

**471. Heinz Ohle, Heinz Erlbach, Hans Hepp und Gerhard Toussaint: Untersuchungen an mehrwertigen Alkoholen, I.: Die Konstitution des Dibenzoyl-mannits von Einhorn und Holland.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1929.)

Die stufenweise Veresterung der Monoaceton-glucose hat gezeigt, daß zuerst die primäre Carbinolgruppe, dann im allgemeinen das Hydroxyl 5 und erst zuletzt die 3-ständige OH-Gruppe acyliert wird. Die in Stellung 3 substituierten Säure-Derivate der Monoaceton-glucose sind nur auf Umwegen zugänglich und zeigen in manchen Fällen, speziell bei den Estern der Carbonsäuren, leicht eine Acylwanderung, indem der Substituent in die primäre Carbinolgruppe eintritt<sup>1)</sup>. Eine ähnliche Umesterung ist auch von Helferich<sup>2)</sup> bei den 2.3.4-Triacetyl-methylglucosiden beobachtet worden. Die Frage, ob dieses Substitutionsprinzip allgemein für mehrwertige Alkohole gilt und ähnliche Umlagerungen stattfinden können, führte uns dazu, den Mannit in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

Über partiell und gemischt acetylierte Derivate dieses Hexits ist bisher recht wenig bekannt. Einhorn und Holland<sup>3)</sup> haben einen Dibenzoyl-mannit vom Schmp. 178° beschrieben. Später hat E. Fischer<sup>4)</sup> eine Reihe von 2-fachen Estern des Mannits mit substituierten Benzoessäuren, sowie einen Tetrabenzoyl-mannit dargestellt. Während auf die Stellung der Benzoylgruppen in dem Tetrabenzoat seine Darstellungsweise einen, wenn auch nicht absolut sicheren, Rückschluß gestattet, so liegen für die Konstitution des Dibenzoates überhaupt keine Anhaltspunkte vor.

Unsere ursprüngliche Absicht, den von Fischer eingeschlagenen Weg weiter zu beschreiten und über die Diaceton-Derivate des Mannits zu Dibenzoyl-Derivaten von bekannter Konstitution zu gelangen, gaben wir bald auf wegen der Schwierigkeit, größere Mengen der Aceton-Körper zu beschaffen. Es erwies sich als viel zweckmäßiger, durch Umwandlungen des bekannten Dibenzoyl-mannits die Stellung der beiden Säurereste zu ermitteln. Da wir zu diesem Zwecke größere Mengen desselben benötigten, war es notwendig, das von Einhorn und Holland angegebene Verfahren etwas zu modifizieren. Diese Abänderung bestand in einer wesentlichen Herabsetzung der Pyridin-Menge, die den Nachteil mit sich brachte, daß der größte Teil des Mannits zu Beginn der Reaktion noch ungelöst vorlag. Durch starkes Rühren und zweckmäßig geregelte Zufuhr des Säurechlorids konnte zwar eine glatte Reaktion herbeigeführt werden, aber es stellte sich heraus, daß das so gewonnene Produkt nicht auf den von Einhorn und Holland angegebenen Schmp. zu bringen war, jedenfalls nicht durch einfaches Umkrystallisieren aus Alkohol. Dieser Übelstand ist darauf zurückzuführen, daß bei unserer Methodik neben dem Dibenzoat noch ein Tribenzoat entsteht, welches sehr schwer abzutrennen

<sup>1)</sup> vergl. Ohle u. Dickhäuser, B. 58, 2593 [1925]. — Vergl. auch Ohle, Euler, Lichtenstein, B. 62, 2885 [1929]. In dieser Arbeit befindet sich ein leider sehr störender Druckfehler: Auf Seite 2888, Zeile 25 von oben, muß es heißen: „Acetylgruppe“ statt „Acygruppe“.

<sup>2)</sup> A. 458, III [1927].

<sup>3)</sup> A. 301, 95 [1898]. — Vergl. auch Power u. Rogerson, Journ. chem. Soc. London 97, 1949 [1910].

