völlig verschiedene Größenordnung der spez. Drehung. Das Mono-anhydrid hat eine ganz schwache Rechtsdrehung von $+3^{\circ}$, das Di-anhydrid die hohe Drehung von $+226^{\circ}$.

Mit einer derartigen Zuordnung der beiden Anhydride sind nun die bisher ermittelten Umsetzungen, besonders des Mono-anhydrids, nicht recht in Einklang zu bringen. In dem Mannitan-dibenzoat sind zwar die beiden freien Hydroxyle ohne weiteres durch Veresterung mit *p*-Toluol-sulfonsäure nachweisbar. Der entstehende Körper ist identisch mit einer von Müller und v. Vargha³⁾ beschriebenen Substanz, die sie als Nebenprodukt bei der Einführung von Toluol-sulfonylgruppen in den Dibenzoyl-mannit erhielten. Dieselben Autoren beobachteten auch bei der Wiederabspaltung von Toluolsulfonyl- und Benzoylgruppen die Bildung eines Mannid-Derivates.

³⁾ B. 66, 1165 [1933].

Was jedoch in unserem Mannitan-dibenzoat nicht nachweisbar ist, ist die Nachbarstellung der beiden Hydroxyle, die anzunehmen wäre, wenn es sich wirklich um ein 2.5-Anhydrid handelte. Bei allen Versuchen zur Kuppelung mit Aceton, Formaldehyd oder Benzaldehyd bleibt das Mannitan-dibenzoat unverändert. Diesen negativen Ausfall des Experiments könnte man ja noch allenfalls erklären durch die räumliche Anordnung der beiden Hydroxyle, die, wie schon erwähnt, durch die Ausbildung des 2.5-Ringes in der *trans*-Stellung festgelegt sind. Immerhin sollte dann noch am ehesten der Benzaldehyd reagieren können, da man ja von der Existenz der 4.6-Benzal-glucose her weiß, daß der Benzalrest auch etwas weiter auseinanderstehende Sauerstoffatome überbrücken kann. Noch stärker gegen die Nachbarstellung der Hydroxyle spricht aber, daß bisher keine Reaktion mit Bleitetraacetat erreicht werden konnte. Criegee hat ja dies ausgezeichnete Reagens auf α -Glykole aufgefunden, und wir haben in einer früheren Arbeit⁴⁾ zeigen können, daß es auch bei Mannit-Derivaten zur Spaltung der Kette unter Ausbildung zweier Aldehydgruppen an Stelle der beiden benachbarten Hydroxyle brauchbar ist. Nun hat allerdings Criegee⁵⁾ in mehreren Arbeiten bewiesen, daß *trans*-Stellung der Hydroxyle die Reaktionsfähigkeit gegen Bleitetraacetat erheblich herabsetzen kann; ein Beispiel dafür, daß *trans*-Hydroxyle gar nicht reagieren, ist aber bisher nicht bekannt.

Infolgedessen ist vorläufig über den Bau der beiden beschriebenen Anhydride eine genauere Angabe noch nicht zu machen. Es steckt ja aber auch in den oben angeführten Betrachtungen, welche Anhydrid-Ringe sterisch möglich sind, eine bis jetzt noch unbewiesene Voraussetzung: Es ist stillschweigend angenommen, daß bei der Anhydrid-Bildung die beiden, in den primären Alkoholgruppen verankerten Benzoylreste nicht berührt werden. Sie sind im Molekül geblieben; es wäre aber immerhin denkbar, wenn auch nicht gerade sehr wahrscheinlich, daß sie in andere Alkoholgruppen abgewandert sind, etwa verdrängt durch die Neigung der endständigen Hydroxyle zur Anhydrid-Bildung. Dieser Punkt scheint uns der nächste zu sein, der unbedingt aufgeklärt werden muß, ehe man über den Bau der Anhydride etwas Näheres aussagen kann.

Die Fortsetzung unserer Arbeiten behalten wir uns daher ausdrücklich vor. Ferner beabsichtigen wir, die Brauchbarkeit des Acetylen-tetrachlorids als wasser-aspaltendes Mittel in der Zucker-Gruppe noch näher zu untersuchen.

Beschreibung der Versuche.

Dibenzoyl-monoanhydro-mannit.

