

277. Richard Kuhn und Otto Rebel:

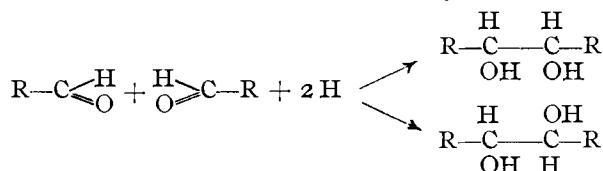
Über die Konfiguration der Glykole, die durch Reduktion von Aldehyden mit dem Zink-Kupfer-Paar entstehen.

(Zur Stereochemie des tetraedrischen Kohlenstoffatoms, VI¹⁾.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 9. Juni 1927.)

Die Beobachtung²⁾, daß bei der Hydrolyse von *cis*-Äthylenoxyd-dicarbon-säure quantitativ Umlagerung zu Traubensäure stattfindet, während die *trans*-Äthylenoxyd-dicarbon-säure unter den gleichen Bedingungen ein Gemisch von Traubensäure und *meso*-Weinsäure liefert, ist auf Grund geometrischer Betrachtungen allein nicht erklärlich und hängt vermutlich mit dem Energie-Inhalt der Isomeren in einer vorerst noch nicht mit Sicherheit erkennbaren Weise zusammen. Es bestand die Aussicht, ähnliche Erscheinungen in klarerer Form dort zu finden, wo für die Konfiguration des entstehenden Glykols diejenige der Ausgangsprodukte überhaupt nicht in Betracht kommt. Wir untersuchten daher die Reduktion von Aldehyden:



mit dem Zink-Kupfer-Paar. Diese Reaktion geht meist unter gelinden Bedingungen, nämlich in verdünnt-essigsaurer Lösung bei 0°, von statten, und wenn auch neben den Glykolen noch andere Verbindungen auftreten, so finden doch sekundäre Umlagerungen der gebildeten Dirole nicht statt.

Rein geometrisch betrachtet, könnten bei der Vereinigung zweier $\text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array}$ -Reste 25% *d*-Glykol, 25% *l*-Glykol und 50% *meso*-Glykol gebildet werden. Wir fanden jedoch, trotz vieler Mühe, die auf die Suche nach Isomeren verwandt wurde, entweder nur *meso*- oder nur *racem.*-Glykol³⁾, wobei das Ergebnis in anscheinend wahlloser Folge mit der Natur des angewandten Aldehyds wechselte. Es erscheint als wichtige Aufgabe, in diese Willkür durch Berücksichtigung des Energie-Inhaltes der Moleküle Sinn und Ordnung zu bringen, und dann an weiteren Reaktionstypen, die zur Bildung stereoisomerer, nicht spiegelbildlicher Moleküle führen, Beziehungen zwischen Mengenverhältnis und Energie-Inhalt der Isomeren unter Berücksichtigung der Reaktionsgeschwindigkeit aufzusuchen. Die folgenden Versuche, die schon vor mehr als Jahresfrist abgebrochen werden mußten, teilen wir jetzt mit, nachdem kürzlich E. Ott und R. Schröter⁴⁾ an ihre Versuche über die Halbhydrierung von Acetylen-Verbindungen erfolgreich gleichsinnige Betrachtungen geknüpft haben.

¹⁾ V. Mitt.: B. 60, 1297 [1927]. ²⁾ R. Kuhn und F. Ebel, B. 58, 919 [1925].³⁾ Wir nehmen an, daß auch die isomeren Glykole in manchen Fällen auftreten, und daß sie nur wegen der verhältnismäßig geringen Menge sich dem Nachweis entzogen haben. Bei der Reduktion von Ketonen $\text{R}.\text{CO}.\text{R}'$ zu Pinakonen wird, soweit dies aus der Literatur zu ershen ist, ebenfalls die Bildung stereochemisch einheitlicher Glykole beobachtet. ⁴⁾ B. 60, 624 [1927].

Methodik der Konfigurations-Bestimmungen.