<sup>4)</sup> B. 48, 266 [1915].

ist, weil es sehr ähnliche Löslichkeiten besitzt wie das Dibenzooat und offenbar sehr zur Bildung von Mischkrystallen mit diesem neigt. Ein Teil des Tribenzoates läßt sich zwar durch Auskochen des rohen Gemisches mit Aceton beseitigen, der Rest ist aber auf diese Weise nicht fortzuschaffen. Zur völligen Entfernung dieses unerwünschten Nebenproduktes konnten wir aus der Beobachtung Nutzen ziehen, daß diese Benzoessäure-ester beim Umkrystallisieren aus Alkoholen den Säurerest leicht an das Lösungsmittel abgeben. Diese Umesterung tritt besonders glatt ein, wenn man Methylalkohol verwendet, und erfolgt schon in so erheblichem Umfang, daß die Hauptmenge des Benzoat-Gemisches bis zum Mannit debenzoyliert wird. Viel weniger wirksam ist Äthylalkohol. Unterstützt man indessen die Acylwanderung durch die katalytische Wirkung von wasser-freiem Kupfersulfat, so gelingt es, nach längerer Kochdauer das Tribenzoat völlig zu entfernen und den Schmp. auf  $183^0$  zu steigern. Erhebliche Materialverluste sind bei dieser Arbeitsweise allerdings nicht zu vermeiden.

Trotz der geringen Löslichkeit des Dibenzoyl-mannits in Aceton läßt sich die Acetonierung mit Schwefelsäure als Katalysator ohne besondere Schwierigkeit bewerkstelligen. Es entsteht neben reichlichen Mengen sirupöser Produkte ein Dibenzoyl-monoaceton-mannit, der auch bei der Acetonierung mit wasser-freiem Kupfersulfat — allerdings in sehr schlechter Ausbeute, aber als einziges Reaktionsprodukt — gebildet wird. Damit ist die Gewähr gegeben, daß in dieser Substanz die beiden Benzoylgruppen noch dieselbe Stellung inne haben wie im Ausgangsmaterial.

Bei der weiteren Benzoylierung liefert diese Substanz den Tetra-benzoyl-monoaceton-mannit von Fischer, bei der Verseifung, am besten mit methylalkoholischem Ammoniak, in guter Ausbeute und sehr reinem Zustand den Monoaceton-mannit von Irvine und Patterson<sup>5)</sup>. Da das von diesen Forschern beschriebene Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung — partielle Hydrolyse des Triaceton-mannits — sehr unsichere und stets schlechte Resultate liefert, dürfte dieser freilich etwas umständlichere, aber durchaus sichere Weg vorzuziehen sein.

Aus diesen Umwandlungen folgt eindeutig, daß die beiden Benzoylgruppen sich nicht in Stellung 1 und 2 befinden können.

Unsere Bemühungen, aus dem sirupösen Nebenprodukt einen Diaceton-Körper zu isolieren, oder wenigstens seine Existenz darin nachzuweisen, haben keinen Erfolg gezeitigt. Bei der Hydrolyse mit methylalkoholischem Ammoniak haben wir lediglich Monoaceton-mannit und Mannit selbst fassen können.

Ganz analoge Ergebnisse zeitigte die Kondensation des Dibenzoyl-mannits mit Benzaldehyd. Auch hier konnte nur ein gut definiertes Monobenzyliden-Derivat herausgearbeitet werden. Das zweite mögliche Stereomere haben wir bisher nicht isoliert. Auch der 1.2-Monobenzal-mannit wurde krystallisiert erhalten.

Neue Anhaltspunkte für die Stellung der beiden Benzoylgruppen konnten wir durch Acylierungsversuche gewinnen. Der Dibenzoyl-monoaceton-mannit nimmt zwar bei der Acetylierung, ebenso wie bei der Benzoylierung, glatt zwei Säurereste auf, aber bei der Einwirkung von *p*-Toluolsulfochlorid tritt eine Differenzierung der beiden Carbinolgruppen in

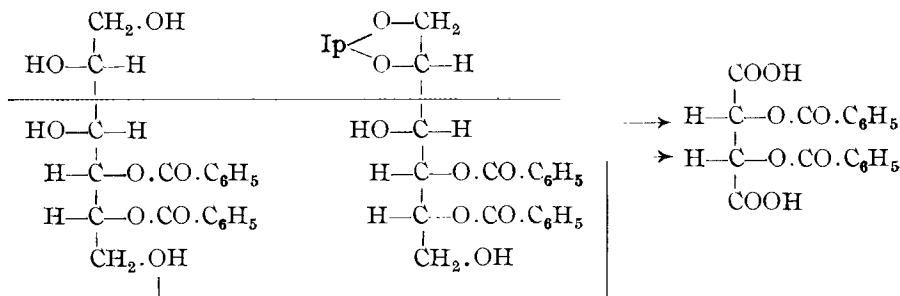
<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **105**, 898 [1914].

