

316. F. Micheel und K. Hasse: Bemerkungen zur Struktur partiell substituierter Sorbite.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. in Göttingen.]
(Eingegangen am 11. Juli 1935.)

Der Wunsch, größere Mengen *l*-Threose bequem zu erhalten, veranlaßte uns, folgenden Weg einzuschlagen: Der Monobenzal-sorbit hat nach v. Vargha¹⁾ die Struktur I. Die primäre Hydroxylgruppe sollte Anlaß zur Bildung eines Monotrytyl-benzal-sorbit (II) geben, und dieser müßte wegen seiner benachbarten freien Hydroxylgruppen mit Bleitetracetat²⁾ in Derivate des Glykolaldehyds und der *l*-Threose spaltbar sein (III und IV).

Die Versuche nahmen jedoch einen ganz anderen Verlauf. Der Monobenzal-sorbit nimmt leicht 2 Tritylreste auf unter Bildung eines schön krystallisierenden Di-trityläthers (Schmp. 100—103°). Die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die beiden Hydroxylgruppen veräthert werden, ist so ähnlich, daß auch bei Verwendung von nur einem Mol. Tritylchlorid auf ein Mol. Benzal-sorbit erhebliche Mengen der Di-tritylverbindung erhalten werden. Nach der Formel I für den Benzal-sorbit müßte man annehmen, daß der zweite Tritylrest an einem sekundären Hydroxyl: am C₂, C₃ oder am C₅, sitzt (V). Auf Grund von Beobachtungen von Hudson³⁾ kann der Tritylrest in der Zucker-Reihe mitunter auch an sekundäre Hydroxylgruppen treten, wenn primäre nicht zur Verfügung stehen. Formel V würde verlangen, daß mit Bleitetracetat eine Spaltung der Kohlenstoffkette eintritt. Die Di-tritylverbindung wird jedoch in Eisessig auch bei langer Einwirkung nicht angegriffen, und selbst in Benzol⁴⁾, in dem nach den von Criegee ermittelten Bedingungen die Reaktion schwer spaltbarer Verbindungen schnell verlaufen soll, nur ganz langsam (im Laufe mehrerer Tage bei 60°) verändert, ohne daß es gelingt, außer vielem Ausgangsmaterial, definierte Spaltstücke zu fassen. Dies scheint mit großer Sicherheit die Abwesenheit benachbarter Hydroxylgruppen zu beweisen. Nach den von Criegee gegebenen Beispielen ist eine bis zum Ausbleiben der Reaktion führende „sterische Hinderung“ nicht zu erwarten. Es sollte also der zweite Tritylrest am C-Atom 2 oder 3 sitzen, sofern der Benzalrest die von v. Vargha angenommenen Hydroxylgruppen besetzt.

Wir möchten diese Möglichkeit für unwahrscheinlich ansehen, weil sie im Widerspruch zu dem Verhalten anderer Zucker-alkohole stünde⁵⁾, und weil vor allem auch der zweite Tritylrest mit ähnlicher Leichtigkeit in das Molekül eintritt wie der erste. Wahrscheinlicher ist uns Formel VI für die Di-tritylverbindung und damit Formel VII für den Monobenzal-sorbit. Diese Formeln geben alle Eigenschaften dieser Moleküle ausgezeichnet wieder: die leichte Bildung eines Di-trityläthers, die Widerstandsfähigkeit gegen Bleitetracetat, ferner sämtliche von v. Vargha für den Monobenzal-sorbit

¹⁾ v. Vargha, B. **68**, 18 [1935].

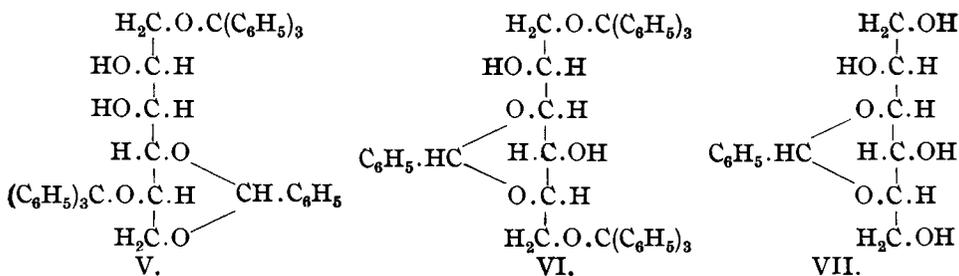
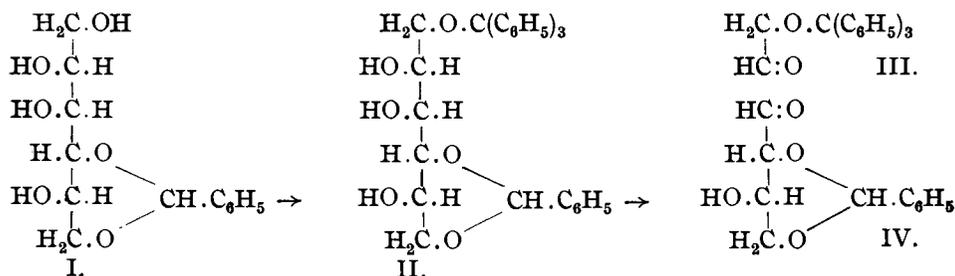
²⁾ Criegee, B. **64**, 260 [1931]; A. **495**, 211 [1932]; B. **65**, 1770 [1932]; A. **507**, 159 [1933].

