

ätherischen Lösungen geschah in der schon angegebenen Weise. Die Umsetzung des Glycerinsäureesters mit Benzylmagnesiumchlorid verlief wie die mit *p*-Tolylmagnesiumbromid wenig glatt. Die Ausbeute an Dibenzyl-glycerin ist zwar etwas besser. Neben reichlichen Mengen des bei 51—52° schmelzenden Dibenzyls, das durch Destillation mit Wasserdampf vom Glycerinderivat getrennt wurde, hatten sich auch nichtflüchtige harzige und ölige Nebenprodukte gebildet, die nur durch verlustreiches Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln vom Dibenzyl-glycerin getrennt werden konnten. Die Ausbeute an diesem betrug daher günstigstenfalls nur 15 % der Theorie. Das 1.1-Dibenzylglycerin krystallisiert in weißen, bei 93—94° schmelzenden Nadeln, deren Löslichkeitsverhältnisse ungefähr denen des *p*-Tolylderivates entsprechen.

0.2396 g Sbst.: 0.6569 g CO₂, 0.1574 g H₂O.

C₁₇H₂₀O₃. Ber. C 75.0, H 7.25.

Gef. » 74.77, » 7.29.

166. C. Paal: Über diarylsubstituierte Sorbite und Dulcite.

[Mitteil. a. d. Laborat. f. angew. Chemie d. Universit. Erlangen u. Leipzig.]

(Eingegangen am 6. Juni 1916.)

In einigen vor längerer Zeit erschienenen Mitteilungen wurde über Synthesen 1.1-diarylsubstituierter mehratomiger Alkohole berichtet, so in Gemeinschaft mit Kurt Zahn über 1.1-Diphenyl-glycerin¹⁾ aus Glycerinsäure-methylester, mit Max Kinscher über 1.1-Diphenyl-arabit²⁾ aus Triacetyl-*l*-arabonsäurelacton, mit Franz Hoernstein über 1.1-Diphenyl-sorbit³⁾ aus Tetraacetyl-*d*-glykonsäurelacton und mit Erich Weidenkaff über 1.1-Diphenyl-galaktohexit⁴⁾ aus Tetraacetyl-*d*-galaktonsäurelacton, gewonnen durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf den vorgenannten Ester bzw. die Acetolactone. In der Folge wurden der Glycerinsäureester und die Acetolactone auch mit *p*-Tolylmagnesiumbromid und Benzylmagnesiumchlorid umgesetzt und so aus Glycerinsäureester *p*-Ditolyl- und Dibenzyl-glycerin, die in der vorangehenden Mitteilung beschrieben worden sind, und aus Triacetyl-*l*-arabonsäurelacton die entsprechenden Arabite erhalten, über welche

¹⁾ B. 40, 1819 [1907].

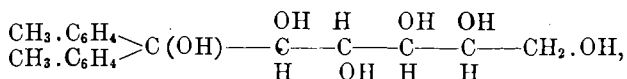
²⁾ B. 44, 3543 [1911].

³⁾ B. 39, 1361, 2823 [1906].

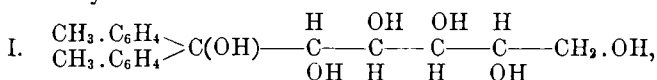
⁴⁾ B. 39, 2827 [1906].

in Gemeinschaft mit M. Kinscher ebenfalls schon berichtet wurde (l. c.).

Die in Gemeinschaft mit Carl Küster ausgeführten und nachfolgend zu beschreibenden Versuche über die Einwirkung der beiden Grignardschen Verbindungen auf das Tetraacetyl-*d*-glykonsäurelacton führten zum 1.1-*p*-Ditolyl-sorbit:



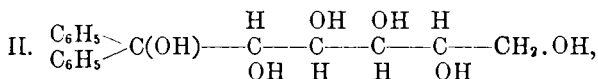
und zum analog konstituierten 1.1-Dibenzyl-sorbit. Mit Carl Roth wurden, wie ebenfalls im folgenden experimentellen Teil beschrieben, in analoger Weise aus dem Tetraacetyl-*d*-galaktensäurelacton 1.1-*p*-Ditolyl-dulcit:



und 1.1-Dibenzyl-dulcit dargestellt.

Während man von der rechtsdrehenden *d*-Glykose über die *d*-Glykonsäure, ihr Lacton und Acetolacton, die alle die Ebene des polarisierten Lichts im gleichen Sinne wie das Ausgangsmaterial ablenken, zu den ebenfalls stark rechts drehenden 1.1-Diaryl-sorbiten gelangt, findet beim Übergang von der stark rechtsdrehenden *l*-Arabinose über die Zwischenglieder zu den diarylsubstituierten Arabiten eine zweimalige Umkehrung der optischen Drehungsrichtung statt. Dieselbe Erscheinung findet sich auch beim Übergang von der rechtsdrehenden *d*-Galaktose in die Diaryl-hexite. Auch hier weisen die Zwischenglieder, *d*-Galaktensäure, Lacton und Acetolacton, Linksdrehung auf, während die aus letzterem entstehenden Diarylhexite wieder stark rechts drehen. Paal und Weidenkaff (l. c.) trugen daher seinerzeit Bedenken, den aus dem linksdrehenden Aceto-*d*-galaktensäurelacton hervorgehenden 1.1-Diphenylhexit als Diphenyl-dulcit zu bezeichnen. Er wurde, um auf seine Abkunft hinzuweisen, Diphenyl-galaktohexit genannt. Berücksichtigt man aber, daß derartige Umkehrungen der optischen Drehungsrichtung, wie z. B. aus dem Übergang der rechtsdrehenden *l*-Arabinose und *d*-Galaktose in deren entgegengesetzt drehende Säuren ersichtlich ist, ohne Änderung der sterischen Konfiguration stattfinden können, so liegt kein ernstlicher Grund zur Annahme einer räumlichen Umlagerung beim Übergang vom Acetolacton zum Hexit vor, und es werden daher in der Folge die bei der Umsetzung des Aceto-*d*-galaktolactons mit den Grignardschen Verbindungen entstehenden Alkohole als Diaryl-dulcite bezeichnet.

