

0.2116 g Sbst.: 0.0433 g K_2SO_4 .

$C_{23}H_{24}O_5NK$. Ber. K 9.01. Gef. K 9.18.

Das Kaliumsalz regenerirt, mit Wasser gekocht, den unveränderten Ester mit dem Schmp. 116—119°. Man darf daraus wohl folgern, dass das erhaltene Salz ein Estersalz ist und kein Verseifungsproduct.

Odessa, Universität.

202. C. Paal und Franz Hörnstein: Synthetische Versuche mit *d*-Glykonsäure.

[Mittheilung aus dem pharm.-chemischen Institut der Universität Erlangen.]

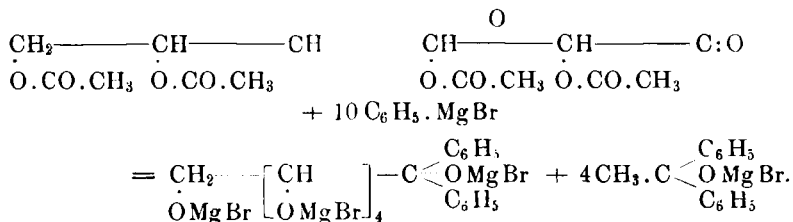
(Eingegangen am 27. März 1906.)

Die Verlängerung des Kohlenstoffskeletts in den Molekülen der einfachen Zuckerarten durch Anlagerung eines oder mehrerer Kohlenstoffatome ist bekanntlich bisher nur auf dem Wege der Blausäureaddition gelungen, welche E. Fischer zu seinen klassischen Synthesen der Aldo-Heptosen, -Octosen und -Nonosen geführt hat. Eine Anlagerung von Kohlenwasserstoffresten an die Kohlenstoffkette in den Molekülen der Pentosen und Hexosen oder ihrer Derivate ist unseres Wissens bisher nicht ausgeführt worden. Von der Ueberlegung ausgehend, dass sich vielleicht mit Hülfe der so ungemein fruchtbaren Grignard'schen Reaction dieses Ziel würde erreichen lassen, haben wir uns schon seit einiger Zeit mit Versuchen über das Verhalten des Grignard'schen Reagens gegen Derivate des Traubenzuckers beschäftigt, von denen natürlich nur solche anwendbar erschienen, die sich in Aether oder sonstigen gegen das Grignard'sche Reagens indifferenten Medien lösten. Wir haben u. a. die Pentaacetylglykose und die Acetobromglykose in den Kreis der Untersuchung gezogen, sind aber bei unseren Versuchen, die fortgesetzt werden, noch nicht zu sicheren positiven Resultaten gelangt. Die geringe Reactionsfähigkeit der genannten Verbindungen hängt wohl mit der ihnen zugeschriebenen eigenartigen Constitution zusammen, nach welcher das Aldehyd-Sauerstoffatom des Traubenzuckers in seinen vorerwähnten Derivaten nicht als solches, sondern in ätherartiger Bindung enthalten ist.

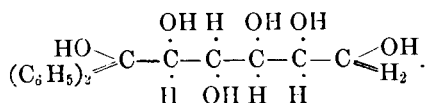
J. Houben¹⁾ hat vor einiger Zeit gezeigt, dass das Grignard'sche Reagens auch auf Lactone unter Bildung tertiärer Alkohole einwirkt. Da nun die durch Oxydation der Aldohexosen entstehenden Pentaoxycarbonsäuren ungemein leicht in Lactone übergehen,

¹⁾ Diese Berichte 37, 489 [1904].