Erscheinung. Ein Mono-*p*-toluolsulfonyl-Derivat ist leicht erhältlich, dagegen wird die Einführung von 2 Toluolsulfonylgruppen nur unter Anwendung eines großen Überschusses an Säurechlorid erzwungen.

Ähnlich verhält sich der Dibenzoyl-mannit selbst. Er läßt sich ohne Schwierigkeit in ein Tetraacetat und das Hexabenzoat überführen, gibt dagegen auch bei Anwendung eines Überschusses von *p*-Toluol-sulfochlorid ein ziemlich kompliziertes Gemisch von Reaktionsprodukten, aus dem sich erhebliche Mengen eines Dibenzoyl-di-*p*-toluolsulfonyl-mannits abtrennen lassen. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Acetonierung und der Kondensation mit Benzaldehyd, sowie mit den an der Monoaceton-glucose gesammelten Erfahrungen erschien uns daher der Schluß berechtigt, daß im Dibenzoyl-mannit beide und in seinem Aceton-Derivat die eine primäre Carbinolgruppe frei sind.

Um diese Auffassung weiterhin zu stützen, haben wir diese beiden Substanzen mit Kaliumpermanganat in Aceton oxydiert. Unsere Hoffnung, auf diesem Wege zu einer Dibenzoyl-mannozuckersäure bzw. Monoaceton-dibenzoyl-mannonsäure zu gelangen, hat sich nicht erfüllt. Die Oxydation schritt wesentlich weiter fort, brachte dagegen den eindeutigen Beweis für die Stellung der beiden Benzoylgruppen. Es entstand nämlich in beiden Fällen das Dibenzoat der Mesoweinsäure, das durch Verseifung seines Kaliumsalzes mit methylalkoholischem Ammoniak und Überführung in das charakteristische Calciumsalz der Mesoweinsäure identifiziert wurde. Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß der Schmp. der wasser-freien Mesoweinsäure höher liegt als in der Literatur mit 140° angegeben ist. Es existiert eine wohl kaum beachtete Angabe von Longchambon<sup>6)</sup>, nach welcher reinste Mesoweinsäure bei 159–160° schmilzt.

Die Abfangung der Dibenzoyl-mesoweinsäure beweist eindeutig, daß die beiden Benzoylgruppen die OH-Gruppen 2 und 3 bzw. 4 und 5 verschließen, wie dies aus dem folgenden Schema ersichtlich ist.



Es ist daher nicht verwunderlich, daß uns die Darstellung eines Diaceton-Derivates und einer Dibenzal-Verbindung nicht gelungen ist.

Andererseits ist aber dieses Ergebnis höchst überraschend. Bei dem symmetrischen Bau des Mannits hätte die Annahme viel näher gelegen, daß die Benzoyle die Stellungen 3 und 4 einnehmen. In diesem Falle hätte jedoch Dibenzoyl-traubensäure und weiterhin Traubensäure selbst entstehen müssen, die uns wegen der viel geringeren Löslichkeit ihres Calcium-

<sup>6)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 473 [1926].

salzes nicht hätte entgehen können. Es ist auch kaum damit zu rechnen, daß sich diese Säure unter den relativ milden Oxydations-Bedingungen zum größten Teil in Dibenzoyl-mesoweinsäure umgelagert haben sollte.

Worauf ist nun diese asymmetrische Benzoylierung zurückzuführen? Ist sie bereits in der Konfiguration des Mannits begründet oder wird die Asymmetrie erst durch den Eintritt der ersten Benzoylgruppe geschaffen? Diese Fragen lassen sich natürlich nur an Hand eines größeren Vergleichs-Materials beantworten.

Wir haben daher zunächst geprüft, ob der Verschluß der beiden Hydroxyle 1 und 2 durch die Isopropyliden-Gruppe einen wesentlichen Einfluß auf die Art der Veresterung ausübt. Die Acetylierung und Toluolsulfonierung des Monoaceton-mannits hat jedoch bisher kein greifbares Ergebnis gezeigt. Die Reaktionsprodukte sind durchweg amorph und uneinheitlich. Lediglich die Benzoylierung führte zu dem Resultat, daß auch bei Einwirkung von nur einem Mol. Benzoylchlorid als Hauptprodukt der 4,5-Dibenzoyl-monoaceton-mannit gebildet wird. Offenbar übt also das Fehlen der beiden freien Hydroxyle in Stellung 1 und 2 keinen entscheidenden Einfluß auf die Art der Veresterung aus.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir auch an dieser Stelle für die Bereitstellung der erforderlichen Geldmittel zur Durchführung dieser Arbeit unsern verbindlichsten Dank aus. Der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts danken wir für ein Arbeits-Stipendium, welches Hrn. Dr. Erlbach die Teilnahme an diesen Untersuchungen ermöglichte.

