

lauge gab noch 0.2—0.3 g. Das analysierte Präparat war umgelöst und mit Aceton gewaschen worden.

Verlust bei 100—150°, Hoch-Vak.: 2%.

$C_{15}H_{18}O_6N_2$, $HClO_4$ (422.5). Ber. C 42.60, H 4.49.
Gef. „ 42.25, 42.57, „ 4.68, 4.56 (M.).

$[\alpha]_D^{26} = +0.10^\circ \times 200/2.014 \times d = +9.9^\circ/d$ I.), $+9.4^\circ/d$ II.) (Wasser).

Katalytische Hydrierung: 0.21 g Perchlorat nahmen in 10 ccm Wasser mit 50 mg Platinoxid bei 25° 12 ccm Wasserstoff auf ($+H_2$). Man isolierte derbe, rechtwinklige Tafeln und sargdeckel-artige Formen: 0.17 g. Man löste aus $n-HClO_4$ um und deckte mit Aceton. Reaktion stark sauer.

Verlust bei 100—120°, 15 mm: 7.75%; ber. für 2 H_2O 7.8.

$C_{15}H_{20}O_6N_2$, $HClO_4$ (424.5). Ber. C 42.40, H 4.94. Gef. C 42.47, H 5.29.

$[\alpha]_D^{26} = -0.12^\circ \times 200/1.21 \times d = -19.8^\circ/d$ (Wasser).

Semicarbazon des Monäthylesters: 0.2 g Perchlorat dampfte man mit 1.5 Mol. Semicarbazid-Salz in Wasser wiederholt auf dem Wasserbade ein: HCl-Geruch. Der Harz-Rest krystallisierte aus $n-HClO_4$ nicht. Absol. Alkohol fällte einen amorphen Stoff. Man nahm ihn in heißem Alkohol und etwas $HClO_4$ auf. Beim Einengen und Kühlen auf 0° kamen Büschel 6-seitiger Blättchen.

Verlust bei 120°, Hoch-Vak.: 0.8%.

$C_{18}H_{25}O_6N_3$, $HClO_4$ (507.5). Ber. C 42.56, H 5.12, N 13.79, $(OC_2H_5)_1$ 8.86.
Gef. „ 41.99, „ 5.31 (M), „ 12.76 (M), 13.42 (M), „ 8.31.

$[\alpha]_D^{26} = -0.56^\circ \times 200/1.48 \times d = -75.6^\circ/d$ (Wasser).

Aboxydation von Kohlensäure: 0.2 g Salz versetzte man mit 6 ccm klarem $n/3$ -Barytwasser und 5 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd. Bald begann bei 20° eine sich verstärkende Abscheidung von Bariumcarbonat. Die übliche Aufarbeitung, nachdem noch $1/2$ Stde. auf 100° erhitzt war, gab ein bräunliches Harz, das mit $HClO_4$ nur wenig Prismen abschied.

311. Percy Brigl und Hans Grüner: Mannit, III. Mitteil.^{1), 2)}: Über Anhydride des Mannits.

[Aus d. Landes-Versuchsanstalt für Landwirtschaftl. Chemie, Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 21. August 1934.)

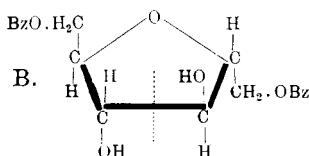
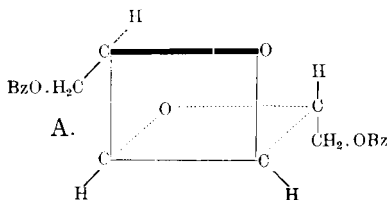
Vor einiger Zeit beschrieben wir die Darstellung von Anhydriden des Mannits²⁾, wobei vom 1,6-Dibenzoyl-mannit ausgegangen wurde. Die Wasser-Abspaltung wurde erzielt durch Erhitzen in Acetylen-tetrachlorid. Es hat sich seitdem herausgestellt, daß die Wasser-Abspaltung stark beeinflussbar ist durch noch unbekannte Katalysatoren saurer Natur, die in dem technischen Material in recht wechselnder Menge vorhanden sein können. Gleichmäßige Wirkung erzielt man durch einen kleinen Zusatz von *p*-Toluol-sulfonsäure, während eigenartigerweise Chlorwasserstoff ohne deutlichen Einfluß ist. Beschrieben wurden damals ein Dianhydrid und ein Monoanhydrid; inzwischen wurde gefunden,

¹⁾ I. Mitteil.: B. 65, 641 [1932].