In Gemeinschaft mit C. Roth wurde ferner der vorerwähnte, schon von Paal und Weidenkaff beschriebene 1.1-Diphenyl-dulcit:

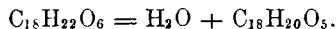


etwas näher untersucht.

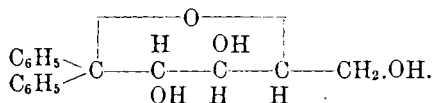
Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zerfällt er ebenso wie das Diphenylglycerin (s. die voranstehende Mitteilung) und der Diphenylarabit (l. c.) in Benzophenon und in ein aliphatisches Oxydationsprodukt. Während es ohne Schwierigkeit gelang, das Benzophenon durch Überführung in sein Phenylhydrazon zu identifizieren, war es uns bei der geringen, zur Verfügung stehenden Menge des schwer zugänglichen Ausgangsmaterials nicht möglich, das leicht veränderliche aliphatische Oxydationsprodukt in reiner Form darzustellen.

Durch Acetylierung und Benzoylierung des Diphenyldulcits entsteht das Pentaacetyl- bzw. das Dibenzoyl-Derivat. Das tertiäre Hydroxyl bleibt bei der Acylierung unangegriffen.

Verdünnte Salpetersäure und auch andere verdünnte Säuren führen den rechtsdrehenden Diphenyl-dulcit in eine noch stärker linksdrehende Anhydroverbindung über:

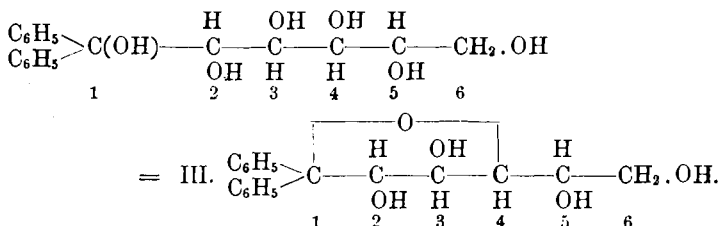


Der Diphenyl-dulcit verhält sich also wie der 1.1-Diphenylarabit, der durch Einwirkung verdünnter Säuren unter Umkehrung der optischen Drehungsrichtung in ein gut krystallisierendes Monoanhydrid, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$, übergeht, für welches auf Grund seines chemischen Verhaltens mit großer Wahrscheinlichkeit folgende Konstitutionsformel festgestellt werden konnte (l. c.):



Wie oben ausgeführt, wird aus dem Diphenyldulcit durch die oxydierende Wirkung des Kaliumpermanganats quantitativ Benzophenon abgespalten. Die durch Wasserabspaltung aus dem Diphenyldulcit hervorgehende Anhydroverbindung kann dagegen mit verdünnter Salpetersäure, durch deren anhydrierende Wirkung die Substanz entsteht, längere Zeit erwärmt werden, ohne daß Benzophenon in nennenswerter Menge auftritt. Der im Diphenyldulcit vorhandene und durch Oxydationsmittel unter Übergang in Benzophenon leicht abspaltbare Diphenylcarbinolrest $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} < \text{OH}$ muß daher an

der Wasserabspaltung beteiligt sein und durch diesen Vorgang eine erhöhte Beständigkeit gegen Oxydationsmittel erfahren haben. Da die Anhydroverbindung auch nicht mit Phenylhydrazin reagiert, so ist anzunehmen, daß das durch Wasserabspaltung aus zwei Hydroxylgruppen entstandene Sauerstoffatom in ätherartiger Bindung als Glied eines heterocyclischen Ringes im Molekül der Anhydroverbindung vorhanden ist. Da ferner erfahrungsgemäß in Verbindungen von der Konstitution des Diphenyldulcits, bei denen die Möglichkeit zur Bildung drei-, vier-, fünf- und sechsgliedriger Ringe gegeben ist, die Entstehung des fünfgliedrigen Furanringes bevorzugt wird, so kann man mit Wahrscheinlichkeit den Übergang des Diphenyldulcits in seine Anhydroverbindung durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die Verbindung wäre daher als Tetrahydro-furan-Derivat und zwar als 1.1-Diphenyl-2.3-dihydroxy-4-äthylidiol-tetrahydrofuran zu bezeichnen.

1.1-Disubstituierte Sorbite.

(In Gemeinschaft mit Carl Küster.)

Das in den beiden früheren Mitteilungen (l. c.) beschriebene acetylierte Lacton der *d*-Glykonsäure war seinerzeit aus der nicht weiter gereinigten käuflichen Säure dargestellt worden und hatte bei der Analyse etwas zu hohe Werte für Kohlenstoff ergeben. Wir haben daher das für die nachfolgend zu beschreibenden Versuche dienende Acetolacton aus *d*-Glykonsäure dargestellt, die vorher über das Calciumsalz gereinigt worden war.

Die käufliche Säure wurde mit in Wasser suspendiertem, gefälltem Calciumcarbonat neutralisiert, die filtrierte Lösung eingengt und das Calciumsalz mit Alkohol gefällt. Eine Probe des exsiccatorrocknen Salzes wurde analysiert.

