

entwickeh. Schließlich wurde noch 2 Stdn. auf 50—60° erwärmt, bis die Chromsäure fast vollständig reduziert war. Die Trennung der flüchtigen neutralen Oxydationsprodukte von den nicht flüchtigen und sauren geschah ähnlich wie bei der Permanganat-Oxydation unter 5. beschrieben. Die ersten waren nur in untergeordneter Menge entstanden; wir haben sie nicht näher untersucht. Aus dem mit Mineralsäure eben neutralisierten Rückstand der Wasserdampf-Destillation ließen sich kleine Mengen eines carbonylischen Bestandteiles extrahieren, dessen Semicarbazone nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 188—189° schmolz. Das Hauptprodukt der Oxydation bildete aber auch hier der Säure-Sirup: 4.9 g. Er wurde, wie früher beschrieben, auf Semicarbazone verarbeitet, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol aus kleinen, zu Rosetten verwachsenen Prismen bestand, Schmp. 197—198°.

0.1362 g Sbst.: 0.2721 g CO_2 , 0.1018 g H_2O . — 0.2158 g Sbst.: 31.6 ccm N (19°, 716 mm).
 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_3$ (241.2). Ber. C 54.73. H 7.96. N 17.43. Gef. C 54.36, H 8.30, N 17.25.

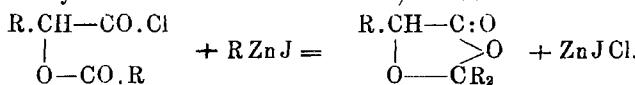
Demnach lag hier das Semicarbazone einer Pinonsäure vor.

354. Richard Willstätter und Franz Königsberger: Über Aceton-Verbindungen von α -Oxy-säuren.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaft. in München.]

(Eingegangen am 14. August 1923.)

Bei Versuchen, Glyceride von α -Oxy-säuren mit Hilfe von Aceton-glycerin darzustellen, beobachteten wir, daß das Glycerin aus seiner Aceton-Verbindung durch die Oxy-säure verdrängt wird. Dabei entsteht eine cyclische acetal-artige Verbindung von Keton und α -Oxy-säure, ähnlich den Aceton-Verbindungen der Zucker. Während cyclisch konstituierter Acetale aus Aldehyden und α -Oxy-säuren, wie das Chloralid von O. Wallach¹), der Milchsäure-äthylidenester von R. Leippen²) und die Formal- und Benzal-Derivate verschiedener Oxy-säuren³) lange bekannt sind, wurden entsprechende Verbindungen von Ketonen nur in wenigen Fällen durch Einwirkung von Zinkalkylhalogenid auf Chloride acylierter α -Oxy-säuren von E.-E. Blaise⁴) erhalten:



Diese Keton-Verbindungen der α -Oxy-säuren lassen sich nun direkt aus den Komponenten unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder Kupfersulfat gewinnen und sie können, da sie leicht zerfallen, als reaktionsfähige, wasserärmere Formen der Oxy-säuren Anwendung finden. In der Reihe Glykolsäure, Mandelsäure, Benzilsäure nimmt mit der Substitution der Carbinolgruppe die Reaktionsfähigkeit gegen Aceton und die Beständigkeit der acetal-artigen Verbindungen zu. Stereochemische Be-

¹⁾ O. Wallach und Th. Heymer, B. 9, 545 [1876]; O. Wallach, A. 193, 1 [1878]; L. Edeleanu und A. Zaharia, C. 1895, II 212.

²⁾ M. 9, 45 [1888].

³⁾ W. A. van Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn, R. 18, 305 [1899], 20, 331 [1901], 21, 310 [1902].

⁴⁾ C. r. 154, 596 [1912].

frachtungen, wie sie J. Böeseken⁵⁾ zur Erklärung des Verhaltens mehrwertiger Hydroxylverbindungen gegen Borsäure und gegen Aceton angestellt hat, machen diese Abstufung verständlich, indem sie diese auf die Annäherung des alkoholischen und des Säure-Hydroxyls zurückführen.



Die Darstellung der Glykolsäure-Verbindung gelingt, da sie sehr leicht zersetzblich ist, nur mit besonderen Maßregeln des Wasserausschlusses. 5 g Glykolsäure wurden in 25 ccm Aceton bei -5° tropfenweise mit 15 g Schwefelsäure versetzt. Nach 10 Min. fällten wir durch Verdünnen mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff die Schwefelsäure aus und neutralisierten die davon abgetrennte, noch etwas säurehaltige Lösung unter Zusatz von frisch gebrühtem Natriumsulfat mit ätherischem Ammoniak. Die von ausgeschiedenen Ammoniumsalz abgesaugte Lösung hinterließ beim Verdampfen im Vakuum 3 g Rückstand, der unter etwa 11 mm bei 41° destillierte.

Die Aceton-Glykolsäure ist ein angeueltes, aber schwach riechendes, farbloses Öl von $d_4^{20} = 1.0857$; sie ist in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich, nicht löslich in Petroläther. In Wasser sinkt sie unter, löst sich aber beim Schütteln in einigen Sekunden unter Hydrolyse auf.

0.1999 g Sbst. wurden mit $n/10$ -NaOH gelöst; beim Zurücktitrieren waren 17.21 ccm verbraucht statt 17.22. — 0.1949 g Sbst.: 0.3703 g CO_2 , 0.1224 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 51.70, H 6.95. Gef. C 51.82, H 7.03.



