

SYNTHESE EINIGER BRÜCKENDERIVATE DER WEINSÄURE
DURCH ACETALISIERUNG IHRER ESTER MIT ACETON,
ACETALDEHYD UND FORMALDEHYD.

Von Yojiro TSUZUKI.

Eingegangen an 26. Dezember 1935. Ausgegeben am 28. Mai 1936.

Über die Acetonierung des Weinsäurediäthylesters ist bereits berichtet worden.⁽¹⁾ In dieser Mitteilung wird über die Synthese anderer dergleichen Brückenderivate der Weinsäureester beschrieben und ihre Bedeutung für das Studium über optische Drehung und chemische Konstitution hingewiesen. Nach der bekannten Versuchen von der T. M. Lowry'schen Schule über die Rotationsdispersion der Weinsäurederivate kann man von diesen Brückenderivaten erwarten, dass sie einfache Dispersion zeigen, da in diesen Verbindungen durch Cyclisierung die freie Drehbarkeit der zwei asymmetrischen Zentren um die Zentralbindung völlig behindert ist. Und zwar in solchen Verbindungen könnte man hoffen, irgendwelche Regelmässigkeit in ihrer Molekularrotation, wenn es gelinge, aufzufinden, wie die, die man in den Verbindungen der Zuckergruppe erkennt, wo man der Regelmässigkeit vielleicht in den Verbindungen begegnet, deren Rotationsdispersion einfach ist. In solcher Absicht liefert diese Arbeit vorläufig einige Materiale, die sich hoffentlich zum Verständnis der

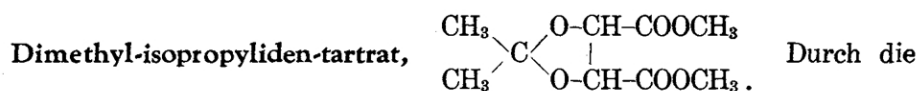
(1) Y. Tsuzuki, dieses Bulletin, **10** (1935), 255.

optischen Aktivität dieser Säure dienen, die uns wegen ihrer verwickelter Natur keine bedeutsame stoichiometrische Betrachtung darüber eine Zeitlang von beinahe einem Jahrhundert seit der Entdeckung ihrer Rotation anstellen gelassen hat. Zur Übersicht werden die physikalische Konstanten tabellarisch zusammengestellt.

Die physikalische Konstanten der Brückenderivate der Weinsäureester.

	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D		$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
				Gef.	Ber.		
Diäthyl-isopropyliden-tartrat ⁽²⁾	150°(19 mm.)	1.1175	1.4334	57.29	57.15	-51.19°(15°)	-125.9(15°)
Dimethyl-isopropyliden-tartrat	139°(16 mm.)	1.1900	1.4372	48.04	47.92	-53.13°	-115.9°
Diäthyl-äthyliden-tartrat	151°(19 mm.)	1.1456	1.4350	52.87	52.54	-74.67°	-173.3° -158.8°*
Dimethyl-äthyliden-tartrat	142°(18 mm.)	1.2382	1.4409	43.51	43.30	-82.17°	-167.7° -151.8°*
Diäthyl-methylen-tartrat	153-4°(19 mm.)	1.1958	1.4400	48.07	47.92	-78.54°	-171.3° -160.3°*
Dimethyl-methylen-tartrat	145°(17 mm.)	1.3073 (untergekühlt)					-156.3°*

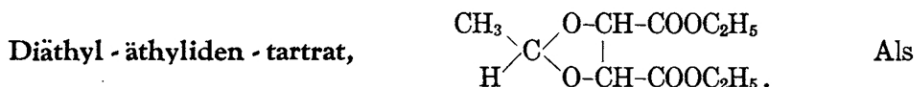
* Die Zahl mit Asterisk zeigt den Wert in Cyclohexan.