0.3042 g Sbst.: 0.0122 g H₂O. — 0.2825 g Sbst. (wasserfrei): 0.0368 g CaO.

C₁₂H₂₂O₁₄Ca + H₂O. Ber. H₂O 4.02. Gef. H₂O 4.01.

C₁₂H₂₂O₁₄Ca. Ber. Ca 9.30. Gef. Ca 9.30.

Aus dem Calciumsalz wurde die freie Säure durch Fällung des Calciums mit der berechneten Menge Oxalsäure dargestellt und die auf dem

Wasserbade konzentrierte Säure in vacuo getrocknet. Aus der käuflichen Säure erhielten wir so ungefähr 90 % an gereinigtem Produkt.

Die Acetylierung der Säure geschah in der schon beschriebenen Weise bei möglichst niedriger Temperatur. Die in vacuo bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gab nun bei der Analyse auf die Zusammensetzung des Tetraacetyl-*d*-glykonsäurelactons gut stimmende Werte.

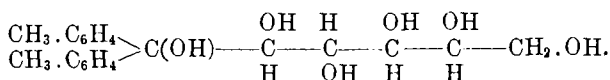
0.5207 g Sbst.: 0.9247 g CO₂, 0.2478 g H₂O. — 0.4356 g Sbst.: 0.7772 g CO₂, 0.2068 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₁₀. Ber. C 48.55, H 5.20.

Gef. » 48.43, 48.66, » 5.30, 5.27.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens: L = 27.39 g Benzol, Sbst. = 0.6667 g. p = 2.434, spez. Gew. = 0.8993, l = 2.2, α = +4.54° (Mittel aus 3 Ablesungen), [α]_D²⁰ = +94.28°.

1.1-*p*-Ditolyl-sorbit,



Wie bei der Darstellung der Diphenylverbindung wurde ein Überschuß von *p*-Tolylmagnesiumbromid (13 Mol. statt der berechneten 10 Mol.) auf das Acetolacton einwirken gelassen.

Für den Versuch wurden 4.9 g Magnesium in 100 ccm Äther mit 37 g *p*-Bromtoluol unter Zusatz eines Körnchens Jod zur Reaktion gebracht und dazu unter ständigem Schütteln 5.5 g Acetolacton, in 50 ccm Benzol gelöst in ganz kleinen Anteilen gegeben. Läßt man die Lactonlösung rasch und in größeren Portionen zufließen, so vermindert sich die an sich geringe Ausbeute an Ditolylsorbit beträchtlich. Nach halbtägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch noch eine Stunde auf dem Wasserbade rückfließend erwärmt und dann zur erkalteten Flüssigkeit Eis und die zur Zersetzung erforderliche Menge 25-proz. Schwefelsäure gegeben. Eine Ausscheidung von Ditolylsorbit in der Berührungsschicht zwischen wäßriger und organischer Flüssigkeit findet hierbei, im Gegensatz zum Diphenylderivat, nicht statt. Die beiden Lösungen wurden getrennt. Aus der wäßrigen Flüssigkeit wurde durch Essigäther eine sehr geringe Menge des Reaktionsprodukts extrahiert. Die Hauptmenge desselben findet sich neben etwas Ditolyl und viel Methyl-*p*-ditolylcarbinol im Benzol-Äther-Gemisch gelöst. Um die Ausscheidung des letzteren möglichst zu verhindern, wurde die Lösung noch mit 50 ccm Äther verdünnt und dann allmählich mit kleinen Mengen Petroläther vermischt. Dadurch wird der Ditolylsorbit als voluminöses, krystallinisches, schwach gelbliches Pulver abgeschieden und durch Filtration von der Mutterlauge getrennt.

Die Ausbeuten an Rohprodukt betrugen bei fünf Versuchen zwischen 0.5 und 0.8 g. Zur Reinigung wurde der Ditolylsorbit zuerst

aus wenig trockenem Essigäther und dann aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen Quantitäten an reiner Substanz schwankten zwischen 0.45–0.61 g = 8–10 % der theoretischen Menge.

Der *p*-Ditolyl-sorbit krystallisiert in weißen, zu Büscheln gruppierten Nadeln, die bei 169.5–170° schmelzen und sich fast gar nicht in Petroläther, schwer in Wasser, Äther, Benzol und Alkohol in der Kälte, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Essigester in der Wärme lösen. Bei Zimmertemperatur lösen 100 Tle. Wasser 0.333 Tle. und 100 Tle. Alkohol 0.89 Tle. Ditolylsorbit. Die aus Wasser krystallisierte Substanz ist frei von Krystallwasser.

0.0848 g Sbst.: 0.2058 g CO₂, 0.0562 g H₂O. — 0.1352 g Sbst.: 0.3273 g CO₂, 0.0888 g H₂O.

C₂₀H₂₆O₆. Ber. C 66.29, H 7.18.
Gef. » 66.19, 66.02, » 7.36, 7.29.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens der Substanz geschah in einem Landolt-Lippichschen Halbschatten-Apparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld.

I. Lösungsmittel 20.59 g Alkohol, Substanz 0.0832 g, $p = 0.404$, spez. Gew. = 0.89549, $l = 2$, $\alpha = +0.635^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +97.1^\circ$.

II. Lösungsmittel 45.53 g Alkohol, Substanz 0.1222 g, $p = 0.268$, spez. Gew. = 0.8959, $l = 2$, $\alpha = +0.415^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +97.24^\circ$.

