

### 57. Fritz Micheel: Katalytische Spaltung von Triphenylmethyl-äthern mit Wasserstoff und Sauerstoff.

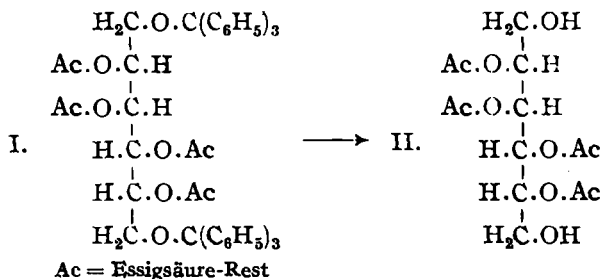
[Aus d. Allgem. chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1931.)

Die Spaltung von Benzyläthern und Benzal-acetalen durch katalytische Hydrierung ist wiederholt beobachtet und präparativ verwertet worden<sup>1)</sup>. Freudenberg führte sie in die Zucker-Chemie ein<sup>2)</sup>. Sie verläuft nach folgendem Schema:  $C_6H_5 \cdot CH_2 - O - R \xrightarrow{H_2} C_6H_5 \cdot CH_3 + HO \cdot R$ , der Benzylrest wird zu Toluol hydriert, ebenso der Benzalrest.

Arbeiten, die andere Ziele verfolgen, machten die Darstellung eines 2.3.4.5-Tetracetyl-mannits (II) erforderlich. Dieser war auf folgendem Wege zugänglich: Mannit wird nach dem Verfahren von Helferich durch Umsetzen mit Tritylchlorid in Pyridin in seinen 1.6-Ditrityläther verwandelt und dieser sofort zum Tetracetyl-1.6-ditrityl-mannit acetyliert (I). Durch Behandeln mit Chlorwasserstoff in Chloroform lassen sich die beiden Tritylreste als Tritylchlorid leicht abspalten, und man erhält den gesuchten Tetracetyl-mannit (II).

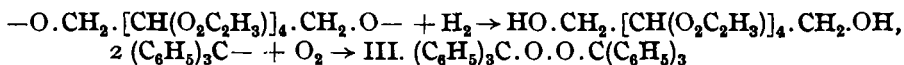
Aber auch durch katalytisch erregten reinen Wasserstoff läßt sich eine Spaltung ausführen. Man erhält in Eisessig-Lösung bei 40–50° neben (II) in diesem Falle Triphenyl-methan. Die Sauerstoff-Brücke wird also am tertiären Kohlenstoffatom des Tritylrestes aufgesprengt. Anders verläuft die Reaktion, wenn man die Spaltung mit einem Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff vornimmt, das eine zur Explosion nicht genügende Menge Sauerstoff enthält. Auch dann erfolgt in Eisessig unter den gleichen Bedingungen vollständige Äther-Spaltung. Als Reaktionsprodukte wurden erhalten: einerseits Tetracetyl-mannit, andererseits jedoch Bis-triphenylmethyl-peroxyd (III) neben wenig Triphenyl-methan. Die Spaltung greift auch hier zwischen dem tertiären Kohlenstoffatome des Tritylrestes und dem Sauerstoffatome an. Natürlich findet daneben eine Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff statt.



Durch die Isolierung des Tetracetyl-mannits ist die Möglichkeit ausgeschlossen, daß die Spaltung zwischen dem C-Atome des Zuckers und dem Äther-Sauerstoffatome stattfindet und sich zwei der Trityl-oxy-Reste vereinigen. Für den Reaktionsverlauf dürften folgende Formeln in Betracht

<sup>1)</sup> Kariyone u. Kimura, Journ. pharmac. Soc. Japan **1923**, 51; C. **1927**, I 1825; Merck, Dtsch. Reichs-Pat. 407487, C. **1925**, I 1808; Dtsch. Reichs-Pat. 417926, C. **1926**, I 226; Carter, B. **63**, 1684 [1930]; M. Bergmann u. Carter, Ztschr. physiol. Chem. **191**, 211 [1930]. <sup>2)</sup> Freudenberg, Toeffer u. Andersen, B. **61**, 1759 [1928].

kommen, die voraussetzen, daß die Moleküle des Ditrityläthers auf der Platin-Oberfläche eine weitgehende Auflockerung oder Dissoziation in Mannit- und in Trityl-Radikale erfahren:



Vom Triphenylmethyl ist bekannt, daß es mit Wasserstoff viel träger reagiert als mit Sauerstoff<sup>3)</sup>.