Für die Reduktion von Glyoxylsäure zu α,β -Dioxy-bernsteinsäure und von Benzaldehyd zu α,β -Diphenyl- α,β -dioxy-äthan ergibt sich die Konfiguration der Reaktionsprodukte unmittelbar aus der Spaltbarkeit der Traubensäure bzw. des Iso-hydrobenzoins in optische Antipoden. Für die aus Acrolein, Crotonaldehyd und Zimtaldehyd hervorgehenden ungesättigten Dirole vom Typus $>C:CH.\overset{*}{CH}(OH).\overset{*}{CH}(OH).CH:C<$ haben wir die Anordnung der Substituenten an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Abbau zu Traubensäure bzw. *meso*-Weinsäure ermittelt. Die Sprengung der Doppelbindungen wurde mit Ozon vorgenommen.

Beim Ozon-Abbau des *symm.* Divinyl-, Dipropenyl- und Dicinnamylglykols ist die Wahl des Lösungsmittels von größter Bedeutung. In Chloräthyl, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff scheiden sich in Form von Gallerten hochpolymere Ozonide ab, die sehr schwierig zu spalten sind und bei der darauf folgenden Oxydation mit Bromwasser nur Spuren der Dioxybernsteinsäuren liefern. In Eisessig-Lösung findet dagegen keine Ozonid-Ausscheidung statt, und überdies verläuft die Sättigung der Doppelbindungen, die durch Titration mit Brom verfolgt wurde, viel rascher. Dabei wird das Ozon vollständig ausgenutzt, so daß der Versuch beendet ist, sobald die berechnete O_3 -Menge eingeleitet ist. Der wesentlichste Vorteil des Eisessigs besteht in der leichten Spaltbarkeit der erhaltenen Glykol-diozonide. Die Spaltung geht bei mehrstündigem Kochen der Eisessig-Lösungen glatt von statten, und die anschließende Behandlung mit Bromwasser ergibt die gesuchten Dioxy-bernsteinsäuren.

Neben der Wahl des Lösungsmittels war es besonders wichtig, für Schutz der Hydroxylgruppen zu sorgen, was durch Acetylierung geschah. α,β -Dicinnamylglykol (Hydro-cinnamoin) liefert z. B. bei der Behandlung mit Ozon in Eisessig nur Spuren von *meso*-Weinsäure, sein Diacetylderivat unter gleichen Bedingungen 46% der Theorie.

Unsere Erfahrungen über den Ozon-Abbau zweifach-ungesättigter Dirole stehen in bester Übereinstimmung mit den Ansichten H. Staudingers⁵⁾, der in den beständigen, monomolekularen und leicht spaltbaren Ozoniden (Iso-ozoniden) Umlagerungsprodukte, in den hochmolekularen, schwer spaltbaren Formen Polymerisationsprodukte primär auftretender Mol-ozonide erblickt. So wie in den von H. Staudinger erörterten und untersuchten Beispielen aus der Reihe ungesättigter Kohlenwasserstoffe bilden sich auch aus den ungesättigten Glykolen in Eisessig die leicht spaltbaren Iso-ozonide, in denen die Äthylen-Bindungen anscheinend schon vollständig gelöst sind, während in halogenierten Kohlenwasserstoffen die schwer spaltbaren Polyozonide auftreten.

Die Sicherheit der Konfigurations-Bestimmungen dürfte für die aus Glyoxylsäure und aus Benzaldehyd erhaltenen Glykole nicht bestritten werden. Was die ungesättigten Dirole betrifft, ist zu sagen, daß Umlagerungen der fertig gebildeten Weinsäuren unter den gewählten Bedingungen nicht stattfinden. *d*-Weinsäure, in Eisessig gelöst, erleidet auch bei langdauernder Einwirkung von Ozon keine meßbare Änderung des Drehungsvermögens. Umlagerungen der Weinsäure-dialdehyde sind ebenfalls aus-

⁵⁾ B. 58, 1088 [1925].

zuschließen, denn wir erhalten unter gleichen Bedingungen einmal nur die *meso*-, ein andermal nur die *d,l*-Verbindung. Es bleibt die Möglichkeit bestehen, daß energie-reichere, während der Reaktionen vorübergehend auftretende Molekülgattungen Umgruppierung der $-\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})$ -Reste erfahren, obwohl diese, formelmäßig betrachtet, beim Ozon-Abbau unberührt bleiben.