³⁾ R. C. Hockett u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4456 [1931].

⁴⁾ Man vergleiche die von Criegee ermittelten optimalen Reaktions-Bedingungen: Criegee, Kraft, Rank, A. **507**, 159 [1933].

⁵⁾ vergl. z. B. Valentin, Coll. Trav. chim. Tchecoslov. **3**, 499 [1931] (Rhamnit u. a.); Micheel, A. **496**, 84 [1932] (1.6-Dichlor-mannit).

(Oxydation mit Bleitetracetat zu Benzal-*l*-xylose, Bildung einer Mono- und Di-acetonverbindung) festgestellten Umsetzungen. Die einzige, durch



Formel VII weniger gut zu deutende Tatsache ist die, daß bei der Bildung von VII der erste in das Molekül des Sorbits eingetretene Benzalrest nicht mit einem primären Hydroxyl reagiert hat.

Wir beabsichtigen nicht, diese Fragestellung weiter zu verfolgen⁶⁾.

Beschreibung der Versuche.

Di-trityl-monobenzal-sorbit (VI).

4 g Monobenzal-sorbit (1 Mol.) (dargestellt nach v. Vargha, 1. c.) und 8.24 g Triphenyl-chlor-methan (2 Mol.) werden in trockenem Pyridin gelöst und 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wird abgekühlt und in Eiswasser gegossen. Der ausgefallene Sirup wird einige Male mit neuem Eiswasser durchgeknetet und erstarrt sodann krystallin. Umkrystallisiert aus Methyl- oder Äthylalkohol: 8 g. Schmp. 100—103°. (Die Unschärfe des Schmelzpunktes läßt vermuten, daß es sich, wie wohl auch beim Ausgangsmaterial, um das durch das neu hinzugekommene C-Atom des Benzalrestes bedingte Gemisch von 2 Diastereomeren handelt.)

$[\alpha]_D^{20} = +20^\circ$ (Chloroform, $c = 1$).

3.000 mg Sbst.: 8.990 mg CO₂, 1.710 mg H₂O.

C₆₁H₄₆O₆ (754.36). Ber. C 81.13, H 6.15.

Gef. „ 81.73, „ 6.38.

⁶⁾ Anmerk. bei der Korrektur (24. VII. 1935): Inzwischen hat v. Vargha (Juli-Heft der „Berichte“ 68, 1377 [1935]) seine früheren Formeln für den Monobenzal-sorbit (und dessen Derivate) durch die gleiche Formel (VII), wie wir sie ableiten, ersetzt und auf anderem Wege ebenfalls bewiesen.

Verwendet man nur ein Mol. Tritylchlorid auf ein Mol. Benzalverbindung, so erhält man überwiegend die gleiche Di-tritylverbindung neben wenig einer noch nicht ganz rein erhaltenen Mono-tritylverbindung.

Di-trityl-monobenzal-diacetyl-sorbit.

1 Mol. der Di-tritylverbindung (VI) wird in trockenem Pyridin gelöst mit 3 Mol. Essigsäure-anhydrid behandelt. Nach dem Stehen über Nacht wird aufgearbeitet wie üblich. Das Di-acetat wird aus Isopropylalkohol umkrystallisiert und zeigt den Schmp. 106—108°.

2.975 mg Sbst.: 8.610 mg CO₂, 1.900 mg H₂O.

C₅₆H₁₀₀O₈ (838.39). Ber. C 78.72, H 6.01.

Gef. „ 78.93, „ 7.14.

Oxydation mit Bleitetraacetat: 1) Bei Einwirkung von Bleitetraacetat in Eisessig auf die Ditrityl-benzal-verbindung trat in 18 Stdn. (3 Stdn. Schütteln, dann 15 Stdn. Stehen) kein Verbrauch des Oxydationsmittels ein. — 2) Bei 48-stdg. Einwirkung von 1.5 Mol. Bleitetraacetat in Benzol bei 60° tritt Verbrauch des Oxydationsmittels ein. Threose- oder Xylose-Derivate ließen sich nicht nachweisen, obwohl das Produkt Fehlingsche Lösung schwach reduzierte. Hingegen wurden 40% des Ausgangsmaterials in reiner Form zurückerhalten.

317. Costin D. Nenitzescu und Ioan Chicos: Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XI. Mitteil.: Über die Verzweigung der Kohlenstoffkette bei der Umsetzung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 13. Juli 1935.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß das bei der Umsetzung des Cyclohexans mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltene Keton 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan (I) ist. Das entsprechende Keton mit Cyclohexan-Ring, das Methyl-cyclohexylketon, bildet sich nicht. Wie später²⁾ bewiesen wurde, finden bei dieser Umsetzung folgende Vorgänge statt: Es wird das Cyclohexan in das isomere Methyl-cyclopentan, bis zur Entstehung eines Gleichgewichts, umgelagert; dann wird aus diesem Körper Wasserstoff abgespalten und Acetylchlorid angelagert. Das sich bildende gechlorte Keton wird nun nach dem jeweiligen Zustand des Katalysators, entweder zum gesättigten Keton reduziert oder unter Salzsäure-Abspaltung in das ungesättigte Keton verwandelt. Sämtliche Stufen der Reaktion sind experimentell gesichert:

¹⁾ Nenitzescu u. Ionescu, A. **491**, 189 [1931].

²⁾ Nenitzescu u. Cantuniari, A. **510**, 269 [1934].