

vereinigt und das Gemisch mit diäthyl-phosphorigsaurem Natrium in ätherischer Lösung behandelt. Hiernach ergaben sich bei der Vakuum-Destillation unter 11 mm Druck die Fraktionen: 1. Sdp. 48–50° 6.g., n_D^{10} = 1.4190; 2. Sdp. 50–102° 1.3 g.; 3. Sdp. 102–104° 9.9 g., n_D^{10} = 1.4377. Die erste Fraktion stellt nach ihren physikalischen Eigenschaften und ihrer Fähigkeit, mit Kupferjodür eine krystalline Verbindung vom Schmp. 111–112° zu bilden, reinen Phosphorigsäure-triäthylester dar. Die dritte Fraktion ist reines Tetraäthyl-pyrophosphit¹⁾. Zur Identifizierung wurde die Verbindung des Esters mit Kupferbromür, Schmp. 135 bis 136° hergestellt. Ausbeute an Pyrophosphorigsäure-ester 9.9 g = 28.3% der Theorie.

Die Kosten für die Untersuchungen sind aus den vom Ausschuß für Chemisation der Volkswirtschaft der U. S. S. R. dem Laboratorium bewilligten Mitteln bestritten worden.

45. Harold Hibbert: Zur Frage der Untersuchungen über Ring-Ketten-Tautomerie bei partiell acetylierten, mehrwertigen Alkoholen.

[Aus d. Pulp and Paper Research Institute, McGill University, Montreal, Canada.]
(Eingegangen am 6. Januar 1932.)

Unter obigem Titel ist vor kurzem¹⁾ eine Beschreibung der Ringverbindung aus Trichlor-essigsäure und Äthylenoxyd erschienen. Aus dem Vergleich ihres Methyläthers mit den Eigenschaften des Methyläthers des wahren Glykol-mono-trichlor-essigesters ziehen Meerwein und Sönke den Schluß, daß es sich hier um eine Tautomerie-Frage handelt. Sie machen auf eine ähnliche Arbeit von Hibbert und Greig²⁾ aufmerksam und üben daran Kritik, indem sie schreiben: „Jedoch scheint uns der aus diesem Verhalten gezogene Schluß, daß das Trichloracetyl-glykol ausschließlich aus dieser cyclischen Form besteht, in keiner Weise berechtigt.“ Es muß zunächst ausdrücklich betont werden, daß Meerwein und Hinz³⁾ sich in ihrer ersten Arbeit nur mit der Einwirkung von Diazo-methan auf aliphatische Verbindungen (Alkohole) beschäftigten. Dabei kamen sie auf die Ring-Tautomerie des Glykol-mono-trichlor-essigesters. Andererseits haben sich Hibbert und Mitarbeiter⁴⁾ schon längere Zeit mit der Bearbeitung solcher Tautomerie- und Isomerie-Probleme beschäftigt, und die betreffende Arbeit von Hibbert und Greig wurde nur unter diesem Gesichtspunkte ausgeführt. In dieser Mitteilung konnte gezeigt werden, daß nicht nur Trichlor-, sondern auch Dichlor-essigsäure mit einer Anzahl Oxyden und Polyalkoholen, unter anderen Äthylenoxyd, Epichlorhydrin, Glycidol und Trimethyl-

¹⁾ In die erste Mitteil. (Journ. prakt. Chem. [2] 130, 122) hat sich ein Fehler eingeschlichen; hinter Sdp. des Tetraäthyl-pyrophosphits 110–111° ist anstatt p = 12 mm zu lesen: p = 16. ²⁾ Meerwein u. Sönke, B. 64, 2375 [1931].

³⁾ Canadian Journ. 1931, 254.

⁴⁾ A. 484, 1 [1931].

⁴⁾ Hibbert u. Carter, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1601 [1929]; vergl. auch die zahlreichen Arbeiten von H. Hibbert u. Mitarbeitern über isomere cyclische Acetale aus Glycerin und Aldehyden und das damit zusammenhängende Hibbert-Michaelsche Ringverteilungsprinzip, die in den letzten 12 Jahren im Journ. Amer. chem. Soc. und Canadian Journal of Research erschienen sind.

lenglykol, solche Ring-Tautomere bilden. Die entsprechenden tautomeren Monomethylester-Formen sind auch von uns synthetisiert worden.

Aus unseren experimentellen Resultaten wurden verschiedene allgemeine Schlüsse gezogen, unter anderen folgender, der aus der Arbeit von Hibbert und Greig⁵⁾ wortgetreu wiedergegeben sein mag: „The conclusion is drawn that all organic mono-esters of polyvalent alcohols, carbohydrates, polysaccharides, *o*-amino-phenols etc., containing a free hydroxyl group, the hydrogen atom of which is spatially in close proximity to the carbonyl group of the acyl radical, tend to pass over into a ring isomer. Theoretically, at least, there must exist in all of these cases an equilibrium between the open chain and its corresponding cyclic isomer.“

Investigations of the structure of the monoacyl derivatives of glycerol, of carbohydrates, polysaccharides, amine-phenols, etc. should permit of the isolation, in many cases, of the intermediate dioxolane or other ring concerned in the migration of the acyl radical. The existence is postulated of a definite equilibrium between the open chain ester and the corresponding ring isomer in all mono-esters of poly-alcohols in which spatial proximity of a hydroxyl to the carbonyl group exists, and the prediction is made of the probable isolation of many new cyclic isomers under investigation when appropriate consideration is given to their physical and chemical properties, such as stability, behaviour towards acids, alkalies, etc.“

Wie auch betont wurde, hängt die relative Menge der beiden tautomeren Formen von zwei Faktoren ab: 1) von der Entfernung des Hydroxyl-Wasserstoffatoms vom Carbonyl-Sauerstoff und 2) von der negativen Polarität des letzteren. Wo beide Faktoren gegenseitig zusammenwirken, wie es bei den Derivaten der Trichlor-essigsäure der Fall ist, ist die Tendenz zur Ringbildung sehr groß, so daß unter Umständen das Gleichgewicht fast ausschließlich zugunsten der Ringbildung verschoben ist.

Ein Sonderabdruck dieser Arbeit wurde gleich nach dem Erscheinen Hrn. Meerwein zugeschickt mit der Bitte, uns ein ungestörtes Fortsetzen unserer Arbeiten auf diesem Gebiete zuzusichern. Leider hat Hr. Meerwein unserer Bitte nicht entsprochen.

Die Behauptung Hrn. Meerweins, wir hätten aus dem Zerfall des Trichloracetyl-glykols in Chloroform und Kohlensäure den Schluß gezogen, daß das Trichloracetyl-glykol ausschließlich aus der Ringverbindung bestehe, ist unrichtig. Wir haben vielmehr schon vor Meerwein von einem Gleichgewicht zwischen Ringverbindung und offener Kette gesprochen, ebenso wie wir schon vor Meerwein geäußert haben, daß es möglich sein würde, die beiden tautomeren Formen nicht nur des Trichloracetyl-glykols, sondern auch anderer monoacylierter Polyalkohole unter geeigneten Bedingungen durch Destillation zu trennen.

Wir hoffen, in der nächsten Zeit über die Isolierung tautomerer Verbindungen der Monoacetate berichten zu können.

⁵⁾ loc. cit., S. 254.