Ergebnis.

Die Aldehyde $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ liefern bei der Reduktion mit dem Zink-Kupfer-Paar Glykole $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$ von folgender Konfiguration:

<i>d,l</i> -Glykol	<i>meso</i> -Glykol
$\text{R} = -\text{COOH}^1$	$\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$
$\text{R} = -\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$	$\text{R} = -\text{CH}:\text{CH}_2$
	$\text{R} = -\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

Die Bildung von Traubensäure aus Glyoxylsäure hat P. Genvresse⁶⁾ entdeckt. Der Übergang des Benzaldehyds in Hydro-benzoin ist unter anderen Bedingungen schon von N. Zinin⁷⁾ aufgefunden⁸⁾, die Stereochemie der Hydro-benzoine aber erst von E. Erlenmeyer jr.⁹⁾ durch Zerlegung der *iso*-Verbindung in optische Antipoden klargelegt worden. Die Konfiguration der ungesättigten Diole war unbekannt. Nur für das Divinyl-glykol teilt G. Griner¹⁰⁾ mit, Le Bel habe sich vergeblich bemüht, diese Verbindung mit Schimmelpilzen zu zerlegen. Seine Vermutung, daß die *meso*-Form vorliegt, wird durch den Abbau des Divinyl-glykols bestätigt. Von den noch unbekannten Isomeren des Divinyl-glykols, Hydro-cinnamoin und Dipropenyl-glykols, die hinsichtlich der Äthylen-Bindungen mit den bekannten Substanzen übereinstimmen, werden sich die beiden ersten in optische Antipoden zerlegen lassen. Beim Dipropenyl-glykol ist es dagegen die *meso*-Form, die noch aussteht.

Die gegebene Zusammenstellung läßt erkennen, daß Carboxyl- und Phenylgruppe, die beide als „negative“ Substituenten gelten, in stereochemischer Hinsicht durchaus verschieden „dirigieren“. Auch in den übrigen Fällen ist ein einfacher Zusammenhang zwischen der elektrochemischen Natur von R und der Konfiguration der entstehenden Glykole nicht ersichtlich¹¹⁾. Ebenso vermissen wir an den wenigen vorliegenden Beispielen eine Beziehung zwischen der Affinitäts-Beanspruchung (Haftfestigkeit) von R und dem geometrischen Bau von $\text{R}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{R}$.

Bemerkenswert ist der Vergleich von Vinyl-, Propenyl- und Cinnamenylrest. Hier sind Veränderungen, die weit ab von der reagierenden Aldehydgruppe vorgenommen werden, von größtem Einfluß auf

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 7, 226. ⁷⁾ A. 123, 125 [1862].

⁸⁾ Bei der Reduktion von Benzaldehyd mit Natrium wird auch *racem.* Hydrobenzoin gebildet.

⁹⁾ B. 30, 1531 [1897]. ¹⁰⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 26, 369 [1892].

¹¹⁾ Benutzt man als Maß für die elektrochemische Natur von R die Dissoziationskonstanten der Säuren $\text{R}-\text{COOH}$, so ergibt sich: $\text{R} = -\text{COOH}$ (Oxalsäure), $\text{K}_1 = 3.8 \times 10^{-2}$; $\text{R} = -\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ (Crotonsäure), $\text{K} = 2.0 \times 10^{-5}$. Zu den *meso*-Glykole liefernden Aldehyden gehören Säuren, deren Dissoziationskonstanten zwischen diesen Werten liegen, nämlich $\text{R} = -\text{CH}:\text{CH}_2$ (Acrylsäure), $\text{K} = 5.6 \times 10^{-5}$; $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$ (Benzoesäure), $\text{K} = 6.5 \times 10^{-5}$ und $\text{R} = -\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (Zimtsäure), $\text{K} = 3.8 \times 10^{-5}$.

den stereochemischen Reaktionsverlauf. Wird ein endständiges Wasserstoffatom im Acrolein durch Methyl ersetzt (Crotonaldehyd), so entsteht an Stelle eines *meso*-Glykols ein Racemkörper, und ersetzen wir Methyl durch Phenyl (Zimtaldehyd), so wird wiederum *meso*-Glykol gebildet.