Acetonierung des Dimethyltartrats in fast gleicher Weise wie bei Diäthylester⁽¹⁾ synthetisiert. Ausbeute an reinem Ester 47% der Theorie. Die Synthese ist etwas schwerer als bei Diäthylester. Für die Rotationsmessung ist das Produkt besonders sorgfältig gereinigt, weil die Verunreinigung durch kleinste Menge des Ausgangsmaterials, dessen Rotation nach recht ist, stark die Linksdrehung der gebildeten Acetonverbindung herabsetzt. Zu diesem Zwecke wurde die Ätherlösung der Acetonverbindung mit Boraxlösung (wo der Weinsäureester reichlich gelöst wird) und dann mit Wasser mehrmals

(2) Wiederbeschreibung aus der früheren Mitteilung, Y. Tsuzuki, *loc. cit.*

geschüttelt, und durch wiederholte Fraktionierung in Vakuum gereinigt. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 139° (16 mm., korr.), d_4^{20} 1.1900, n_D^{20} 1.4372, M_D 48.04 (47.92), $[\alpha]_D^{20}$ -53.13° , $[M]_D^{20}$ -115.9° . Gefunden: C, 49.73; H, 6.60; Aceton (nach Riiper), 26.26. Berechnet für $C_9H_{14}O_6$ (218.11): C, 49.51; H, 6.47; Aceton, 26.61%.



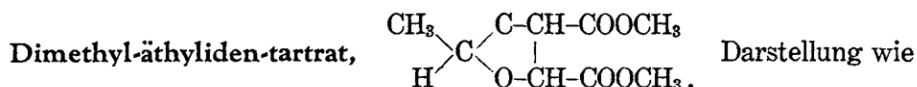
Acetaldehyd - acetal der Weinsäure ist bisher nur eine Diacetal⁽³⁾ $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{array}{c} \text{O-CH-CH-O} \\ | \quad | \\ \text{O-CO} \quad \text{CO-O} \end{array} \text{CH-CH}_3$ bekannt, die durch 2-stündigem Erhitzen von Weinsäure mit Paraldehyd, Chloroform und wasserfreiem Natriumsulfat im Rohr auf 150° erhalten worden ist. Aber um die Verbindung zu gewinnen, die den gleichen Acetaldehydrest an den beiden alkoholischen Hydroxylen trägt, suchte ich den Ester zu acetalisieren. Obgleich die obige Arbeitsmethode bei freier Säure sehr bequem ist,⁽⁴⁾ verläuft beim Ester das Acetalisierungsprozess nicht so glatt. Wenn man den Ester mit ungeeignetem Kondensationsmittel acetalisiert, wird er während der Reaktion verseift und dadurch wird die Ausbeute schlechter. Die bequemste Methode, die ich versuchte, ist eine solche, die als Kondensationsmittel Phosphorpentoxyd zu benutzen.⁽⁵⁾

Zu der Mischung von 20 g. Diäthyltartrat und 10 g. Paraldehyd wurden 14 g. Phosphorpentoxyd in portionsweise während 30 Minuten gegeben. Durch die Reaktionswärme steigt die Temperatur auf $50-60^{\circ}$. Nach 1-stündigem Stehenlassen wurde die schwarzbraun gefärbte Reaktionsmasse mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit Natriumbikarbonat versetzt (um etwa Phosphorsäure zu neutralisieren), mit Boraxlösung dreimal geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand in Vakuum fraktioniert. Ausbeute 9 g. Zur völligen Reinigung wurde die Ätherlösung der gereinigten Substanz nochmal mit Wasser geschüttelt, Äther verdampft, und der Rückstand in Vakuum wiederholt fraktioniert. Flüssigkeit. Siedep. 151° (19 mm., korr.), d_4^{20} 1.1456, n_D^{20} 1.4350, M_D 52.87 (52.54). $[\alpha]_D^{20}$ -74.67° , $[M]_D^{20}$ -173.3° , $[M]_D^{20}$ -158.8° (in Cyclohexan). Gefunden: C, 51.66, H, 7.00. Berechnet für $C_{10}H_{16}O_6$ (232.16): C, 51.70, H, 6.95%.