### Beschreibung der Versuche.

#### 4,5-Dibenzoyl-*d*-mannit.

150 g Mannit wurden in 600 ccm wasser-freiem Pyridin suspendiert und unter lebhaftem Turbinieren tropfenweise mit 232.5 g frisch destilliertem Benzoylchlorid versetzt. Die Reaktions-Temperatur wird durch Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung auf 10° gehalten. Nach 1 Stde. war das gesamte Benzoylchlorid zugegeben, aber der Mannit erst nach 4 Stdn. vollständig gelöst. Danach wurde die Hauptmenge des Pyridins im Vakuum abdestilliert und der verbleibende zähe Sirup unter gutem Rühren in möglichst dünnem Strahl in ca. 2 l Wasser gegossen, wobei er allmählich völlig durchkrystallisierte. Das reichlich mit Wasser ausgewaschene und dann getrocknete Rohprodukt schmolz bei 163°. Durch Umkrystallisieren aus 600 ccm Alkohol wurden 154 g völlig einheitlich aussehender Nadeln vom Schmp. 166.5° erhalten. Durch Auskochen mit Aceton läßt sich der Schmp. mitunter in einer Operation auf 178° bringen. Löst man jedoch die ganze Menge in siedendem Aceton auf und läßt bei Zimmer-Temperatur krystallisieren, so findet keine erhebliche Erhöhung des Schmp. statt. Um das als Nebenprodukt vorhandene Tribenzoat völlig zu entfernen, kocht man längere Zeit (nötigenfalls 24 Stdn.) die äthylalkoholische Lösung mit entwässertem Kupfersulfat. Der Schmp. steigt dann bis auf 183°, jedoch sinkt die Ausbeute etwa auf die Hälfte herab.

$[\alpha]_D^{20} = +16.20^{\circ}$  (Pyridin,  $c = 3.21$ ),  $= +22.42^{\circ}$  (Aceton;  $c = 0.4014$ ).

0.1197 g Subst.: 0.2698 g CO<sub>2</sub>, 0.0605 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (390.2). Ber. C 61.51, H 5.68. Gef. C 61.34, H 5.64.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Chloroform, Äther, Benzin, Petrol-äther, sehr schwer löslich in kaltem Aceton, in der Wärme sehr viel leichter, besonders wenn sie mit viel Tribenzoat verunreinigt ist. Für die Löslichkeit in Alkohol gilt dasselbe. Von Pyridin wird die Substanz dagegen in reichlicher Menge aufgenommen.

#### Tribenzoyl-*d*-mannit.

Aus den Aceton-Lösungen, gewonnen durch Auskochen des rohen Dibenzzoats, scheiden sich beim Einengen dicke Krystallnadeln vom Schmp. 152° ab. Durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol wird weder der Schmp., noch die Drehung verändert. Auch hier hilft nur eine längere Behandlung mit entwässertem Kupfersulfat, um den höchsten Schmp. 162° zu erreichen. Parallel mit dem Ansteigen des Schmp. ändert sich die Drehung bis zu den folgenden Werten:  $[\alpha]_D^{20} = -18.0^\circ$  (Aceton;  $c = 1.721$ ),  $= -44.0^\circ$  (Pyridin;  $c = 1.862$ ). Die Löslichkeit in organischen Solvenzien ist durchweg größer als die des Dibenzoyl-mannits.

0.0996 g Sbst.: 0.2385 g CO<sub>2</sub>, 0.0471 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub> (494.2). Ber. C 65.57, H 5.30. Gef. C 65.30, H 5.29.

Bei der Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak liefert 1 g des Tribenzoats 0.36 g reinsten Mannit vom Schmp. 166°, entsprechend 90% d. Th. Die weitere Benzoylierung des Tribenzoats in Pyridin führte zum Hexabenzoyl-mannit vom Schmp. 149°.