Weitergehende Schlüsse lassen sich noch nicht ziehen, da die erforderlichen thermochemischen Daten nur für 2 Paare der in Betracht kommenden Diole vorliegen. Die Reduktion von Glyoxylsäure liefert das energieärmere Glykol, nämlich *d,l*-Weinsäure, deren Verbrennungswärme nach den sehr genauen Messungen von J. Coops und P. E. Verkade¹²⁾ 273.9 ± 0.06 gegenüber 276.6 ± 0.05 Cal_{15°} pro Mol *meso*-Weinsäure beträgt. Bei den Hydro-benzoinen scheint umgekehrt das energie-reichere Isomere gebildet zu werden. E. Berner¹³⁾ findet nämlich auch hier in seiner letzten¹⁴⁾ Untersuchung die Verbrennungswärme der *meso*-Verbindung größer als die des Racemkörpers.

Beschreibung der Versuche.

Zur kontinuierlichen Darstellung von Divinyl-glykol¹⁵⁾ erhitzen wir in einer kupfernen Retorte von 3–5 l Inhalt 1 kg wasser-freies, grob gekörntes Magnesiumsulfat mit 500 g entwässertem Glycerin auf 330–340°. In dem Maße als Acrolein-Bildung erfolgt, werden durch ein Kupferrohr weitere 500 g Glycerin nachgegeben. Die entweichenden Dämpfe fraktioniert man in der von A. Wohl und B. Mylo¹⁶⁾ angegebenen Weise und erhält aus der letzten Kolonne 150 g bei 52° konstant übergehendes Acrolein. Die Kondensation erfolgt in paraffinierten Kühlschlangen, die durch Eis-Kochsalz-Gemisch auf –20° gehalten werden. Als Vorlage dient eine 2 l fassende Waschflasche, die mit 800 g Eiswasser und 400 g verkupfertem Zinkstaub beschickt ist. Unter kräftigem Rühren läßt man aus einem Tropftrichter in demselben Maße, wie sich das Acrolein kondensiert, Eisessig zutropfen, insgesamt 350 g¹⁷⁾. Nach 3–4 Stdn. ist der Versuch beendet. Man rührt über Nacht bei 0° weiter, wobei der Geruch des Acroleins verschwindet und dem in größerer Verdünnung angenehmen des α,β -Divinyl-äthylenglykols Platz macht. Nun wird 6-mal mit etwa 250 ccm Äther ausgeschüttelt. Dabei gehen über 90% der ungesättigten Verbindungen in das organische Lösungsmittel (durch Titration mit Bromwasser bestimmt). Die beim Abdestillieren des Äthers zurückbleibende essigsäure Lösung wird mit Kaliumcarbonat neutralisiert und nochmals erschöpfend mit Äther aus-gezogen. Man trocknet mit Pottasche, dampft den Äther ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Bis 90° geht unter 12 mm nur sehr wenig über; die Hauptmenge siedet bei 90–110°. Durch wiederholte Fraktionierung mit einer Widmer-Spirale erhält man das reine Divinyl-glykol als farbloses

¹²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 983 [1925], und zwar S. 989.

¹³⁾ E. Berner, A contribution to the thermochemistry of organic compounds, Oslo 1926. Ark. Matematik Naturvidenskab. **39**, Nr. 6.

¹⁴⁾ In einer früheren Untersuchung gab E. Berner, Norsk Kemisk Tidsskrift **16**, 97, 119 [1919]; C. **1919**, III 777f. die Verbrennungswärme von *d,l*-Hydro-benzoin höher an als für *meso*-Hydro-benzoin.

¹⁵⁾ Ausführlicher beschrieben in der Inaug.-Dissertat. von O. Rebel, „Stereochemie vicinaler Glykole“, München, Mai 1926.

¹⁶⁾ B. **45**, 2046 [1912].