5 g 1.6-Dibenzoyl-mannit werden in einem kleinen Rundkolben im Ölbad auf 220° im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe erhitzt. Die geschmolzene Masse gibt dabei Wasser und etwas Benzoesäure ab. Nach 4-stdg. Erhitzen bleibt beim Erkalten eine gelbliche, harte Masse. Sie wird in Alkohol, in dem sie sich sehr leicht löst, aufgenommen und die Lösung mit Tierkohle behandelt, wodurch aber die Farbe nur wenig aufgehellt wird. Aus der alkohol. Lösung läßt sich direkt nichts krystallisiert erhalten. Sie wird mit viel Wasser versetzt; aus der dabei erhaltenen, milchigen Trübung scheiden

⁴⁾ B. 66, 931 [1933].

⁵⁾ B. 64, 260 [1931]; A. 495, 211 [1932]; B. 65, 1770 [1932]; A. 507, 159 [1933].

sich nach spätestens 1 Tage lange Krystallnadeln ab. Die Hauptmenge des Ausgefällten bleibt sirupös, doch lassen sich auch daraus durch wiederholtes Behandeln mit Wasser und Alkohol dieselben Nadeln erhalten. Diese werden schließlich von der Flüssigkeit getrennt und in wenig heißem Benzol aufgelöst (etwa noch vorhandenes Ausgangsmaterial bleibt hier zurück). Nach dem Filtrieren erhält man beim Erkalten einen Krystallbrei, der abgesaugt und noch 2-mal aus Benzol umgelöst wird. Man erhält so 0.8 g Nadeln vom Schmp. 137—138°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Methanol, Aceton, gut in Essigester und Chloroform, wenig in Äther und heißem Wasser, sehr schwer in Petroläther.

0.1248 g Sbst.: 0.2947 g CO₂, 0.0613 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₇ (372.16). Ber. C 64.49, H 5.42. Gef. C 64.40, H 5.50.

$[\alpha]_D = (+0.12^0 \times 10) : (2 \times 0.1856) = +3.2^0$ (absol. Alkohol).

Rascher und in besserer Ausbeute kommt man zum gleichen Produkt, wenn man je 3 g 1.6-Dibenzoyl-mannit in 50 ccm Acetylen-tetrachlorid heiß löst und 6 Stdn. unter Rückfluß kocht. Die gelblich gefärbte Lösung wird dann im Vakuum zum Sirup verdampft, dieser in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Auch hier werden die oben beschriebenen Nadeln erhalten, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol mit dem Dibenzoyl-monoanhydro-mannit identisch erweisen. Aus dem Sirup lassen sich die Krystalle auch direkt durch Umlösen aus Benzol erhalten; es empfiehlt sich trotzdem der Umweg über die alkohol. Lösung, da auf diese Weise Nebenprodukte leichter zu entfernen sind. Ausbeute an reiner Substanz fast 1 g.

Bei der Behandlung des Dibenzoyl-anhydro-mannits in Benzol-Lösung mit Bleitetraacetat läßt sich auch unter energischsten Bedingungen keine reduzierende Substanz gewinnen; benachbarte Hydroxylgruppen sind also in dem Anhydrokörper nicht nachweisbar. Kondensationsversuche mit Aceton, Formaldehyd und Benzaldehyd waren ohne Erfolg.

Dibenzoyl-dianhydro-mannit.

Zuerst beobachtet wurde dieser Körper, als Dibenzoyl-mannit in einem Trockenschrank auf etwa 240—250° erhitzt wurde, wobei aus der geschmolzenen Masse unter geringer Zersetzung Benzoesäure heraus sublimierte. Nach etwa 3 Stdn. wurde erkalten gelassen und die glasige Masse aus Alkohol umkrystallisiert. Aus dem vorliegenden starken Gemisch wurden, neben feinkrystallin anfallendem, unverändertem 1.6-Dibenzoyl-mannit, große, derbe, gelblich gefärbte Krystalle isoliert. Sie stellten, mechanisch abgetrennt und unter Zusatz von Tierkohle noch 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert, gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 133° dar.

0.1406 g Sbst.: 0.3508 g CO₂, 0.0639 g H₂O. — 0.2103 g Sbst. in 8.82 g Benzol (kryoskop.): $\Delta = 0.355^0$.

C₂₀H₁₈O₆ (354.14). Ber. C 67.77, H 5.12, Molgew. 354.

Gef. „ 68.05, „ 5.09, „ 343.

$[\alpha]_D = (+11.75^0 \times 10) : (2 \times 0.2603) = +225.7^0$ (Chloroform).

Der Dibenzoyl-dianhydro-mannit ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, schwer in Äther, fast nicht in Petroläther und Ligroin.