In verschiedener Weise abgeänderte Versuche zur Darstellung des 1.1-*o*-Ditolyl-sorbit aus dem Acetolacton und *o*-Tolylmagnesiumbromid schlugen fehl. Der gesuchte Sorbit konnte nicht nachgewiesen werden, dagegen war Methyl-*o*-ditolyl-carbinol in reichlicher Menge entstanden. Der negative Ausfall der Versuche dürfte auf sterische Hinderung durch die *ortho* ständige Methylgruppe zurückzuführen sein.

1.1-Dibenzyl-sorbit, (C₆H₅.CH₂)₂C.OH(CHOH)₄.CH₂.OH.

Die Darstellung geschah wie vorstehend angegeben aus 4.9 g Magnesium, 30 g Benzylchlorid und 5.5 g Acetolacton, das in 40 ccm Benzol gelöst worden war.

Nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Eis und verdünnter Schwefelsäure schied sich die Hauptmenge des Dibenzyl-sorbit als weißes, krystallinisches Pulver in der Berührungsschicht zwischen der wäßrigen und Äther-Benzollösung ab. Aus den vom Sorbit getrennten Lösungen konnten in der schon angegebenen Art durch Ausschütteln mit Essigester bzw. durch Zusatz von Petroläther

noch geringe Mengen der Dibenzylverbindung abgeschieden werden. Die Ausbeuten an Rohprodukt betrugen bei verschiedenen Darstellungen unter Anwendung der oben angegebenen Mengen an Ausgangsmaterial 0.83—1.24 g. Zur Reinigung wurde die Substanz mit wenig Äther gewaschen, hierauf aus Essigester-Petroläther und schließlich aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Der Dibenzyl-sorbit bildet farblose, zugespitzte Prismen oder, bei rascher Ausscheidung, weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 146—147°. Die Verbindung ist fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, leichter löslich in Essigester, Alkohol und Wasser in der Wärme. Bei Zimmertemperatur lösen 100 Tle. Wasser 0.039 Tle. und 100 Tle. Alkohol 0.89 Tle. der Substanz, die sich daraus frei von Krystallwasser bezw. Krystallalkohol abscheidet.

0.097 g Sbst.: 0.2349 g CO₂, 0.063 g H₂O. — 0.1721 g Sbst.: 0.4661 g CO₂, 0.1137 g H₂O. — 0.1235 g Sbst.: 0.2989 g CO₂, 0.0811 g H₂O.

C₂₀H₂₆O₆. Ber. C 66.29, H 7.18.

Gef. » 66.04, 65.94, 66.15, » 7.22, 7.35, 7.29.

Der 1.1-Dibenzylsorbit erwies sich als optisch-inaktiv.

Von ammoniakalischer Silberlösung und Fehlingscher Lösung werden die beiden Sorbite, wie zu erwarten, auch beim Erhitzen nicht angegriffen.

1.1-Disubstituierte Dulcite.

(In Gemeinschaft mit Carl Roth.)

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des schon von Paal und Weidenkaff beschriebenen 1.1-Diphenyl-dulcits (Diphenylgalakt-hexit), der für die im Folgenden zu beschreibenden Oxydations- und Anhydrierungsversuche diente, verwendeten wir teils käufliche, teils von uns dargestellte und über das Calciumsalz gereinigte *d*-Galakt-onsäure. Das aus der gereinigten Säure dargestellte Tetraacetyl-galaktonsäurelacton zeigte $[\alpha]_D^{20} = -8.5^\circ$. Ein anderes Präparat, das aus käuflicher Säure durch Acetylierung bei möglichst niedriger Temperatur gewonnen worden war, gab $[\alpha]_D^{20} = -15.8^\circ$.

1.1-Diphenyl-dulcit (Formel II).

Die Darstellung führten wir in der schon beschriebenen Art (l. c.) aus. Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens hatte seinerzeit in wäßriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = +72.9^\circ$ und in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D^{20} = +56.23^\circ$ ergeben. Wir haben nun das spezifische Drehungsvermögen der Substanz auch in Essigester-Lösung bestimmt.

$L = 22.66$ g Essigester, Substanz 0.0802 g, $p = 0.354$, spez. Gew. $= 0.906$, $l = 2$, $\alpha = + 0.49^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = + 76.4^\circ$.

Der Dulcit zeigt somit in Essigesterlösung ein noch höheres Drehungsvermögen wie in Alkohol und Wasser.

1.1-Diphenyl-2.3.4.5.6-pentaacetyl-dulcit,
 $(C_6H_5)_2C(OH).(CH_3O.CO.CH_3)_4.CH_2.O.CO.CH_3$.

Zur Darstellung der Acetylverbindung wurde der Hexit in der 40-fachen Menge Pyridin gelöst und unter guter Kühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid (6 statt 5 Mol.) tropfenweise versetzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren des Pyridins mit verdünnter Salzsäure schied sich die Acetylverbindung als weiße, krystallinische Masse ab. Aus der Lösung kann durch Ausschütteln mit Äther noch eine kleine Menge des Acetylderivats erhalten werden.

Durch Lösen der Verbindung in heißem Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung erhält man sie in weißen Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 151° schmelzen, sich nicht in Petroläther, sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol, Essigester und Benzol lösen. Die exsiccatorrockne Substanz gibt beim Erhitzen auf 100° etwas Wasser ab.

0.3625 g Subst.: 0.0092 g $H_2O = 2.54\%$. Für 1 Mol. Krystallwasser berechnen sich 3.2% H_2O .

0.2114 g Subst. (wasserfrei): 0.4762 g CO_2 , 0.1179 g H_2O .

$C_{28}H_{32}O_{11}$. Ber. C 61.67 , H 5.88 .

Gef. » 61.44 , » 6.19 .