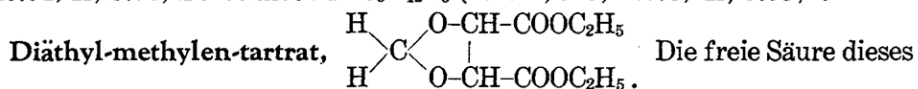
(3) Lobry de Bruyn und van Ekenstein, *Rec. trav. chim.*, **20** (1901), 342.

(4) Mit dieser Methode haben M. H. Palomma und Mitarbeiter neuerdings bei verschiedenen Oxyssäuren (Milch-, Oxybutter-, Methyläthylglykol-, und Diäthylglykolsäure) die entsprechenden Äthylenverbindungen mit guter Ausbeute gewonnen, *Ber.*, **68** (1935), 609.

(5) Vgl. van Ekenstein und Blanksma, *Rec. trav. chim.*, **25** (1906), 162.

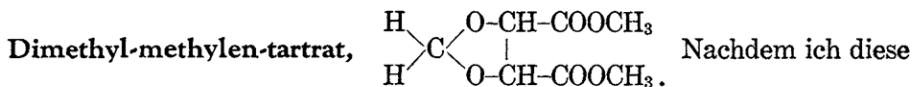


bei Diäthylester, aber bei etwas niedrigerer Temperatur. Die Reinigung ist schwerer, und die Ausbeute geringer. Bessere Ausbeute (20% d. Th.) erhält man durch 4-stündigen Erhitzen von 10 g. Dimethyltartrat mit 6 g. Paraldehyd, 10 g. wasserfreiem Natriumsulfat und 0.5 g. Zinkchlorid im Rohr bei 140°. Flüssigkeit. Siedep. 142° (18 mm., korr.), d_4^{20} 1.2382, n_D^{20} 1.4409, M_D 43.51 (43.30), $[\alpha]_D^{20}$ -82.17°, $[M]_D^{20}$ -167.7°, $[M]_D^{20}$ -151.8° (in Cyclohexan). Gefunden: C, 46.94, H, 5.94, Berechnet für $C_8H_{12}O_6$ (204.10): C, 47.03, H, 5.93%.



Esters, Monomethylen-Weinsäure⁽⁶⁾ ist aus Weinsäure und Polyoxymethylen mittels konzentrierter Schwefelsäure erhalten worden und diente sich zu der wichtigen Beobachtung über die Rotationsdispersion der Weinsäure.⁽⁷⁾ Bei der Acetalisierung des Diäthyltartrats wirkt aber dieser Kondensationsmittel zu heftig und auch beschwert die Reinigung des Produktes. Ich habe darum in folgender Weise gearbeitet, wenn auch nicht ganz bequem.

In 10 g. Diäthyltartrat wurden 4 g. Polyoxymethylen bei 150° gelöst, und dazu 4 g. Zinkchlorid bei 140° hinzugefügt. Nach 30 Minuten Erhitzen bei derselben Temperatur wurde der Ätherauszug aus der klaren schwachgefärbten Schmelze zweimal mit Wasser (aber nicht mit Boraxlösung) geschüttelt, und in üblicher Weise bearbeitet. Ausbeute an reiner Substanz 2.5 g. Eine gleiche Ausbeute erhält man durch die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf dem Gemisch von Ester und Polyoxymethylen. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 153-4° (19 mm., korr.), d_4^{20} 1.1958, n_D^{20} 1.4400, M_D 48.07 (47.92), $[\alpha]_D^{20}$ -78.54°, $[M]_D^{20}$ -171.3°, $[M]_D^{20}$ -160.3° (in Cyclohexan). Gefunden: C, 49.35, H, 6.43. Berechnet für $C_9H_{14}O_6$ (218.11): C, 49.51, H, 6.47%.