#### 1.2.3.6-Tetracetyl-4.5-dibenzoyl-*d*-mannit.

2 g Dibenzoyl-mannit wurden mit 4 Mol. frisch destilliertem Acetanhydrid und 20 ccm Pyridin 2 Tage bei 38° aufbewahrt und der Ansatz in üblicher Weise verarbeitet. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 1.7 g Nadeln vom Schmp. 126° und  $[\alpha]_D^{20} = +41.35^\circ$  (Chloroform;  $c = 4.644$ ) erhalten. Der gleiche Tetracetyl-dibenzoyl-*d*-mannit entsteht auch bei der Acetylierung des Dibenzzoats mit Acetanhydrid und Natriumacetat.

0.1444 g Sbst.: 0.3178 g CO<sub>2</sub>, 0.0691 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>12</sub> (558.2). Ber. C 60.19, H 5.42. Gef. C 60.02, H 5.35.

#### Di-*p*-toluolsulfonyl-4.5-dibenzoyl-*d*-mannit.

5 g Dibenzoyl-mannit in 100 ccm Pyridin blieben mit 4 Mol. + 40% *p*-Toluol-sulfochlorid 3 Tage bei 37° stehen. Der beim Abdestillieren des Pyridins im Vakuum zurückbleibende Sirup krystallisierte beim Behandeln mit Alkohol und ergab schließlich ca. 2 g der Di-*p*-toluolsulfonyl-Verbindung von Schmp. 137° und  $[\alpha]_D^{20} = +43.14^\circ$  (Chloroform;  $c = 3.616$ ). Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol recht schwer löslich, wird dagegen von Äther und Chloroform leicht aufgenommen.

0.1994 g Sbst.: 0.428 g CO<sub>2</sub>, 0.0774 g H<sub>2</sub>O. — 0.1641 g Sbst.: 0.1095 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub> (698.4). Ber. C 58.42, H 4.90, S 9.18. Gef. C 58.54, H 4.34, S 9.16.

#### 1.2-Isopropyliden-4.5-dibenzoyl-*d*-mannit.

Zu einer Suspension von 100 g Dibenzoyl-mannit in 11 Aceton fügt man unter ständigem Turbinieren tropfenweise 20 ccm konz. Schwefelsäure hinzu. Nach 45 Min. ist klare Lösung eingetreten. Nunmehr wird

die Schwefelsäure durch Einleiten von trockenem  $\text{NH}_3$  unter guter Kühlung möglichst genau neutralisiert, die Aceton-Lösung im Vakuum eingedampft, der sirupöse Rückstand in Äther gelöst und nacheinander mit verd. Schwefelsäure, Bicarbonat-Lösung und Wasser ausgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung scheidet auf Zusatz von Benzin 59.6 g des Aceton-Körpers in langen, prismatischen Nadeln vom Schmp.  $96.5^\circ$  ab, der durch weiteres Umkrystallisieren nicht erhöht werden kann.  $[\alpha]_D^{20} = +41.36^\circ$  (Aceton;  $c = 0.4352$ ). Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Essigester leicht löslich, in Benzin dagegen sehr schwer und in Wasser oder Petroläther praktisch unlöslich.

0.1372 g Sbst.: 0.3238 g  $\text{CO}_2$ , 0.0760 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_8$  (430.2). Ber. C 64.16, H 6.09. Gef. C 64.37, H 6.18.

Dieselbe Substanz wurde gebildet durch 24-stdg. Schütteln von 3 g Dibenzoyl-mannit in 250 ccm Aceton mit 10 g entwässertem Kupfersulfat.

#### 1.2-Isopropyliden-3.4.5.6-tetrabenzoyl-*d*-mannit.

3 g der im vorigen Absatz beschriebenen Aceton-Verbindung wurden in 120 ccm Pyridin gelöst und nach Zusatz von 19.6 g Benzoylchlorid 4 Tage bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Die tiefbraune Lösung lieferte bei der üblichen Aufarbeitung 2.9 g des von Fischer beschriebenen Tetrabenzoyl-monoaceton-mannits vom Schmp.  $123^\circ$ .

0.1456 g Sbst.: 0.3713 g  $\text{CO}_2$ , 0.0721 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$  (638.3). Ber. C 69.56, H 5.37. Gef. C 69.55, H 5.54.

#### 1.2-Isopropyliden-3.6-diacetyl-4.5-dibenzoyl-*d*-mannit.

2 g Monoaceton-dibenzoyl-mannit wurden mit 2 Mol. + 10% Acetanhydrid und 20 ccm Pyridin 24 Stdn. bei  $37^\circ$  aufbewahrt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Die Substanz wird durch Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther zur Krystallisation gebracht und dann durch Umlösen aus Alkohol gereinigt, bis sie bei  $75^\circ$  schmilzt.  $[\alpha]_D^{20} = +21.22^\circ$  (Chloroform;  $c = 1.744$ ).