haben wir unsere Versuche auf diese ausgedehnt. Wir gingen dabei von der am leichtesten zugänglichen *d*-Glykonsäure aus. Da aber deren Lacton weder in Aether noch in Benzol löslich ist, haben wir versucht, das noch unbekannte, acetylierte Glykonsäurelacton darzustellen, da erfahrungsgemäss die Acetylderivate sich in Aether meist leichtlöslich erweisen. Auf diesem Wege sind wir auch zum Ziel gelangt. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhielten wir das gesuchte Acetolacton, allerdings noch nicht in reinem Zustande, als einen in Aether-Benzol-Mischung leicht löslichen Gummi, den wir auf überschüssiges Phenylmagnesiumbromid einwirken liessen. Unsere oben erwähnten Versuche mit Pentaacetylglucose und Acetobromglykose hatten uns, wie auch a priori zu erwarten war, gelehrt, dass 'das Grignard'sche Reagens mit den im Molekül der beiden Glykosederivate enthaltenen Acetylresten unter Bildung von Diphenylmethyl-carbinol reagiert. Wir mussten diese Thatsache daher auch bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das acetylierte Lacton berücksichtigen. Bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids konnte Tetraacetyl-glykonsäurelacton entstehen. Wir haben daher die theoretisch erforderliche Menge an Phenylmagnesiumbromid nach folgender Gleichung berechnet:



Thatsächlich vollzieht sich die Reaction, wenigstens z. Th., nach der vorstehenden Gleichung, und es gelang uns, nach dem Zersetzen der Reactionsproducte mit verdünnter Säure den gesuchten Diphenylhexit, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, in krystallisirter Form abzuscheiden. Sowohl das acetylierte Lacton als auch der neue Hexit sind optisch-activ und zeigen starke Rechtsdrehung. Unter der Voraussetzung, dass während der Reaction keine sterischen Umlagerungen stattgefunden haben, was wir nicht für wahrscheinlich halten, ist die neue Verbindung als 1.1-Diphenyl-*d*-sorbit,



aufzufassen.

d-Glykonsäure und Essigsäureanhydrid.

Da die Glykonsäure sehr leicht in ihr Lacton übergeht, so war zu erwarten, dass Essigsäureanhydrid auf die Säure gleichzeitig acetylirend und lactonbildend einwirken würde.

d-Glykonsäure mischt sich mit Essigsäureanhydrid erst nach längerem Stehen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade traten Mischung und Reaction rascher ein. 1 Theil *d*-Glykonsäure wurde mit 4 Theilen Anhydrid in einem Kölbchen unter zeitweiligem Schütteln erwärmt. Nachdem die Mischung der Componenten eingetreten war, wurde noch 4–5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann das überschüssige Anhydrid und die entstandene Essigsäure im luftverdünnten Raum abdestillirt, nochmals 1 Theil Essigsäureanhydrid zugegeben und eine Stunde auf 100° erhitzt. Dann destillirte man das Anhydrid im Vacuum ab. Um die letzten Reste anhängenden Anhydrids und Essigsäure zu entfernen, haben wir den Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol erwärmt und auf dem Wasserbade im Vacuum abdestillirt, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war.

Wir erhielten so das Reactionsproduct als zähen, klaren, gelblichen Gummi, der sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Benzol, dagegen in Aether nur zum Theil löste. Dieses Verhalten und das Ergebniss der Analyse weisen darauf hin, dass die Substanz nicht einheitlich ist. Wir vermuthen, dass ein Gemisch des Tetraacetyl-*d*-glykonsäurelactons mit dem Triacetyl-*d*-glykonsäurelactonäthylglykosid vorliegt. Letzteres konnte durch das wiederholte Erhitzen mit Alkohol unter Verdrängung eines Acetylrestes durch Aethyl entstanden sein. Die bei der Analyse erhaltenen Werthe für C und H liegen zwischen den für die beiden Verbindungen berechneten pCt.-Zahlen.

0.2238 g Sbst.: 0.4206 g CO₂, 0.1172 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₁₀. Ber. C 48.55, H 5.20.

C₁₄H₂₀O₉. Ber. » 52.17, » 6.21.