Verbindung wie beim Äthylester erhalten habe, gelangte mir eine Veröffentlichung von Rule und Cunningham⁽⁸⁾, die dieselbe Verbindung durch Esterifizierung der freien Säure erhalten hatte. Da sie nur eine physikalische Konstante (Schmp. 31.5°) ausser der Molekularrotation ($[M]_{5461}$ in verschiedenen Medien) beschrieben, möchte ich die folgenden Konstanten hinzufügen. Siedep. 145° (17 mm., korr.), $[\alpha]_D^{20}$ -83.3° (in Cyclohexan, 1%), $[M]_D^{20}$ -156.3° (in Cyclohexan), $[\alpha]_D^{38.5}$ -93.4° (in Methanol, 4%).

(6) Lobry de Bryun und van Ekenstein, *Rec. trav. chim.*, **21** (1902), 313.

(7) Austin und Carpenter, *J. Chem. Soc.*, **125** (1924), 1943.

(8) *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1038.

Über die obigen Versuchsergebnisse ist zusammenfassend zu bemerken, dass bei Methylestern die Synthese im allgemeinen merklich schwerer und die Ausbeute schlechter ist als bei Äthylestern. Dieser Unterschied kommt daraus, dass Dimethyltartrat leichter hydrolysierbar ist und, dass seine Reaktionsprodukte nicht so schwer löslich in Wasser und nicht so beständig sind wie die Äthyl-derivate, wodurch die Reinigung beträchtlich erschwert wird. Bei der Reinigung erweist sich die Methode im allgemeinen vorteilhaft, welche die Ätherlösung mit Boraxlösung schüttelt, um den unveränderten Ester herauszulösen, aber im Falle der Methylenverbindungen ist diese Methode vielmehr schädlich, weil die Methyl-derivate selbst beträchtlich in dieser Lösung gelöst werden.

Die hier gewonnenen Brückenderivate der Weinsäure sind alle flüssig und folglich wurde die Rotation im homogenen Medium beobachtet, während die von der Lowry'schen Schule erhaltenen befinden sich alle bei gewöhnlicher Temperatur im festen Zustand, so ist die Drehung nur in Lösung beobachtet worden. Man kann erwarten, dass bei diesen polaren Verbindungen der homogene Zustand zwar eine besondere Bedeutung für das Studium der Einflüsse der Lösungsmittel haben möge, obgleich es für den Vergleich der Molekularrotation keine begünstigte Bedingung ist, wenn man bedenkt die experimentellen Versuche von Rule⁽⁹⁾ über die Relation der Rotationsgrösse mit der Polarität der Lösungsmittel sowie die neue Theorie von Boys⁽¹⁰⁾ über die optische Aktivität (des einfachen asymmetrischen Moleküls), die zeigt, dass die Radien der vier Radikale ausserordentlich wirksame Faktoren der Rotationsgrösse sind.

Die hier synthetisierten Verbindungen sind noch in geringer Zahl, so dass sie uns noch nicht etwa theoretische Betrachtung über die Molekularrotation anstellen lassen. Nur sei bemerkt, dass der Äthylester immer stark linksdrehbar ist als der entsprechende Methylester und dass eine Neigung über die Rotationsgrösse: Methylen- > Äthyliden- > Isopropylidenverbindung beobachtet wird. Aber später nach Vermehrung der Tatsachenmateriale möchte ich über die Rotationsgrössen erörtern, die in homogenen sowie in verschiedenen Medien beobachtet werden, und auch über den Einfluss der Lösungsmittel. Über die Rotationsdispersion dieser Brückenderivate wird demnächst veröffentlicht.

*Musashi Hochschule,
Tokio-Nakaarai.*

(9) Seit 1931 (*J. Chem. Soc.*, **1931**, 674) zahlreiche Mitteilungen. Siehe *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1038.

(10) *Proc. Roy. Soc., A.*, **144** (1934), 655.