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens in absolutem Alkohol:

$L = 36.37$ g Alkohol, Subst.: 0.2494 g, $p = 0.6857$, spez. Gew. $= 0.8$, $l = 2$, $\alpha = + 0.16^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = + 14.6^\circ$.

1.1-Diphenyl-dibenzoyl-dulcit,
 $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_5O_2(O.CO.C_6H_5)_2$,

wurde nach drei Methoden dargestellt und zwar durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Lösung des Hexits in Pyridin, durch Schütteln einer Lösung des Hexits in wäßrigem Aceton mit Benzoylchlorid und Natronlauge und durch Erhitzen des Hexits mit Benzoesäureanhydrid.

1. 1 Tl. Hexit wurde in der 40-fachen Menge Pyridin gelöst und die gekühlte Lösung tropfenweise mit 1.6 Tln. Benzoylchlorid unter ständigem Schütteln versetzt. Aus der mit Wasser verdünnten und mit Salzsäure neutralisierten Lösung schied sich das Rohprodukt als weiße, halbfeste, bald krystallinisch werdende Masse ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus

verdünntem Alkohol resultierten bei 172—173° schmelzende Nadeln der Benzoylverbindung.

2. 1 Tl. Hexit wurde in der 40-fachen Menge Aceton unter Zugabe von etwas Wasser gelöst, abwechselnd mit Natronlauge und Benzoylchlorid im Überschuß geschüttelt und hierauf mit Wasser verdünnt, worauf das Reaktionsprodukt wieder als halbfeste Masse ausfiel, die mit Petroläther behandelt wurde. Der nun erstarrte Rückstand lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisieren wieder konzentrisch gruppierte Nadeln vom Schmp. 172—173°.

3. 1 Tl. Hexit wurde mit 3 Tln. Benzoesäureanhydrid im Ölbad auf 100—110° erhitzt, die Schmelze nach dem Erkalten in Benzol gelöst und mit Petroläther überschichtet. Die so erhaltene krystallinische Ausscheidung aus Alkohol umkrystallisiert, gab bei 172—173° schmelzende Nadeln der Benzoylverbindung.

Ein Gemisch des nach den 3 Verfahren dargestellten benzoylierten Diphenyl-dulcits besaß den unveränderten Schmp. 172—173°.

Das Dibenzoat ist in Wasser und Petroläther fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Benzol, besonders in der Wärme.

0.121 g Sbst.: 0.313 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₃₂H₃₀O₈. Ber. C 70.84, H 5.54.

Gef. • 70.55, • 5.34.

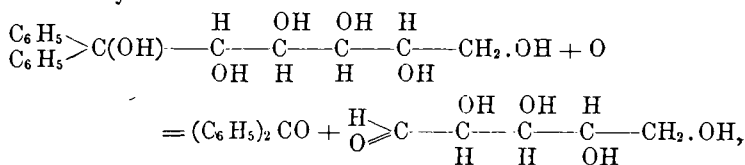
Bestimmung des optischen Drehungsvermögens:

L = 15.0 g absoluter Alkohol. Sbst.: 0.07 g, $p = 0.4666$, spez. Gew. = 0.795, $l = 2$, $\alpha = +0.48^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{18} = +64.7^\circ$.

Paal und Weidenkaff hatten das optische Drehungsvermögen des Diphenyldulcits zu $+56.23^\circ$ in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt (l. c.). Der Eintritt der zwei aromatischen Acylreste hat daher eine geringe Erhöhung des Drehungsvermögens bewirkt, während umgekehrt der Eintritt der fünf aliphatischen Acylgruppen in das Molekül des Hexits eine sehr starke Abschwächung des Drehungsvermögens auf $+14.6^\circ$ zur Folge hatte.

Oxydation des Diphenyl-dulcits.

Wie schon eingangs bemerkt, wird der Hexit durch Kaliumpermanganat in Benzophenon und ein aliphatisches Oxydationsprodukt gespalten. Je nach der Menge des einwirkenden Sauerstoffs können hierbei unter Zugrundelegung der Raumformel des 1.1-Diphenyldulcits Benzophenon und bei Einwirkung von 1 Atom. Sauerstoff Lyxose:



von 2 Atomen Sauerstoff Lyxonsäure, von 3 Atomen der Halb-aldehyd einer Trioxy-glutarsäure und von 4 Atomen schließlich diese Säure selbst entstehen.

Für die Oxydation wurde der Diphenyl-dulcit in der 30-fachen Menge Aceton gelöst und in zwei Portionen mit der je zwei und vier Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung portionsweise bei Zimmertemperatur versetzt, und zwar wurde jedesmal erst nach eingetretener Entfärbung der Lösung wieder das Oxydationsmittel zugegeben. Die Oxydation dauerte 4—6 Stunden. Nachdem die farblose Lösung vom Braunstein abfiltriert und dieser noch mit etwas Aceton ausgekocht worden war, wurden die vereinigten Filtrate zur Verdunstung des Acetons schwach erwärmt und das sich ausscheidende Benzophenon mit Äther extrahiert. Wir identifizierten es durch Überführung in sein bei 137° schmelzendes Phenylhydrazon.

Die Isolierung der aliphatischen Oxydationsprodukte scheiterte an der allzu geringen Menge des für die Oxydationsversuche zur Verfügung stehenden, schwer zugänglichen Diphenyldulcits.