Gef. » 51.25, » 5.81.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens geschah mittels eines Landolt-Lippich'schen Drittelschattenapparats. 4.362 g, in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, gaben im 100 mm-Rohr $\alpha = +2.33^\circ$. $[\alpha]_D = 54.5^\circ$. Nach 24-stündigem Stehen der Lösung war $\alpha = 2.22^\circ$, $[\alpha]_D = 50.9^\circ$.

1.1-Diphenylhexan-1.2.3.4.5.6-hexol,

(C₆H₅)₂C(OH).[CH.OH]₄.CH₂.OH

(1.1-Diphenyl-hexit; 1.1-Diphenyl-*d*-sorbit?).

Wie eingangs erwähnt, sind zur Bildung des neuen Hexits aus dem acetylirten Lacton 10 Moleküle Phenylmagnesiumbromid erforderlich. Wir wandten einen Ueberschuss (12 Mol.) an.

3 g *d*-Glykonsäure wurden in der vorstehend beschriebenen Weise in das Acetolacton übergeführt, dieses in ca. 20 ccm Benzol gelöst und bis zur eben

beginnenden Trübung Aether hinzugefügt. Diese Lösung liess man zu der in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler befindlichen Phenylmagnesiumbromidlösung fliessen. Letztere war aus 29 g Brombenzol, in 80 ccm Aether gelöst, und 4.5 g Magnesium dargestellt worden. Den Kolbeninhalt erwärmte man 2 Stunden auf dem Wasserbade und erhitze dann am absteigenden Kühler im Oelbade $\frac{1}{2}$ Stunde auf 105–110°, wobei Aether und Benzol abdestillirten. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Masse unter sorgfältiger, äusserer Kühlung mit möglichst wenig Eis und dann mit der zur Zerlegung der Magnesiumverbindungen nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Die Reactionsproducte, Diphenyl-hexit und Methyl-diphenyl-carbinol, scheiden sich als öldurchtränkte Masse ab, die noch etwas Benzol und Aether enthält. Sie wurde mittels Filtration durch ein nasses Filter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, der Filtrerrückstand auf einem Uhrglas in vacuo von anhängendem Wasser, Aether und Benzol befreit und dann der halb feste, braune Rückstand mit Petroläther geschüttelt, der die öligen Bestandtheile und das Methyldiphenylcarbinol löst, während der rohe Hexit ungelöst als krümlige, graue Masse zurückbleibt.

Zur Reinigung wurde das Rohproduct in siedendem Essigester gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Beim Erkalten schied sich die Substanz in feinen, concentrisch gruppirten, fast weissen Nadeln aus. Der wässrigen Lösung, von der Zersetzung des ursprünglichen Reactionsproducts herrührend, konnte durch mehrmaliges Ausschütteln mit Essigester ebenfalls noch eine geringe Menge des Hexits entzogen werden.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Essigester oder absolutem Alkohol gewinnt man die Substanz rein in weissen, bei 154–157° schmelzenden Nadeln; unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer löslich in kaltem Essigester und absolutem Alkohol, leichter in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Essigester. Bei langsamer Krystallisation aus Alkohol scheidet sich der Hexit in farblosen, dünnen Prismen, aus Wasser in büschelförmigen, feinen, weissen, seideglänzenden Nadelchen aus. Die Ausbeute ist leider gering, sie beträgt 10–12 pCt. der theoretischen Menge.

0.2062 g Sbst.: 0.4862 g CO₂, 0.1243 g H₂O.

C₁₈H₂₂O₆. Ber. C 64.63, H 6.63.

Gef. » 64.31, » 6.72.

0.077 g Sbst., in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, gaben im 100 mm-Rohr $\alpha = +0.60^\circ$. $[\alpha]_D = +77.9^\circ$. Nach 24-stündigem Stehen der Lösung hatte sich das Drehungsvermögen nicht merklich verändert.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auch auf andere, der Glykonsäure analog constituirte Säuren und deren Nitrile ausgedehnt.