¹⁷⁾ G. Griner, Ann. Chim. Phys. [6] **26**, 369 [1892].

Öl von angenehmem Geruch, das scharf bei 98° (12 mm) bzw. 92° (4 mm) siedet. Die Ausbeute an reinem, 3-mal fraktioniertem Produkt beträgt durchschnittlich 53 g aus 200 g Acrolein (26 % der Theorie).

$$d_4^{20} = 1.006; n_D^{20} = 1.4700; \text{ber. } M_D = 32.02, \text{gef. } M_D = 31.62.$$

Die Löslichkeits-Eigenschaften entsprechen den Angaben G. Griners.

Oxydativer Abbau des Divinyl-glykols.

Es ist nicht gelungen, mit Hilfe von Permanganat Divinyl-glykol zur Weinsäure abzubauen. Als alleiniges Oxydationsprodukt fiel uns Oxalsäure in die Hände.

4 g Divinyl-glykol wurden in 200 ccm Wasser gelöst und mit 15 g Natriumhydroxyd versetzt. Dazu ließen wir die Lösung von 9.5 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser bei 0° langsam zutropfen. Der ausgefallene Braunstein wurde mit schwefliger Säure entfernt, die gebildeten Säuren in ihre Calciumsalze übergeführt. Diese zerlegten wir mit verd. Salzsäure, stellten die Bleisalze dar, aus denen die Säuren durch Schwefelwasserstoff wieder in Freiheit gesetzt wurden. Bei neuerlicher Darstellung der Ca-Salze fiel ausschließlich oxalsaures Salz in prachtvollen, doppel-spindeligen Krystallen als Monohydrat aus.

0.3323 g Sbst.: 0.1268 g CaO. — $C_2O_4Ca + H_2O$ (146.1). Ber. Ca 27.43. Gef. Ca 27.27.

0.0839 g Sbst. verbrauchten 22.7 ccm 0.0505-n. $KMnO_4 = 99.89$ % der Theorie.

Günstiger verläuft die Sprengung der Doppelbindungen mit Hilfe von Ozon. 2 g Divinyl-glykol werden in 50 ccm Eisessig „Kahlbaum“ gelöst und 7 Stdn. mit ozon-haltigem Sauerstoff aus einem Apparat von Siemens & Halske, der mit Strömungs-Manometer versehen ist, behandelt. Bei konstanter Strömungs-Geschwindigkeit wurde aus vorgelegter essigsaurer Jodkalium-Lösung in 1 Min. Jod entsprechend 2.4 ccm $n/10$ -Thiosulfat ausgeschieden, woraus sich für die zum Umsatz von 2 g Divinyl-glykol erforderliche Ozon-Menge von 1.684 g eine Ozonisierungsdauer von 5 Stdn. berechnete. Nach 7 Stdn. war die Eisessig-Lösung gegen Brom beständig. Zur Spaltung des Diozonides wurde nun 10 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, wobei die Lösung bald gelb, späterhin braunrot wurde. Wir verdünnten mit 50 ccm Wasser und erhitzen nach Zusatz von 16.8 g Brom 4 Stdn. im Bombenrohr auf 50°. Nach dem Öffnen des Rohres gaben wir weitere 200 g Wasser zu, entfernten überschüssiges Brom durch kurzes Aufkochen und fällten mit Calciumchlorid im Überschuß bei gleichzeitigem Neutralisieren mit Ammoniak das Ca-Salz. Es schied sich im Laufe eines Tages in den für *meso*-weinsäures Calcium charakteristischen monoklin-prismatischen Krystallen aus. Traubensäures Calcium konnten wir, obwohl es schwerer löslich ist und unter unseren Versuchsbedingungen vor dem Salz der *meso*-Säure auszufallen pflegt, nicht beobachten. Die elementare Zusammensetzung steht mit dem krystallographischen Befund in Einklang.

0.0825 g Sbst. (lufttrocken): 0.0185 g H_2O , 0.0462 g $CaSO_4$.

$C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$. Ber. Ca 16.52, H_2O 22.31. Gef. Ca 16.48, H_2O 22.42.