Das Ditritylperoxyd selbst ist, wie schon Wieland<sup>4)</sup> zeigen konnte, gegen katalytische Reduktion sehr widerstandsfähig. Auf seine Reduktion sind wohl die kleinen Mengen Triphenylmethan zurückzuführen, die als Nebenprodukt erhalten wurden. Bei der Verwendung einer reinen Sauerstoff-Atmosphäre konnte eine Spaltung nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Wie beim Ditrityläther des Tetracetyl-mannits wurde auch die Spaltung beim 6-Trityl-2.3.4-triacetyl- $\alpha$ -methyl-glucosid<sup>5)</sup> durchgeführt. In reinem Wasserstoff entstand neben Triphenylmethan das Gemisch von 2.3.4- und 2.3.6-Triacetyl-methyl-glucosid (letzteres durch Acylwanderung entstanden<sup>6)</sup>). Durch vollständige Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin wurde reines Tetracetyl- $\alpha$ -methyl-glucosid erhalten. Die Spaltung tritt also an der gleichen Stelle wie beim Mannit-Derivate ein. Bei Verwendung eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches ist jedoch eine Abweichung vom Verhalten des Mannit-Derivates zu beobachten: man erhält auch hier, wie beim Arbeiten in reinem Wasserstoff, nur Triphenylmethan, kein Ditritylperoxyd.

Eine befriedigende Erklärung für dies verschiedenartige Verhalten läßt sich nicht geben. Wahrscheinlich geht die Spaltung des Glucose-Derivates so langsam vor sich, daß das gebildete Ditritylperoxyd in dem Maße, wie es gebildet wird, zum Triphenylmethan hydriert wird. Weitere Versuche sollen darüber Aufklärung bringen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für ihre geldliche Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.6-Ditrityl-2.3.4.5-tetracetyl-mannit (I).

15 g trockner Mannit werden mit 150 ccm Pyridin (über BaO destilliert) übergossen und 27.5 g Tritylchlorid hinzugegeben. Nach 6-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wird abgekühlt und mit 70 ccm Essigsäure-anhydrid vermischt. Nach mehrstündigem Stehen wird langsam in reichlich Eis und Wasser gegossen, nach einiger Zeit der krystalline Niederschlag abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Mehrfach aus *n*-Butanol umkrystallisiert, zeigt er einen Schmp. 180—181°.

3.087 mg Sbst.: 8.488 mg CO<sub>2</sub>, 1.780 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>52</sub>H<sub>50</sub>O<sub>10</sub> (834.66). Ber. C 74.79, H 6.03. Gef. C 74.99, H 6.45.

$[\alpha]_D^{20} = + (100 \times 0.44^0) : (1 \times 0.95) = +46.4^0$  (Chloroform).

<sup>3)</sup> Gomberg, B. 36, 381 [1903]; Schlenk u. Mair, B. 44, 1174 [1911]; Schmidlin u. Garcia-Bandùs, B. 45, 3190 [1912]; Wieland u. Müller, A. 401, 240 [1913].

<sup>4)</sup> B. 44, 2550 [1911].

<sup>5)</sup> Helferich, B. 59, 81 [1926].

<sup>6)</sup> Helferich u. Mitarb., A. 458, 111 [1927].