²⁾ II. Mitteil.: B. 66, 1945 [1933].

daß man, besonders beim Fehlen eines stärker wirksamen Katalysators, noch ein zweites Monoanhydrid erhalten kann, das nur in kleinen Mengen entsteht und in seinen physikalischen Eigenschaften dem Monoanhydrid I sehr ähnlich ist, sich aber in seinen Derivaten ganz scharf davon unterscheidet.

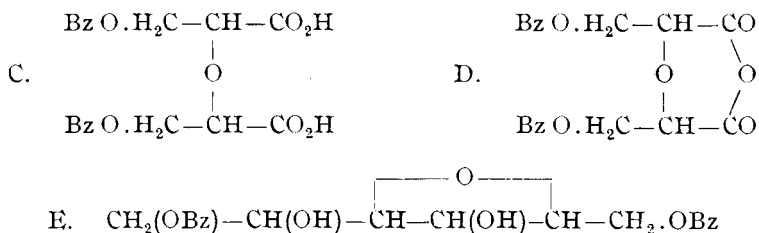
Über den genauen Bau dieser Anhydride konnte damals noch nichts Endgültiges ausgesagt werden. Was zunächst das Dianhydrid anbetrifft, so ließ sich ein Äthylenoxyd-Ring wegen der Beständigkeit der Anhydrid-Ringe ausschließen. In der vorliegenden Arbeit wird eine ganze Reihe weiterer Reaktionen beschrieben, die zu dem gleichen Schluß zwingen. Es ist am Schluß nur eine einzige Reaktion angeführt, bei der die Aufspaltung wenigstens des einen Ringes beobachtet wurde. Das Dianhydrid kann dann nur das 2,4,3,5-Dianhydrid sein, vorausgesetzt, daß die Benzoyl- in der 1,6-Stellung verblieben sind. Letzteres ließ sich nun einwandfrei beweisen. Mit methylalkohol. Ammoniak sind die Benzoyl- abspaltbar. Das allerdings nur ölig erhaltene freie Dianhydrid ist durch Benzoylierung in das ursprüngliche Dibenzoat zurückzuverwandeln, durch Einführung von *p*-Toluolsulfonylgruppen in ein kristallisiertes Di-*p*-toluolsulfonat. In diesem sitzen die Toluol-sulfonylreste wirklich in den endständigen Alkoholgruppen, denn durch Behandlung mit Natriumjodid in Aceton bei 110° lassen sie sich gegen Jod austauschen. Nach allen bisherigen Erfahrungen sind dazu nur Toluol-sulfonylreste befähigt, die an primären Alkoholgruppen haften. Durch diese Reaktionsfolge ist also einwandfrei bewiesen, daß das Dianhydrid das 2,4,3,5-Dianhydrid ist, was auch sterisch leicht vorstellbar ist, obgleich darin zwei Viererringe enthalten sind (Formel A).



Konstruiert man die sterisch möglichen Formeln für die Monoanhydride, so sollte am leichtesten sich das 2,5-Monoanhydrid bilden und diese Formel dem als Hauptprodukt entstehenden Anhydrid I zukommen (Formel B), während dem Anhydrid II die eines 2,4-Anhydrids zuzuteilen wäre, letzteres also ein Zwischenglied bei der Bildung des Dianhydrids wäre. Äthylenoxyd-Ringe scheiden aus den gleichen Gründen wie beim Dianhydrid auch bei den recht stabilen Monoanhydriden aus. Die Formel B war für das Monoanhydrid I schon in der früheren Veröffentlichung²⁾ in Erwägung gezogen. Dagegen schien jedoch zu sprechen, daß man keine Reaktion mit Bleitetraacetat erhielt, dem Reagens von Criegee auf benachbarte Hydroxylgruppen. Wie ein Blick auf die Raumformel zeigt, sind die beiden Hydroxyle in der 3,4-Stellung in *trans*-Stellung starr festgelegt, während nur *cis*-Hydroxyle leicht mit Bleitetraacetat reagieren. Es ist aber verständlich, daß diese ausgeprägte *trans*-Stellung gar nicht reagiert — übrigens das erste Beispiel dieser Art —, wenn man auch darin Criegee folgt, daß man als Vorstufe der Reaktion das Auftreten eines bleihaltigen 5-Ringes ansieht³⁾, der sich hier offenbar aus

³⁾ Criegee, Kraft u. Rank, A. **507**, 159, u. zw. 170 [1933].