Unter Verwendung der 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganats lieferte das neutralisierte und eingeeengte Filtrat einen bräunlich gefärbten, hygroskopischen, gummösen Rückstand. Eine Probe dieses Salzes, in Wasser gelöst, gab mit Silbernitrat eine weiße Fällung, die sich rasch unter Silberabscheidung schwärzte. Bleiacetat rief eine weiße, beständige Fällung hervor. Nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff lieferte das vom Bleisulfid getrennte Filtrat nach dem Eindunsten wieder einen gelblichen, amorphen Rückstand, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

Auch der zweite Oxydationsversuch mit der 4 Sauerstoffatomen entsprechenden Permanganatmenge, der zu einer Trioxy-glutarsäure führen sollte, ergab beim vorsichtigen Eindunsten des Filtrates vom Braunstein einen geringen Salzurückstand, der aus amorpher Substanz bestand, in welche nur eine zur Untersuchung unzureichende Menge kleiner Kryställchen eingeschlossen war.

Diese Versuche sollen mit größeren Substanzmengen wiederholt werden

Anhydro-1.1-diphenyl-dulcit, $C_{18}H_{20}O_5$.
(Wahrscheinliche Raumformel III.)

Gelegentlich der vorstehend beschriebenen Oxydationsversuche ließen wir auch sehr verdünnte Salpetersäure auf den Diphenyldulcit einwirken und gelangten so zu einer Verbindung, deren Analyse ergab, daß die Säure nicht oxydierend und spaltend, sondern nur wasserentziehend auf den Hexit eingewirkt hat. In der Folge konnten wir feststellen, daß auch andere verdünnte Mineralsäuren (Salzsäure oder Schwefelsäure) in derselben Weise wirken.

Diese Anhydroverbindung war schon von Paal und Weidenkaff als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diphenyldulcits (l. c.) ein-

mal beobachtet worden, als dieser nach dem Extrahieren mit Essigester längere Zeit mit Essigsäure in Berührung geblieben war. Die damals mit der Substanz ausgeführte Analyse lieferte Werte, aus denen sich keine zum Ausgangsmaterial in Beziehung zu bringende Formel ableiten ließ. Der Grund lag darin, daß die zur Analyse verwendete Substanz, die Krystallwasser enthält und dieses, wie erst später erkannt worden war, nur nach längerem Erhitzen vollständig verliert, für die Analyse nicht hinreichend getrocknet worden war. Aus der in wäßriger Lösung ermittelten starken Linksdrehung, $[\alpha]_D^{20} = -101^\circ$, geht jedoch die Identität dieses seinerzeit nur zufällig beobachteten Nebenprodukts mit der durch Behandlung mit Säuren sich bildenden Anhydroverbindung sicher hervor.

Zur Darstellung des Anhydro-diphenyldulcits werden 0.5 g Diphenyldulcit in der 40-fachen Menge Wasser heiß gelöst und zu der in einem Schälchen befindlichen Lösung 3–4 Tropfen konzentrierte Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure gegeben und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingengt. Nach einiger Zeit tritt milchige Trübung ein und allmählich scheiden sich Öltröpfchen der Anhydroverbindung aus, die nach dem Erkalten einige Zeit flüssig bleiben, aber rasch krystallinisch erstarren, wenn man ein paar Tropfen Äther zufügt. Der größte Teil der Substanz bleibt in Lösung und krystallisiert aus der ungefähr zur Hälfte eingengten und erkalteten Flüssigkeit in farblosen, großen, ineinander verwachsenen, quadratischen Tafeln. Aus der mit Ammoniak neutralisierten Mutterlauge kann durch Einengen noch eine weitere Krystallisation erhalten werden.

Durch Umkrystallisieren aus Wasser wird die Verbindung von anhängender Säure befreit und in den vorerwähnten großen, tafelförmig ausgebildeten, durchsichtigen Krystallen erhalten. Ein nicht unbedeutender Teil der Substanz bleibt in der Mutterlauge und krystallisiert daraus beim Verdunsten des Lösungsmittels. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und heißem Essigester, nur mäßig löslich in kaltem Wasser und Äther, so gut wie unlöslich in Petroläther. Wie schon erwähnt, enthält die Substanz Krystallwasser, das sie erst bei längerem Erhitzen auf über 100° vollständig verliert. Beim Erwärmen auf 70 – 80° ist der Wasserverlust noch gering. Beim Erhitzen auf 105° verlor die Verbindung 18.7 % Wasser, ber. für $C_{18}H_{20}O_5 + 4H_2O = 18.55\% H_2O$. Die Krystallwasser enthaltende Substanz zeigt, offenbar infolge ihres hohen Wassergehaltes, einen ganz unscharfen Schmelzpunkt von 75 – 92° . Im wasserfreien Zustande schmilzt sie dagegen scharf bei 108 – 111° und bildet eine spröde, glasige, farblose Masse, die sich aus absolutem Alkohol in harten, weißen Krystallkrusten ausscheidet.

0.1459 g Sbst. (wasserfrei): 0.3655 g CO_2 , 0.0855 g H_2O .

$C_{18}H_{20}O_5$. Ber. C 68.35, H 6.33.

Gef. » 68.32, » 6.51.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens der krystallwasserhaltigen und der bei 105° getrockneten, wasserfreien Substanz:

1. $L = 25.0$ g Wasser, wasserhaltige Substanz: 0.244 g, $p = 0.976$ g, spez. Gew. = 1.0, $l = 1$, $\alpha = -1.06^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = -108.6^\circ$, auf wasserfreie Substanz berechnet: $[\alpha]_D^{20} = -133.2^\circ$.

2. $L = 25.0$ g Wasser, wasserfreie Substanz: 0.534 g, $p = 2.136$, spez. Gew. 1.02, $l = 1$, $\alpha = -1.79^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = -82.1^\circ$.