4.697 mg Sbst.: 10.860 mg  $\text{CO}_2$ , 2.500 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$  (514.2). Ber. C 63.00, H 5.87. Gef. C 63.06, H 5.95.

#### 1.2-Isopropyliden-4.5-dibenzoyl-6(?)-*p*-toluolsulfonyl-*d*-mannit.

5 g Monoaceton-dibenzoyl-mannit und 2.3 g *p*-Toluol-sulfochlorid blieben, in 25 ccm Pyridin gelöst, 5 Tage bei  $37^\circ$ . Die übliche Aufarbeitung ergab einen Sirup, der durch vorsichtigen Zusatz von Benzin zur ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes allmählich krystallisierte. Es resultierten 4 g Nadeln vom Schmp.  $130^\circ$ , der sich durch nochmaliges Umlösen in gleicher Weise auf  $132^\circ$  steigern ließ. In Ligroin ist die Substanz recht schwer löslich, scheidet sich daraus aber wieder im wohlausgebildeten Prismen ab.  $[\alpha]_D^{20} = +40.0^\circ$  (Chloroform;  $c = 0.400$ ).

0.1186 g Sbst.: 0.2687 g  $\text{CO}_2$ , 0.0608 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2020 g Sbst.: 0.0809 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_{10}\text{S}$  (584.3). Ber. C 61.61, H 5.52, S 5.49. Gef. C 61.79, H 5.74, S 5.50.

Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn man auf Monoaceton-dibenzoyl-mannit 2 Mol. *p*-Toluol-sulfochlorid 24 Stdn. bei  $37^\circ$  ein-

wirken läßt. Verlängert man die Reaktionsdauer auf 5 Tage, so resultiert ein Gemisch der Mono- und Di-*p*-toluolsulfonyl-Verbindung. Die Reindarstellung der Di-*p*-toluolsulfonyl-Verbindung ist uns noch nicht gelungen. Als wir 2.3 Mol. Toluol-sulfochlorid 30 Tage bei 37° einwirken ließen, erhielten wir allerdings eine Substanz, die aus Petroläther krystallisierte und den Schmp. 116° zeigte. Bei weiterem Umkrystallisieren stieg aber der Schmp. nicht, sondern fiel auf 102–103°, und die Substanz begann bereits bei 88° zu sintern. Wir vermuten daher, daß in dem hochschmelzenden Produkt die gesuchte Di-*p*-toluolsulfonyl-Verbindung vorliegt, die sich aber offenbar außerordentlich leicht zersetzt.

#### 1.2-Isopropyliden-*d*-mannit.

5 g 1.2-Monoaceton-4.5-dibenzoyl-mannit wurden in 100 ccm methylalkoholischem Ammoniak gelöst und 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Beim Eindampfen des Methylalkohols im Vakuum hinterblieb eine ölige Masse, die mit Wasser und Äther aufgenommen wurde. Die Aufarbeitung der wäßrigen Lösung lieferte 2.2 g Monoaceton-mannit, der, durch Umfällen aus Alkohol mit Äther gereinigt, den von Irvine angegebenen Schmp. 86° zeigte.

#### 1.2-Isopropyliden-4.5-dibenzoyl-*d*-mannit aus Monoaceton-mannit.

2 g Monoaceton-mannit wurden mit 1.2 Mol. Benzoylchlorid in der 10-fachen Menge Pyridin 24 Stdn. bei 37° aufbewahrt. Die übliche Aufarbeitung lieferte ca. 0.5 g Monoaceton-dibenzoyl-mannit vom Schmp. 96.5°.

#### 1.2-Benzyliden-4.5-dibenzoyl-*d*-mannit.

10 g Dibenzoat vom Schmp. 178° wurden mit 60 ccm Benzaldehyd und 20 g entwässertem Natriumsulfat 2 Stdn. im Wasserstoffstrom auf 130° erhitzt und der überschüssige Benzaldehyd im Vakuum abdestilliert. Aus dem Rückstand wurde die Substanz mit Chloroform siedend extrahiert und durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther zur Krystallisation gebracht. Die so gewonnene Krystallmasse zeigte den Schmp. von 115°. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Chloroform und Petroläther resultierten 4 g Nadeln vom Schmp. 117° und  $[\alpha]_D^{20} = +28.04^\circ$  (Chloroform;  $c = 1.07$ ). Die Substanz ist in Alkohol, Aceton, Chloroform leicht löslich, mäßig in Äther, sehr schwer in Benzin und unlöslich in Wasser, Ligroin oder Petroläther.