Eine Methode, die beide Anhydride nebeneinander entstehen und gewinnen läßt, benutzt wieder das Acetylen-tetrachlorid: 10 g 1.6-Dibenzoyl-mannit werden in 100 ccm Acetylen-tetrachlorid heiß gelöst und 18 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die

Lösung, unter stark vermindertem Druck verdampft, hinterläßt einen aus Alkohol unter Verwendung von Tierkohle umkrystallisierbaren Sirup. Nach zwei weiteren Krystallisationen aus Alkohol werden die oben beschriebenen Prismen des Dianhydrids vom Schmp. und Misch-Schmp. 133° erhalten. Ausbeute an reiner Substanz 3—4 g. — Aus der ersten alkohol. Mutterlauge lassen sich nach Fällung mit Wasser lange Nadeln erhalten, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol als Dibenzoyl-monoanhydro-mannit erweisen.

Bei Behandlung des Dibenzoyl-dianhydro-mannits in Pyridin-Lösung mit Essigsäure-anhydrid tritt keine Reaktion ein; ebensowenig wird er durch 10-stdg. Kochen mit Essigsäure-anhydrid allein verändert, nach Abdestillieren des Anhydrids unter vermindertem Druck wird das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Läßt man eine Lösung des Dianhydrokörpers in Essigsäure-anhydrid mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure 2 Tage stehen, so wird beim Versetzen des Gemisches mit Wasser ein allmählich krystallisierender Körper erhalten, der, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 140° schmilzt und Schwefel enthält. Über die Untersuchung dieser Reaktion wird später berichtet werden.

Dibenzoyl-di-*p*-toluolsulfonyl-monoanhydro-mannit: 0.6 g Dibenzoyl-monoanhydro-mannit werden in 5 ccm trockenem Pyridin gelöst und mit 2.2 Molen *p*-Toluol-sulfochlorid 5 Tage bei 60° stehen gelassen. Zur Aufarbeitung wird in Wasser gegossen, der ausgeschiedene Sirup mit frischem Wasser gründlich verrieben und schließlich aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Schmp. 142°. Ausbeute an reiner Substanz 0.5 g.

$$[\alpha]_D = (+0.66^\circ \times 10) : (2 \times 0.0570) = +57.9^\circ \text{ (Chloroform).}$$

Nach Drehung und Schmelzpunkt ist der Körper identisch mit dem von Müller und v. Vargha³⁾ beschriebenen 1.6-Dibenzoyl-x, x-di-*p*-toluolsulfonyl-x', x'-anhydro-mannit.

1.2.5.6-Tetrabenzoyl-di-*p*-toluolsulfonyl-mannit: 5 g 1.2.5.6-Tetrabenzoyl-mannit werden in 20 ccm Pyridin gelöst und mit 3 Molen *p*-Toluol-sulfochlorid 3 Tage bei Zimmer-Temperatur, dann noch 2 Tage bei 65° stehen gelassen. Zur Aufarbeitung wird mit Wasser versetzt und der ausgeschiedene Sirup zuerst mit Wasser und dann noch mit Kaliumbisulfat-Lösung verrieben. Der hart gewordene Sirup läßt sich dann aus Alkohol in derben Prismen krystallisiert erhalten. Nach 3-maligem Umlösen aus Alkohol ist der Schmp. 136—137°.

0.2690 g Sbst.: 0.1356 g BaSO₄ (Carius).

C₄₈H₄₂O₁₄S₂ (906.48). Ber. S 7.08. Gef. S 6.92.

$$[\alpha]_D = (-0.15^\circ \times 10) : (2 \times 0.1571) = -4.8^\circ \text{ (Chloroform).}$$

Der Tetrabenzoyl-di-*p*-toluolsulfonyl-mannit wird in Anlehnung an den von Müller und v. Vargha³⁾ beschriebenen Versuch mit Essigsäure-anhydrid und wasser-freiem Natriumacetat 5 1/2 Std. unter Rückfluß gekocht, um festzustellen, ob die Toluolsulfonylgruppen gegen Acetyl vertauschbar sind. Nach dem Eingießen in Eiswasser wird der ausgeschiedene Sirup mit Chloroform ausgeschüttelt, die Lösung mit Bicarbonat und Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft. Man erhält einen Sirup, der weder beim Animpfen mit dem Ausgangsmaterial, noch mit 1.2.5.6-Tetrabenzoyl-diacetyl-mannit krystallisiert.

Hexabenzoyl-mannit wird nach der entsprechenden Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat unverändert zurückerhalten.