Die wasserfreie Substanz hat somit durch das zur vollständigen Entwässerung erforderliche Erhitzen auf 105° eine Abschwächung des optischen Drehungsvermögens erfahren.

1.1-*p*-Ditolyl-dulcit, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot (CH.OH)_4 \cdot CH_2.OH$.
(Raumformel I.)

An Stelle der theoretisch erforderlichen 10 Moleküle *p*-Tolylmagnesiumbromid auf 1 Molekül des Acefolactons gelangten 14 Moleküle des Bromids zur Einwirkung.

Dementsprechend ließen wir auf 5.5 g Magnesium 37.5 g *p*-Bromtoluol in ätherischer Lösung unter Zusatz von etwas Jod reagieren und gaben dann tropfenweise 5 g des in Benzol gelösten Acetolactons hinzu. Die ziemlich heftige Reaktion wurde durch zeitweilige Kühlung gemäßigt, worauf die Mischung ungefähr einen halben Tag bei Zimmertemperatur stehen blieb und dann noch 1 Stunde rückfließend erwärmt wurde. Nach dem Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure schied sich der Hexit als krystallinisches Pulver in der Schicht zwischen wäßriger und Äther-Benzollösung aus. Letztere enthielt keinen Hexit, wenigstens konnte durch Petroläther keine Ausscheidung erzielt werden. Aus der wäßrigen Lösung wurde eine kleine Menge Ditolyldulcit durch Ausschütteln mit Essigester erhalten.

Die Ausbeute an *p*-Ditolyl-dulcit schwankte zwischen 10–20 % der theoretischen Menge. Aus heißem Wasser krystallisiert die Verbindung in weißen Nadeln, aus heißem Essigester-Petroläther in halbkugelig angeordneten Nadelchen. Schmp. 194–196°.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, mäßig löslich in heißem Wasser, leichter in siedendem Alkohol und Essigester.

0.0921 g Sbst.: 0.224 g CO₂, 0.0616 g H₂O.

C₂₀H₂₆O₆. Ber. C 66.29, H 7.18.

Gef. » 66.33, » 7.43.

Wie die Diphenylverbindung, zeigt auch das *p*-Tolylderivat starke Rechtsdrehung.

1. $L = 25.0$ g absoluter Alkohol, Sbst. = 0.113 g, $p = 0.452$, spez. Gew. 20° = 0.8, $l = 2$, $\alpha = +0.36^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +49.45^\circ$.

2. $L = 25$ g 30-prozentige Essigsäure, Sbst. = 0.1305 g, $p = 0.522$, spez. Gew. 20° = 1.06, $l = 2$, $\alpha = +0.66^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +59.68^\circ$.

3. L = 25 g 90-prozentige Essigsäure, Sbst. = 0.184 g, $p = 0.736$, spez. Gew. $20^\circ = 1.072$, $l = 2$, $\alpha = +1.08^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +68.44^\circ$.

4. L = 25.0 g Eisessig, Sbst. = 0.113 g, $p = 0.452$, spez. Gew. $20^\circ = 1.072$, $l = 2$, $\alpha = +0.57^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +58.76^\circ$.

1.1-Dibenzyl-dulcit, $(C_6H_5.CH_2)_2C(OH).(CH.OH)_4.CH_2.OH$.

Die Darstellung geschah in der vorstehend beschriebenen Weise durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid (14 Mol.) auf das Acetolacton (1 Mol.). Nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches schied sich der Hexit ebenfalls als weißes Krystallpulver in der Zwischenschicht aus. In der wäßrigen Lösung war eine geringe Menge der Substanz enthalten, die mit Essigester extrahiert wurde. Auch aus der Benzol-Ätherschicht schied sich etwas Hexit auf Zusatz von Petroläther krystallinisch ab. Die Verbindung, aus heißem Wasser und Essigester-Petroläther umkrystallisiert, bildet wie die *p*-Tolylverbindung halbkugelig gruppierte Nadelchen, die bei $182-184^\circ$ schmelzen, sich in Petroläther nur spurenweise, in kaltem Wasser, Äther und Benzol schwer, in Essigester, Eisessig und Alkohol in der Wärme leicht lösen. Die Ausbeute an reinem Dibenzyldulcit beträgt 10–15 % der theoretischen Menge.

0.215 g Sbst.: 0.5201 g CO_2 , 0.1341 g H_2O .

$C_{20}H_{26}O_6$. Ber. C 66.29, H 7.18.

Gef. » 65.98, » 6.93.

Der Dibenzyldulcit zeigt nur sehr schwaches optisches Drehungsvermögen.

L = 25.0 g absoluter Alkohol, Sbst. = 0.0645 g, $p = 0.258$, spez. Gew. $20^\circ = 0.795$, $l = 2$, $\alpha = +0.06^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +1.46^\circ$.

In der umstehenden Tabelle sind die Werte für das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ der drei Aldosen — *d*-Glykose, *d*-Galaktose und *l*-Arabinose — und der sich von ihnen ableitenden Alkohole, Säuren, Lactone, Acetolactone sowie der aus diesen durch die Grignardsche Reaktion entstehenden 1.1-disubstituierten Polyalkohole und ihrer Anhydroverbindungen zusammengestellt.