0.1207 g Sbst.: 0.3000 g CO<sub>2</sub>, 0.0566 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> (478.2). Ber. C 67.75, H 5.48. Gef. C 67.79, H 5.50.

#### 1.2-Benzyliden-mannit.

4 g der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Dibenzoyl-Verbindung wurden mit 100 ccm methylalkoholischem Ammoniak 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur verseift. Der beim Eindampfen der Lösung im Vakuum zurückbleibende sirupöse Rückstand erstarrt entweder direkt oder auf Anreiben mit Alkohol und wird durch Behandeln mit kaltem Äther vom Benzoesäure-methylester bzw. Benzamid befreit. Die äther-unlöslichen Krystalle schmolzen bei 133°, nach Umlösen aus Essigester bei 136°. Aus-

beute 1.2 g  $[\alpha]_D^{20} = +28.83^\circ$  (Wasser;  $c = 1.006$ ). Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Alkohol, weniger leicht in Aceton, schwer löslich in kaltem Essigester und unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther oder Benzin.

0.1194 g Sbst.: 0.2532 g  $\text{CO}_2$ , 0.0714 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6$  (270.1). Ber. C 57.76, H 6.72. Gef. C 57.83, H 6.69.

#### Dibenzoyl-mesoweinsäure aus 4,5-Dibenzoyl-mannit.

In einem geräumigen Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührwerk werden 10 g Dibenzoyl-mannit in 1400 ccm siedendem Aceton gelöst. Unter ständigem Rühren und Kochen trägt man durch den dritten Hals in kleinen Portionen 11 g  $\text{KMnO}_4$  (4 Atome O) ein. Sobald die Aceton-Lösung entfärbt ist, wird abgekühlt und der Manganschläm abgenutscht. Dieser wird erschöpfend mit Wasser von  $80^\circ$  extrahiert und die farblose Lösung, die beim Erkalten noch geringe Mengen Ausgangsmaterial abscheidet, im Vakuum bei  $30-50^\circ$  eingedampft. Der Rückstand lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol noch leicht gelbgefärbte Nadelchen, die bei  $190^\circ$  anfangen sich zu verfärben und bei  $210^\circ$  vollständig zersetzt waren. Aus 3 Ansätzen wurden 18.8 g Kaliumsalz entsprechend ca. 50% d. Th. erhalten. Durch weiteres Umkrystallisieren aus gewöhnl. Alkohol erhält man das Kaliumsalz der Dibenzoyl-mesoweinsäure in seidig glänzenden Blättchen, die bei ca.  $220^\circ$  anfangen zu sintern und bei  $227-228^\circ$  ohne Zersetzung schmelzen. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und optisch inaktiv. Es krystallisiert auch aus gewöhnl. Alkohol mit einem Mol. Krystallwasser, von dem bei  $135^\circ$  im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  die Hälfte abgegeben wird.

0.3202 g Sbst. verlieren 0.0058 g  $\text{H}_2\text{O}$ . --- 0.2551 g Sbst. (luft-trocken): 0.0978 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (452.3). Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  1.99, K 17.29. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  1.81, K 17.20.

Die freie Dibenzoyl-mesoweinsäure wurde durch Fällung der wäßrigen Lösung ihres Kaliumsalzes mit der berechneten Menge  $n/1$ -HCl sofort krystallisiert erhalten und durch Lösen in Äther und Fällen mit Benzin gereinigt, bis der Schmp. den höchsten Wert  $112^\circ$  erreicht hatte. In Benzin allein ist sie sehr schwer löslich und krystallisiert daraus in langen, prismatischen, an den Enden zugespitzten Krystallen. In Äther und Chloroform löst sie sich leicht. Ihre Lösung in Chloroform erwies sich als optisch inaktiv.

0.1502 g Sbst.: 0.3311 g  $\text{CO}_2$ , 0.0621 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$  (358.1). Ber. C 60.32, H 3.94. Gef. C 60.12, H 4.62.