sterischen Gründen nicht bilden kann. Daß diese Überlegung richtig ist, ergibt sich daraus, daß durch eine andere Reaktionsfolge die Formel B beweisbar ist. Behandelt man das Monoanhydrid I mit Kaliumpermanganat, so wird allerdings teilweise das Molekül ganz auseinandergespalten, und man bekommt die von uns schon früher näher charakterisierte Benzoylglykolsäure⁴⁾. Teilweise verläuft die Reaktion aber so, daß nur eine Aufspaltung zwischen den Kohlenstoffen 3 und 4 erfolgt und eine Dicarbonsäure gebildet wird, die noch durch den Sauerstoff des ursprünglichen Anhydrid-Ringes zusammengehalten wird. Der Ort der Aufspaltung ist in Formel B durch die gestrichelte Linie angedeutet. Da sämtliche Kohlenstoffe des ursprünglichen Anhydrid-Benzozats im Oxydationsprodukt noch erhalten sind, können die beiden Carboxyle nur an der Haftstelle zweier benachbarter freier Hydroxyle entstanden sein. Das Oxydationsprodukt ist der α, α' -Äther der β -Benzoyl-*d*-glycerinsäure (C). Die Säure ist als krystallisiertes Silber- oder Kupfersalz zu fassen; außerdem vermag sie ein inneres Anhydrid gemäß Formel D zu bilden. Damit ist die Formel des Anhydrids I aufgeklärt.



Das Monoanhydrid II schließlich kann nur noch das 2.4- oder das damit identische 3.5-Anhydrid (E) sein.

Der konfiguratив verschiedene Bau der Monoanhydride zeigt sich deutlich in ihrem Verhalten gegen Benzaldehyd. Mit Aceton reagieren sie beide nicht, das Anhydrid I wegen der *trans*-Stellung der beiden Nachbar-Hydroxyle, das Anhydrid II wegen des zu weiten Abstandes der Hydroxyle in Stellung 3 und 5. Wegen der fixierten *trans*-Stellung vermag das Anhydrid I auch nicht mit Benzaldehyd zu reagieren, während das Anhydrid II leicht ein 3.5-Benzyliden-Derivat liefert. Die Struktur des Anhydrids II ist ferner dadurch bewiesen, daß es bei weiterer Behandlung mit Acetylen-tetrachlorid in Gegenwart von etwas Toluol-sulfonsäure in das Dianhydrid übergeht, dessen Formel feststeht.

Der Zusammenhang zwischen Dianhydrid und Monoanhydrid II ist aber noch auf anderem Wege beweisbar: verseift man das Dianhydrid-Dibenzoat nicht mit methylalkohol. Ammoniak, sondern mit Baryt, so läßt sich in kleinem Umfang ein krystallisiertes Anhydrid fassen. Es ist dies das benzoylfreie Monoanhydrid II, denn bei kurzer Benzoylierung erhält man dessen charakteristisches Dibenzoat. Es ist also wenigstens einer der beiden Viererlinge des Dianhydrids aufgespalten worden.

Bei weiterer Benzoylierung des Dibenzoyl-monoanhydrids II erhält man ein krystallisiertes Produkt, das sich nach der Analyse als Tribenzoat herausstellte. Ein krystallisiertes Tetrabenzoat konnte noch nicht

⁴⁾ I. Mitteil.: B. 65, 641 [1932].

isoliert werden. Bei der Acetylierung des Dibenzoyl-monoanhydrids II mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid gewinnt man ein Acetat vom Schmp. 89° und der Drehung $[\alpha]_D = -49.5^{\circ}$ in Chloroform.

Das eben beschriebene Tribenzoat des Monoanhydrids II wurde noch auf ganz verschiedenem Wege erhalten, nämlich durch Anhydrisierung des von Ohle zuerst erhaltenen Tribenzoyl-mannits⁵⁾ mit Acetylen-tetrachlorid unter Zusatz von etwas Toluol-sulfonsäure. Da nach unseren Feststellungen⁶⁾ dieses Tribenzoat das 1.5.6-Tribenzoat ist, erhält die Formel des Monoanhydrids II als 2.4-Anhydrid dadurch eine weitere Stütze.

Hiernach ist das Bild von der Entstehung der Anhydride abgerundet. Mit Ausnahme des allzu spannungs-reichen Äthylenoxyd-Ringes bilden sich alle sterisch möglichen Anhydride, zunächst die beiden Monoanhydride I und II, von denen I auf Grund der Lage der Hydroxyle zu weiteren Umwandlungen nicht mehr fähig ist, während II in dem Maße, wie es sich bildet, größtenteils in das Dianhydrid übergeht. Man beobachtet daher das Monoanhydrid II nur dann, wenn das Acetylen-tetrachlorid nicht besonders wirksame Katalysatoren enthält.