Die Ausbeute beträgt 15–20 % der Theorie.

meso-3.4-Dioxy-*n*-hexan (α, β -Diäthyl-äthylenglykol).

5 g reines Divinyl-glykol, in 50 ccm Eisessig „Kahlbaum“ gelöst, werden mit 0.1–0.2 g Platinmohr nach R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz¹⁸⁾ hydriert. Nach 5 Stdn. ist Brom-Beständigkeit erreicht,

¹⁸⁾ B. 54, 121 [1921].

und die Wasserstoff-Aufnahme steht bei 2010 ccm (0° , 760 mm; ber. 1965 ccm) still. Man macht mit 2-n. Sodalösung alkalisch und extrahiert im Lindschen Apparat mit Äther, was etwa einen Tag in Anspruch nimmt. Die mit Natriumsulfat getrocknete, ätherische Lösung dampft man ab und destilliert den Rückstand im Vakuum. Bei 91° (20 mm) geht nahezu die gesamte Substanz konstant über und erstarrt sofort. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther erhält man dünne, sägeförmig gezackte, lanzett-ähnliche Blättchen, die mitunter fächerförmig angeordnet sind. Das *meso*-3,4-Dioxy-hexan ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Äther und warmem Petroläther, der sich zum Umkrystallisieren am besten eignet. Schmp. 88° (unkorr.). Ausbeute theoretisch.

3.560 mg Subst.: 7.94 mg CO_2 , 3.83 mg H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ (118.1). Ber. C 60.97, H 11.95. Gef. C 60.83, H 12.04.

α,β -Dipropenyl-glykol

wurde durch Reduktion von Crotonaldehyd¹⁹⁾ mit verkupferten Zink-Granalien²⁰⁾ und Essigsäure nach Charon²¹⁾ als farbloses Öl vom Sdp. 122° (9 mm) erhalten. Ausbeute 12–15 % der Theorie.

0.1638 g Subst.: 0.4050 g CO_2 , 0.1470 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142.1). Ber. C 67.56, H 9.92. Gef. C 67.43, H 10.04.

Für den Ozon-Abbau verwandten wir die Diacetylverbindung, eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die unter 9 mm bei 120° siedet. Beim Verkochen des Diozonids in Eisessig-Lösung, die ebenso wie die spätere Oxydation mit Brom unter Rückfluß vorzunehmen ist, trat nur schwache Gelbfärbung auf, beim Neutralisieren mit 2-n. Natronlauge schlug die Farbe in braunrot um. Oxydiert man nun mit Bromwasser (150 % d. Th.), so wird die Lösung wieder nahezu farblos. Zur Abspaltung der Acetylgruppen wird einige Zeit mit überschüssiger Lauge gekocht. Man säuert mit Essigsäure an und fällt mit Calciumchlorid und Ammoniak in der Siedehitze das Calciumsalz, das nach dem Umkrystallisieren in prachtvoller Ausbildung die charakteristischen Formen des traubensauren Calciums zeigt. Ausbeute 1 g aus 10 g Dipropenyl-glykol-diacetat. Die Verarbeitung der gesammelten Mutterlaugen liefert noch etwas traubensaures Salz. *meso*-Weinsaures Calcium läßt sich auch nach längerem Stehen nicht einmal unter dem Mikroskop entdecken.

0.0226 g Subst. (lufttrocken): 0.0062 g H_2O , 0.0117 g CaSO_4 .

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 27.69, Ca 15.38. Gef. H_2O 27.43, Ca 15.29.

In allerdings geringerer Ausbeute wurde Traubensäure auch durch Abbau von Dipropenyl-glykol selbst erhalten.

¹⁹⁾ Bei der Darstellung ist das Verfahren von V. Grignard und J. Reif, Bull. Soc. chim. France [4] 1, 144 [1907], die den Acetaldehyd mit Äther verdünnen, demjenigen von A. Seyewetz und Bardin, Compt. rend. Acad. Sciences 141, 259 [1905], L. Vanino, Handbch. präparativ. Chem. II, Stuttgart 1914, S. 58, vorzuziehen.