Die in der Tabelle angeführten $[\alpha]_D$ -Werte beziehen sich bei den Aldosen, Alkoholen, Säuren und Lactonen auf wäßrige Lösungen und sind, soweit sie nicht gelegentlich unserer Untersuchungen (l. c.) ermittelt wurden, dem Handbuch der Kohlenhydrate von B. Tollens (3. Aufl.) entnommen. Das spezifische Drehungsvermögen der drei Acetolactone wurde in Benzollösung bestimmt. Bei den 1.1-disubstituierten Polyalkoholen, deren spezifisches Drehungs-

vermögen in einigen Fällen unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel (Wasser, Alkohol, Essigsäure, Essigester) festgestellt worden war, finden sich in der Tabelle die für alkoholische Lösungen gefundenen Zahlenwerte angeführt, mit Ausnahme von 1.1-Diphenylarabit und Anhydro-1.1-diphenyldulcit, deren $[\alpha]_D$ in wäßriger, und des Anhydro-1.1-diphenylarabits, dessen $[\alpha]_D$ in Aceton-Lösung bestimmt worden sind.

	Aldosen	Polyalkohole	Alkohol-säuren	Lactone	Acetolactone	1.1-Diphenylalkohole	Anhydro-1.1-diphenylalkohole	1.1-Di-tolylalkohole	1.1-Ben: alko
<i>d</i> -Glykose	+ 52.6°	± 0°	+ 10°	+ 68.2°	+ 94.28°	+ 77.9°	—	+ 97.24°	± 0°
<i>d</i> -Galaktose . . .	+ 81°	± 0°	— 10.6°	— 61.7°	— 8.5°	+ 56.23°	— 133.2°	+ 49.45°	+ 1°
<i>l</i> -Arabinose . .	+ 103.6°	± 0°	— 10°	— 67.3°	— 60.5°	+ 85.6°	— 114.8°	+ 71.6°	+ 2°

Bemerkenswert erscheint einerseits die hohe optische Aktivität der rein aromatisch disubstituierten Polyalkohole im Vergleiche zu ihren in wäßriger Lösung optisch inaktiven Stammsubstanzen Sorbit, Dulcit und Arabit, sowie andererseits der geringe Einfluß, den der Eintritt der zwei Benzylreste in das Molekül des Sorbits und Dulcits auf die optische Aktivität (0° und +1.46°) ausübt. Auch in der Arabitreihe macht sich die abschwächende Wirkung der Benzylreste im Vergleiche zu den rein aromatischen Phenyl- und *p*-Tolylresten deutlich bemerkbar. Ähnliche Beobachtungen hat in neuester Zeit H. Rupe¹⁾ an Derivaten des Methylen-camphers und an einigen mittels der Grignardschen Reaktion und nachfolgender Wasserabspaltung aus Citronellal gewonnenen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen gemacht. Während bei den Rupeschen arylsubstituierten Methylen-camphern und ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus Citronellal die Erhöhung der optischen Aktivität abhängig ist von der Stellung des Arylrestes zu den im Molekül dieser optisch-aktiven Verbindungen vorhandenen — C = C-Bindungen, derart, daß bei benachbarter Stellung das Maximum der optischen Aktivität erreicht wird und diese durch Einschlebung eines oder mehrerer Methylenreste zwischen die — C = C-Gruppe und den Arylrest eine starke Abschwächung erfährt, muß die Steigerung der optischen Aktivität durch Arylreste in den 1.1-diarylsubstituierten Sorbiten, Dulciten und Arabiten auf die Stellung der beiden Aryle

¹⁾ A. 409, 327 [1915].

zu den in den Molekülen dieser Alkohole vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen zurückgeführt werden. Die Aryle sind in den vorerwähnten Alkoholen nicht unmittelbar mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatome verkettet, sondern durch den die beiden Aryle bindenden, tertiären Carbinolrest davon getrennt. Schiebt sich nun zwischen diesen und die beiden Arylreste je eine Methylengruppe ein, wie dies bei den Dibenzylderivaten der Fall ist, so macht sich sofort der Einfluß der größeren räumlichen Entfernung der Aryle von den asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch eine sehr starke Verminderung der optischen Aktivität bemerkbar, die beim Dibenzylsorbit auf Null, beim Dibenzyl-dulcitol fast auf Null und beim Dibenzyl-arabitol auf nahezu ein Drittel von der des Diphenylderivates sinkt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

167. A. Skita¹⁾ und W. Brunner: Über die Hydrierung heterocyclischer Stoffe. (Katalytische Hydrierungen. XII.)

(Eingegangen am 30. Juni 1916.)

In einer früheren Abhandlung²⁾ ist ein Verfahren mitgeteilt worden, mit dessen Hilfe es gelingt, im Pyridin und Chinolin den heterocyclischen bzw. aromatisch-heterocyclischen Kern mit der erforderlichen Menge Wasserstoff bei Gegenwart kolloidaler Platinlösungen abzusättigen.

Bei der Verallgemeinerung dieser Methode stößt man bereits bei den Homologen des Pyridins auf Schwierigkeiten, so daß es notwendig war, das Verfahren bei den einzelnen Verbindungen entsprechend abzuändern.

Am zweckmäßigsten erwiesen sich die von uns bereits mehrfach verwandten kolloidalen Platinlösungen, welche aus Platinchlorwasserstoffsäure durch Imphen mit kolloidaler Platinlösung hergestellt waren³⁾. Bei der Hydrierung aromatischer Alkohole, Aldehyde usw. war es gleichgültig, ob bei der Herstellung der kolloidalen Platinlösung die zu hydrierende Substanz bereits zugegen war oder erst nach der Reduktion der Platinchlorwasserstoffsäure zugegeben wurde. Bei den aromatischen Aminen hingegen konnte ein Unterschied bemerkt werden⁴⁾. Bei den vorliegenden Hydrierungen ist man gezwungen,

¹⁾ Zurzeit im k. u. k. österr.-ungar. Heere.

²⁾ B. 45, 3589 [1912]. ³⁾ B. 48, 1685 [1915]. ⁴⁾ Ebenda.