Diese Reaktionsfolge wird sicher noch mancher Ausdehnung fähig sein; es ist vor allen Dingen beabsichtigt, sie auf die eigentlichen Kohlenhydrate auszudehnen. Unter den Anhydriden der Zucker mit spannungs-reicheren Ringen sind sicher noch manche Substanzen mit hoher Reaktionsfähigkeit zu erwarten.

Beschreibung der Versuche.

Derivate des 2.4, 3.5-Dianhydro-mannits (Formel A).

Ausgangsmaterial für die ganzen Versuche war der 1.6-Dibenzoyl-mannit¹⁾ von Einhorn und Hollandt. Zur Wasser-Abspaltung wird, wie schon früher²⁾ beschrieben, solange mit Acetylen-tetrachlorid zum Sieden erhitzt, bis beim Erkalten keine erheblichen Mengen an Ausgangsmaterial mehr auskrystallisieren. Je nach der Beschaffenheit des Acetylen-tetrachlorids sind dazu recht verschiedene Zeiten notwendig. Mit einem Zusatz von 1 : 1000 an *p*-Toluol-sulfonsäure braucht man nur etwa 4 Std., kann aber dann kein Monoanhydrid II mehr fassen; mit einem durch Destillation gereinigten Material ohne Zusätze braucht man mindestens 2 Tage. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird so weitergearbeitet, daß man zuerst das Dianhydrid aus Alkohol auskrystallisieren läßt; die alkohol. Mutterlauge, in Wasser gegossen, ergibt ein langsam zu Nadeln erstarrendes Öl. Beim Umkrystallisieren aus Benzol läßt dieses zuerst das Monoanhydrid I ausfallen; die letzten Mutterlaugen, eingeengt, mit Äther verrieben und aus Alkohol umkrystallisiert, ergeben das Monoanhydrid II. Zur Unterscheidung der im Schmelzpunkt nahe beieinander liegenden Anhydride I und II dient der Misch-Schmelzpunkt, der um 15° erniedrigt ist.

a) 1.6-Di-*p*-toluolsulfonyl-2.4, 3.5-dianhydro-mannit: Zu seiner Gewinnung wird vom Dibenzoyl-dianhydrid ausgegangen und dieses mit Ammoniak verseift. 10 g Dibenzoyl-dianhydro-mannit werden mit 150 ccm

⁵⁾ Ohle, Erlbach, Hepp u. Toussaint, B. **62**, 2982 [1929].

⁶⁾ Brigl u. Grüner, B. **66**, 931 [1933].

bei 0° mit Ammoniak gesättigtem Methanol 20 Stdn. bei 15–20° stehen gelassen. Die klare Lösung wird nach dieser Zeit unter vermindertem Druck bei etwa 40° abgedampft. Der sirupöse Rückstand wird zunächst zur Entfernung des Benzoessäure-esters mehrmals mit heißem Petroläther extrahiert, dann in Essigester gelöst und vorsichtig mit wenig Petroläther gefällt, so daß sich kein Benzamid ausscheidet. Die über dem ausgeschiedenen Öl stehende Flüssigkeit wird abgossen und der Rückstand nochmals auf die angegebene Weise mit Essigester und Petroläther behandelt. Das so erhaltene Dianhydrid bildet einen wasser-löslichen Sirup, der nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Daß keine Ringverlagerung erfolgt ist, ergibt sich daraus, daß man bei der Benzoylierung dieses Sirups mit Pyridin und Benzoylchlorid durch 20-stdg. Stehen bei 15–20° nach der üblichen Aufarbeitung aus Alkohol das Ausgangsmaterial in Krystallen vom Schmp. und Misch-Schmp. 133° wiedererhält. 3 g des durch Verseifung mit methanolischem Ammoniak erhaltenen Dianhydrids werden in 15 ccm Pyridin gelöst und 8,5 g *p*-Toluol-sulfochlorid (etwas mehr als 2 Mole) zugegeben. Die Mischung bleibt 3 Tage bei 15–20° stehen, danach wird sie mit Eiswasser versetzt. Beim kräftigen Verreiben tritt bald Krystallisation des Di-*p*-toluolsulfonats ein. Zur Reinigung wird aus Alkohol 2-mal umgelöst, Krystalle vom Schmp. 89–90°.

$$[\alpha]_D = (+3.80^\circ \times 10) : (2 \times 0.1929) = +98.5^\circ \text{ (Chloroform).}$$

0.2451 g Sbst.: 0.2500 g BaSO₄.