²⁰⁾ Verwendet man verkupferten Zinkstaub, so tritt Hydrierung der Doppelbindungen in den Vordergrund, und es entstehen andere Reaktionsprodukte (vergl. die Dissertat. von O. Rebel, München 1926), unter denen aber Isomere des Dipropenyl-glykols von Charon nicht aufgefunden wurden.

²¹⁾ Ann. Chim. Phys. [7] 17, 266.

Ozon-Abbau des Hydro-cinnamoin.

7 g Diacetyl-hydro-cinnamoin (Schmp. 124–125⁰²²) wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit ozon-haltigem Sauerstoff behandelt. Unser Apparat lieferte die theoretisch erforderliche O₃-Menge (1.92 g, entspr. 800 ccm n/10-Thiosulfat) in 5 Stdn. Nach 6 Stdn. war die Lösung gegen Brom beständig. Wir neutralisierten mit 2-n. Natronlauge und erhitzen nach Zusatz von 10 g Brom (150% d. Th.) im Bombenrohr 4 Stdn. auf 50°. Nach dem Öffnen des Rohres wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und das überschüssige Brom weggekocht. Beim Erkalten krystallisierten 4.5 g Benzoesäure (92% d. Th.) aus. Das Filtrat, abermals auf das Doppelte verdünnt, wurde zur Verseifung der Diacetyl-weinsäure mit überschüssiger Natronlauge 10 Min. gekocht, dann angesäuert und in der üblichen Weise auf weinsaures Calcium verarbeitet. Wir erhielten 2.23 g *meso*-weinsaures Calcium (46% d. Th.), dessen mikroskopische Untersuchung die Abwesenheit von Traubensäure ergab.

0.1266 g Sbst. (lufttrocken): 0.0284 g H₂O, 0.0710 g CaSO₄.

C₄H₄O₆Ca + 3H₂O. Ber. H₂O 22.31, Ca 16.53. Gef. H₂O 22.43, Ca 16.51.

1.6-Diphenyl-*meso*-3.4-dioxy-hexan
(α,β -Bis-[β' -phenyl-äthyl]-äthylenglykol).

In 50 ccm Eisessig „Kahlbaum“ werden 5.8 g mehrmals aus reinem absol. Alkohol umkrystallisiertes Hydro-cinnamoin aufgeschlämmt. Man schüttelt mit 0.25 g Platinmohr und Wasserstoff. In dem Maße wie Hydrierung stattfindet, geht das Hydro-cinnamoin in Lösung. Zur Reaktivierung des Kontakts wird dieser gelegentlich mit Luft beladen. Nach 14 Stdn. waren 1184 ccm Wasserstoff aufgenommen (0°, 760 mm; ber. 1150 ccm). Die vom Platinmohr abgesaugte Eisessig-Lösung wurde in der Hitze mit Wasser bis zur Trübung versetzt, das beim Erkalten ausfallende Glykol wiederholt aus absol. Äthylalkohol umkrystallisiert. Es stellt farblose, derbe, rauten-ähnliche Krystalle dar, die sich bei 132° (unkorr.) verflüssigen.

0.0914 g Sbst.: 0.2676 g CO₂, 0.0682 g H₂O.

C₁₈H₂₂O₂ (270.2). Ber. C 79.94, H 8.22. Gef. C 79.85, H 8.35.

Das 1.6-Diphenyl-*meso*-3.4-dioxy-hexan ist sehr leicht löslich in Alkohol, mäßig löslich in Eisessig und Äther, nahezu unlöslich in Wasser. Sein Diacetylderivat krystallisiert aus absol. Alkohol, in dem es recht leicht löslich ist, in derben Platten vom Schmp. 70° (unkorr.).

0.0690 g Sbst.: 0.1886 g CO₂, 0.0460 g H₂O.

C₂₂H₂₆O₄ (354.2). Ber. C 74.53, H 7.40. Gef. C 74.55, H 7.46.

meso-Hydro-benzoin aus Benzaldehyd.