## 2.3.4.5-Tetracetyl-mannit (II).

5 g Ditrityl-tetracetyl-mannit werden in 5 ccm Chloroform gelöst, 30 ccm Chloroform, bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt, hinzugegeben und 5 Min. stehen gelassen. Dann wird zur Entfernung eines Teils der Salzsäure im Vakuum schnell auf die Hälfte eingengt. Die restliche Lösung wird 3-mal mit je 10 ccm Eiswasser ausgeschüttelt, die wäßrigen Lösungen gemeinsam mit Silbercarbonat neutralisiert, abgesaugt und im Vakuum eingedampft. Der krystallisierte Rückstand wurde aus Alkohol-Petroläther umgelöst. Schmp. 123—125°.

3.925 mg Sbst.: 6.920 mg CO<sub>2</sub>, 2.304 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> (350.25). Ber. C 47.99, H 6.33. Gef. C 48.10, H 6.57.

$[\alpha]_D^{25} = + (100 \times 0.030) : (1 \times 1.082) = +3^\circ$  (Chloroform).

Spaltung des Ditrityl-tetracetyl-mannits mit Platin und Wasserstoff: 2 g Sbst. werden in 25 ccm reinem Eisessig (95-proz.) mit 0.3 g Platinmohr unter Erwärmen auf 40—50° in Wasserstoff (mit alkalischer Pyrogallol-Lösung gewaschen) geschüttelt. Die Substanz geht mit zunehmender Hydrierung in Lösung. Nach etwa 20 Stdn. ist die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen (2 Mol.) Es wird vom Platin abgesaugt, im Vakuum eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Petroläther ausgezogen. Aus diesem wird etwa 1 g reines Triphenyl-methan erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 91°. Der in Petroläther unlösliche Anteil wird aus Alkohol-Petroläther mehrfach umkrystallisiert. Erhalten 0.5 g reiner Tetracetyl-mannit, Schmp. und Drehung wie oben.

Spaltung des Ditrityl-tetracetyl-mannits mit Platin und Wasserstoff-Sauerstoff: 3 g Sbst. werden, wie beim vorigen Versuche, jedoch mit einem Gemische von Wasserstoff mit 10% Luft geschüttelt. Nach 30-stdg. Schütteln bei 40—50° wird aufgearbeitet. Das ausgeschiedene Ditritylperoxyd wird zusammen mit dem Platin abgesaugt und von diesem durch Auskochen mit Benzol getrennt. Die Eisessig-Lösung wird im Vakuum eingedampft und dem Rückstand der Tetracetyl-mannit und das Triphenyl-methan mit kaltem Alkohol entzogen, das zurückbleibende Ditritylperoxyd zusammen mit der ersten Menge umkrystallisiert. Ausbeute 1.4 g, Schmp. und Misch-Schmp. 186—188°. Auch die C—H-Bestimmung bestätigte das Vorliegen von Ditritylperoxyd. Die alkohol. Lösung wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Wasser und Äther aufgenommen. Aus dem Äther werden weniger als 0.1 g Tritan erhalten (Schmp. 90°), aus der wäßrigen Lösung 0.6 g Tetracetyl-mannit, Schmp. 123—125° nach wiederholtem Umkrystallisieren.

Spaltung des 6-Trityl-2.3.4-triacetyl- $\alpha$ -methyl-glucosids mit Platin und Wasserstoff<sup>7)</sup>: 5 g Sbst.<sup>8)</sup> werden, wie bei der Spaltung des Mannit-Derivates angegeben, mit Wasserstoff (mit alkalischer Pyrogallol-Lösung gewaschen) und 0.3 g Platin bei 40—50° geschüttelt. Nach 32 Stdn. ist die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Aus dem Rohprodukte werden durch mehrfaches Ausziehen mit Petroläther 2.0 g Tritan erhalten, Schmp. 91°. Der in Petroläther unlösliche Sirup vom Drehwert  $[\alpha]_D = +110^\circ$  wird mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin voll

<sup>7)</sup> Dieser und der folgende Versuch wurden von Hrn. cand. chem. R. Langer ausgeführt.