#### Kaliumsalz der Mesoweinsäure.

40 g Kaliumsalz der Dibenzoyl-mesoweinsäure wurden in 500 ccm gewöhnl. Methylalkohol suspendiert und nach Sättigung mit  $\text{NH}_3$  2 Tage aufbewahrt, bis völlige Lösung eingetreten war. Der Methylalkohol wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung von Benzamid und Benzoessäure-ester im Hochvakuum auf  $100-120^\circ$  erhitzt. Die verbleibende Krystallmasse wog 23 g und schmolz bei  $115-125^\circ$ . Sie wurde nacheinander mit 250 ccm, dann mit 350 ccm gewöhnl. Alkohol siedend extrahiert und die verbleibende Hauptmenge aus 200 ccm gewöhnl. Methylalkohol umkrystallisiert. Der erste äthylalkoholische Extrakt schied 2.6 g Krystalle ab, die bei  $115^\circ$  sinterten, aber bis  $220^\circ$  nicht geschmolzen waren und sich auch



nicht zersetzten. Der zweite alkohol. Extrakt gab 1.7 g Krystalle vom Schmp. 117°, und aus der methylalkohol. Lösung wurden insgesamt 12.1 g vom gleichen Schmp. gewonnen. Sie stellen das Kaliumsalz der Mesoweinsäure dar, das sich aus gewöhnl. Methylalkohol mit 1 Mol. Krystallwasser abscheidet.

0.2650 g Sbst. (luft-trocken): 0.1871 g  $K_2SO_4$ . — 0.6087 g Sbst. verlieren beim Trocknen 0.0452 g  $H_2O$ .

$C_4H_4O_6K_2 + H_2O$  (244). Ber. K 31.97,  $H_2O$  7.37. Gef. K 31.68,  $H_2O$  7.43.

F. Hecke<sup>7)</sup> beschreibt ein neutrales Kaliumsalz der Mesoweinsäure mit 2 Mol. Krystallwasser. Leider war uns jedoch das Original nicht zugänglich, und in dem Referat sind die Eigenschaften dieses Salzes nicht angeführt. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Kaliumsalz in das Calciumsalz übergeführt. 2 g des Kaliumsalzes wurden in 5 ccm Wasser gelöst und mit der berechneten Menge einer Chlorcalcium-Lösung versetzt. Es schieden sich 0.7 g Calciumsalz der Mesoweinsäure ab.

0.3565 g Sbst. verloren bei 193° im Vakuum über  $P_2O_5$  0.0782 g  $H_2O$ . — 0.1736 g Sbst.: 0.0964 g  $CaSO_4$ .

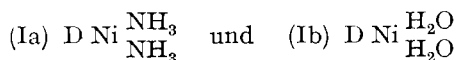
$C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$  (242.1). Ber.  $H_2O$  22.32, Ca 16.55. Gef.  $H_2O$  21.93, Ca 16.35.

#### 472. E. Thilo und K. Friedrich: Über Verbindungen des Nickels, Kobalts und Kupfers, die den *O*-Monomethyläther des Diacetyl-dioxims enthalten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1929.)

P. Pfeiffer und J. Richarz<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß in den Verbindungen gewisser Schwermetalle mit  $\alpha$ -Monoximen das Metallatom am Stickstoff gebunden ist, und damit gleichzeitig verständlich gemacht, daß von den  $\alpha$ -Dioximen gerade die nach Meisenheimer als „anti“-Verbindungen anzusehenden Formen charakteristische Komplexverbindungen mit Schwermetallen geben. Außerdem konnten sie zeigen, daß diese Monoxime sicher 2 Koordinationsstellen im Komplex einnehmen und „innerkomplex“ gebunden werden können. Da nun aber bei Versuchen von F. Paneth und E. Thilo<sup>2)</sup> Verbindungen des Nickels wie:



aufgefunden wurden, die dem Tschugaeffschen Nickel-diacetyldioxim sehr ähnlich sind, so muß bisher die Frage offen gelassen werden, ob dem Nickel-diacetyldioxim die symmetrische innerkomplexe (II) oder die unsymmetrische Konstitution (III) zukommt. Außerdem bleibt bisher unerklärt, warum gerade das Ni aus der Reihe der Metalle Mn bis Cu in bezug auf die Stabilität ihrer Verbindungen mit Diacetyl-dioxim herausfällt. Im Folgenden soll über einige Versuche berichtet werden, die wir zu dem Zweck angestellt haben, einen experimentellen Beitrag zur Klärung dieser Fragen zu liefern.

<sup>7)</sup> vergl. Oesterr. Chem.-Ztg. **31**, 28; C. **1928**, I 1646.

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer u. J. Richarz, B. **61**, 103 [1928].

<sup>2)</sup> F. Paneth u. E. Thilo, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **147**, 196 [1925].