100 g Benzaldehyd wurden mit 60 g verkupfertem Zinkstaub, 180 g Eisessig und 200 ccm Äthylalkohol mehrere Stunden bei Zimmer-Temperatur turbinert, dann zur Vollendung der Reaktion 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt.

Man nützt in der Hitze von unverbrauchtem Zinkstaub ab und gießt in viel Wasser. Das ausgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen und zur Entfernung von Benzaldehyd und Benzoesäure wiederholt mit Bisulfit- und Soda-Lösung gewaschen. Beim Abdestillieren des Äthers erhält man ein Öl, das bei längerem Stehen in der Kälte

²²) J. Thiele, B. 32, 1296 [1899], gibt 118–119° (Erweichen von 115° ab) an.

die Hauptmenge des *meso*-Hydro-benzoins in prachtvollen Krystallen abscheidet. Nach 1—2-maligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol sind sie rein (Schmp. 137.5—138°). Die sorgfältige Aufarbeitung der gesammelten Mutterlaugen liefert zwar noch Fraktionen, deren Schmelzpunkt mit dem des *d,l*-Hydro-benzoins (119°) annähernd übereinstimmt, die fortgesetzte Fraktionierung hat uns aber nur Mesoform in reinem Zustande fassen lassen, und die Acetylierung der bei 114—119° schmelzenden Anteile ergab in einheitlichem Zustande ausschließlich Diacetyl-*meso*-hydrobenzoin (Schmp. und Misch-Schmp. 134°).

Analyse der aus den letzten Mutterlaugen isolierten Präparate: *meso*-Hydrobenzoin: 0.1037 g Subst.: 0.2990 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂ (214.1). Ber. C 78.47, H 6.58. Gef. C 78.64, H 6.56.

Diacetyl-*meso*-hydrobenzoin: 0.1420 g Subst.: 0.3759 g CO₂, 0.0786 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄ (298.2). Ber. C 72.43, H 6.10. Gef. C 72.20, H 6.19.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für Unterstützung unserer Versuche zu danken.

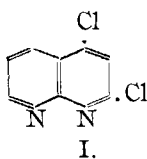
278. Georg Koller:

Über das 1.8-Naphthyridin und seine Derivate (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 27. Mai 1927.)

Die Versuche, das nach ¹⁾ erhaltene 2.4-Dichlor-1.8-naphthyridin (I) zu entchlören und so zur Stammsubstanz, dem 1.8-Naphthyridin selbst, zu gelangen, waren lange Zeit erfolglos. Weder durch Schütteln mit Eisenpulver und verd. Schwefelsäure, oder Kochen mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Lösung, noch durch Reduktion mit konz. Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium in der Kälte, konnten befriedigende Resultate erzielt werden. Die Versuche, das 2.4-Dichlor-1.8-naphthyridin durch Zinkstaub-Destillation im Vakuum bei gelinder Temperatur zu reduzieren,



föhrten zu vollständiger Zersetzung. Intensivere Reduktionsmittel wurden nicht in Anwendung gebracht, da sonst eine Kernhydrierung zu erwarten war. Von Erfolg begleitet war die katalytische Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium. Die Reduktion erwies sich aber auch in diesem Falle als ein durchaus komplizierter Vorgang. Im Reaktionsgemisch konnten neben chlor-haltigen Produkten und dem 1.8-Naphthyridin selbst auch bereits hydrierte Abkömmlinge des 1.8-Naphthyridins nachgewiesen werden. Die Trennung dieser Reduktionsprodukte stieß auf große Schwierigkeiten. Die fraktionierte Destillation erwies sich als nicht anwendbar. Die noch chlor-haltigen Stoffe föhrten hierbei im Verein mit den höher hydrierten Produkten eine fast vollständige Verharzung herbei. Die Trennung gelang schließlich auf folgende Weise: Das rohe Hydrierungsprodukt wurde in Äther mit Pikrinsäure gefällt. In der ätherischen Mutterlauge fanden sich die noch halogen-haltigen Anteile, während die abgesaugten Pikrate ein Dihydro-naphthyridin und das 1.8-Naphthyridin enthielten. Diese beiden Stoffe konnten durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol

¹⁾ G. Koller, B. 60, 408 [1927].