Mandelsäure verbindet sich mit Aceton unter den von E. Fischer und E. Pfähler⁶⁾ für die Gewinnung des Aceton-Glycerins erprobten Bedingungen, also bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Natriumsulfat. Wir schüttelten 5 g Mandelsäure in 50 ccm 1-proz. Aceton-Chlorwasserstoffsäure mit 25 g gebrühtem Natriumsulfat einen Tag lang; dann neutralisierte man die Lösung mit Bleicarbonat (5 g) unter kräftigem Durchschütteln, filtrierte und verdampfte sie im Vakuum. Der Rückstand wurde in Äther gelöst, mit verd. Sodalösung rasch gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdampfen hinterließ die Lösung 1.8 g strahlig-krystallisiertes Produkt, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther rein war.

Die Vereinigung von Mandelsäure mit Aceton lässt sich auch mit geringen Mengen von Schwefelsäure und von wasserfreiem oder wasserhaltigem Kupfersulfat katalysieren. Während sich die Ausbeute dabei unter Einstellung des Gleichgewichts nur zwischen $1/5$ und $1/4$ der Theorie bewegt, steigt sie bedeutend an, wenn durch vermehrte Menge der Schwefelsäure das Wasser gebunden wird; bei konstantem Verhältnis von Mandelsäure:Schwefelsäure lässt Vermehrung des Acetons die Ausbeute sinken.

Daraus ergibt sich das beste Verfahren. Die Mandelsäure wird in der $21/2$ -fachen Menge Aceton gelöst und auf -10 bis 15° abgekühlt; unter Umschütteln lässt man das ebenfalls auf -10° gekühlte Monohydrat (60% von der Mandelsäure) so eintropfen, daß die Temperatur nur auf -5° steigt.

⁵⁾ R. 40, 525, 553 und 578 [1921]. Die Annahme (a. a. O.) wird nicht aufrecht zu halten sein, daß das alkoholische Hydroxyl und das des Carboxyls in einer Ebene liegen müssen; vergl. die folgenden Beobachtungen an den Mandelsäuren.

⁶⁾ B. 53, 1606 [1920].

Nach 5 Min. langem Stehen in der Kälte und wiederholtem Umschütteln gießen wir die Flüssigkeit sehr langsam unter Umrühren in überschüssige eiskalte 10-proz. Sodalösung ein. Die Aceton-Mandelsäure scheidet sich in quantitativer Ausbeute als weiße, krystalline Masse ab, die nach dem Trocknen schon fast den richtigen Schmelzpunkt aufweist.

Mandelsäure	Aceton	Reagens	Zeit (Stdn.)	Ausbeute (%) d. Th.)
0.7 g	1.6 g	—	24	0.6
0.4 g	0.5 g	24 mg CuSO ₄	42	22
0.6 g	1.1, 1.3 g	10, 18 mg CuSO ₄	24	26
0.8 g	0.9, 1.0 g	10, 14 mg CuSO ₄ + 5 H ₂ O	72 u. 113	26
0.5 g	0.5 g	8 mg H ₂ SO ₄	72	22
5 g	12 g	0.2 g »	1/4	16
5 g	12 g	0.5 g »	1/4	48
5 g	12 g	2.0 g »	1/4	72
5 g	12 g	3.0 g »	1/4	98
5 g	30 g	0.5 g »	1/4	8

Die *rac.* Aceton-Mandelsäure ist in Alkohol, Äther und Benzol spielend löslich, in Petroläther, woraus sie sich sehr gut umkristallisieren lässt, leicht in der Wärme, schwer in der Kälte. Sie bildet abgeplattete Spieße vom Schmp. 47.5—48° und vom Sdp. 135° unter ca. 11 mm; ihr Geruch ist angenehm, campher-ähnlich. In kaltem Wasser ist die Substanz unlöslich, von heißem wird sie rasch gespalten, auch in $n/10$ -NaOH löst sie sich in $1/4$ Stde. unter Hydrolyse vollständig auf.

0.3076 g verbrauchten 16.12 statt ber. 16.01 ccm $n/10$ -NaOH. — 0.1584 g Sbst.: 0.3963 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.1388 g Sbst.: 0.3495 g CO₂, 0.0794 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₃. Ber. C 68.71, H 6.30. Gef. C 68.25, 68.67, H 6.36, 6.40.

In der Atmosphäre des Laboratoriums zersetzt sich die Aceton-Mandelsäure unter Hinterlassung von Mandelsäure in einigen Tagen, hingegen nur sehr langsam in verschlossenen Gefäßen.

Die Aceton-Verbindungen der *d*- und der *l*-Mandelsäure zeigen die nämlichen Löslichkeitsverhältnisse und besitzen den Schmp. 73.5°.

d-Verb.: 3.093 g in 100 ccm Essigester-Lösung, $l = 2$, $\alpha_D^{18} = + 5.84^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = + 94.41^\circ$.

l-Verb.: 4.2992 g in 100 ccm Essigester-Lösung, $l = 2$, $\alpha_D^{18} = - 8.15^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = - 94.78^\circ$.

Aceton-Benzilsäure, C₁₇H₁₆O₃.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Acetonlösung der Benzilsäure erfolgt am besten bei 0°; jeder Tropfen Schwefelsäure ruft Rotfärbung hervor, die bei gutem Kühlen und Schütteln sofort wieder verschwindet. Die Ausbeute an Aceton-Verbindung betrug 95% der angewandten Säure.

Die Aceton-Benzilsäure ist in Alkohol und Äther sehr leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich. Beim Verdünnen der alkohol. Lösung mit Wasser scheidet sie sich in würfel-ähnlichen Krystallen vom Schmp. 48° ab.

0.1035 g Sbst.: 0.2081 g CO₂, 0.00561 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₃. Ber. C 76.08, H 6.02. Gef. C 75.92, H 6.06.