<sup>8)</sup> Helferich, B. 59, 89 [1926].

acetyliert. Man erhält reines Tetracetyl- $\alpha$ -methyl-glucosid, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Benzin den Schmp. 101° (Misch-Schmp. ebenso) und den Drehwert  $[\alpha]_D^{20} = +130^{\circ}$  zeigt.

Spaltung des 6-Trityl-2.3.4-triacetyl- $\alpha$ -methyl-glucosids mit Platin und Wasserstoff-Sauerstoff: 5 g Subst. werden wie beim vorigen Versuche, jedoch mit Wasserstoff, dem etwa 20% Luft zugesetzt sind, geschüttelt (40–50°). Nach 30 Stdn. wird aufgearbeitet. Es werden erhalten: 1.9 g Tritan. Der in Petroläther unlösliche Sirup besteht aus einem Gemisch von 2.3.4- und 2.3.6-Triacetyl-methyl-glucosid. Ditritylperoxyd kann nicht isoliert werden.

## 58. Arnold Weißberger und Herbert Bach: Über die vermeintliche optische Aktivität des Diazo-bernsteinsäure-diäthylesters (II. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 4. Januar 1932.)

Kürzlich<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß ein rechtsdrehender Begleitstoff die optische Aktivität des von verschiedenen Autoren beschriebenen „(+)-Diazo-bernsteinsäure-diäthylesters vortäuscht. Im folgenden berichten wir über die Gewinnung des reinen Diazo-bernsteinsäure-esters und die Isolierung und Identifizierung des ihn begleitenden Stoffes.

Nach der Feststellung, daß der Diazo-bernsteinsäure-ester aus ätherisch-petrolätherischer Lösung bei Kühlung mit Kohlensäure-Schnee auskrystallisiert, gelang seine Rein-darstellung leicht durch 3-malige Umkrystallisation aus dem genannten Lösungsmittel-Gemisch. Der Ester hatte einen Schmelzpunkt von etwa  $-24^{\circ}$ , war inaktiv und ergab bei der Bestimmung nach Dumas-Pregl einen Stickstoffgehalt von 14.3 bzw. 14.07% (theoret. Wert 14.02%).

Der optisch aktive Begleitstoff reichert sich zwar in den Mutterlaugen an, diese enthalten aber den Diazo-ester immer noch in weitaus größerer Konzentration als die Verunreinigung. Da sich die letztere erfahrungsgemäß durch Destillation von der Diazoverbindung nicht trennen läßt, wurden die Rückstände der Mutterlaugen nach Abdestillieren der Lösungsmittel, sowie frisch dargestellte Diazo-ester-Präparate mit kolloidalem Palladium als Katalysator<sup>2)</sup> hydriert. Dabei wird der Diazo-ester in Bernsteinsäure-ester übergeführt. Dieser siedet im Hochvakuum etwa 20° niedriger als der bei der Hydrierung unveränderliche Begleitstoff, der sich durch häufige fraktionierte Destillationen soweit anreichern ließ, daß der Drehwert der höchstsiedenden Anteile im 1-dcm-Rohr  $+7.92^{\circ}$  bzw.  $+8.06^{\circ}$  betrug und der Gehalt an Kohlenstoff und Sauerstoff auf Äpfelsäure-diäthylester stimmte. Verseifung lieferte eine Säure, die wie Äpfelsäure durch Kaliumpermanganat zu Oxal-essigsäure<sup>3)</sup> oxydiert wurde, beim Erhitzen in Fumarsäure überging<sup>4)</sup>, mit Eisenchlorid intensive Gelbfärbung und mit Diazo-

<sup>1)</sup> A. Weißberger u. R. Haase, B. **64**, 2896 [1931].      <sup>2)</sup> l. c., S. 2899.

<sup>3)</sup> G. Deniges, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 34 [1900].

<sup>4)</sup> C. T. Barfoed, Ztschr. analyt. Chem. **7**, 404 [1868].