C₂₀H₂₂O₈S₂ (454.32). Ber. S 14.12. Gef. S 14.01.

b) 1.6-Dijod-dianhydro-mannit: 3 g des 1.6-Di-*p*-toluolsulfonyl-dianhydro-mannits werden in 20 ccm Aceton gelöst und nach Zugabe von 2.5 g Natriumjodid im Bombenrohr 3.5 Stdn. auf 110° erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Menge des ausgeschiedenen toluol-sulfonsauren Natriums quantitativ. Das Filtrat wird eingengt und dann mit Wasser gefällt. Der ausgeschiedene Sirup wird in Äther gelöst, die Lösung mit sehr verd. Thiosulfat-Lösung und Wasser gewaschen, dann getrocknet und verdampft. Der Rückstand krystallisiert beim Anreiben und läßt sich aus Methanol umlösen. Man erhält Blättchen vom Schmp. 69–70°.

$$[\alpha]_D = (+1.27^\circ \times 10) : (2 \times 0.0626) = +101.4^\circ \text{ (Chloroform).}$$

7.138 mg Sbst.: 9.20 mg AgJ.

C₆H₈O₂J₂ (365.90). Ber. J 69.38. Gef. J 69.67.

Oxydation des 1.6-Dibenzoyl-2.5-monoanhydro-mannits (Formel B).

6.6 g des Anhydrids I werden in 200 ccm Aceton gelöst und zur warmen Lösung allmählich die berechnete Menge Kaliumpermanganat (2 Mole = 5.6 g) fein gepulvert zugegeben. Nach etwa 2 Stdn. ist die Oxydation beendet, der Braunstein-Schlamm setzt sich flockig ab und kann leicht abgesaugt werden. In der Aceton-Lösung sind noch geringe Mengen Ausgangsmaterial. Der Braunstein-Schlamm, der die Oxydationsprodukte als Kaliumsalze enthält, wird 3-mal mit 80° warmem Wasser ausgezogen, die vereinigten Auszüge werden auf 0° abgekühlt und einige Stunden stehengelassen. Es scheidet sich auch hier noch eine ganz geringe Menge Ausgangsmaterial ab in feinen Nadelchen. Diese werden abgesaugt, das Filtrat mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Äther wird gründlich mit Wasser

gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der zurückbleibende Sirup wird mit Petroläther versetzt, wobei er langsam zum Teil krystallisiert. Die Krystalle lassen sich zum größten Teil mit heißem Ligroin von dem Sirup abtrennen, dieser bleibt ungelöst. Die aus Ligroin erhaltenen Krystalle erweisen sich als Benzoyl-glykolsäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 112°.

Zur völligen Abtrennung der Benzoyl-glykolsäure wird der Sirup mehrmals mit Tetrachlorkohlenstoff ausgekocht, worin er sich nur spurenweise löst. Die so gereinigte sirupöse Säure will nicht krystallisieren. Sie gibt aus alkohol. Lösung mit einer alkohol. Lösung von Kupferacetat ein krystallisiertes Kupfersalz, das abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Die Farbe ist grünblau, nach dem Trocknen im Vakuum bei 111° über Phosphor-pentoxyd dunkelblau. Nach Kupfer-Bestimmungen (elektrolytisch) enthält das Salz noch 1 Mol Krystallwasser, das sich aber ohne Zersetzung nicht entfernen läßt.

9.377, 11.630 mg Subst.: 1.219, 1.525 mg Cu.

$C_{20}H_{16}O_9Cu + 1H_2O$ (481.70). Ber. Cu 13.20. Gef. Cu 13.00, 13.11.

Da Silbersalze erfahrungsgemäß frei von Krystallwasser zu sein pflegen, wurde ebenfalls aus alkohol. Lösung mit alkohol. Silbernitrat-Lösung ein krystallinisches Silbersalz dargestellt. Es ist weiß und etwas lichtempfindlich.

68.96, 64.21 mg Subst. (im Vak. bei 111° über Phosphor-pentoxyd getrocknet): 23.96, 22.29 mg Ag.

$C_{20}H_{16}O_9Ag_2$ (615.89). Ber. Ag 35.03. Gef. Ag 34.75, 34.72.

Das Oxydationsprodukt ist eine β,β' -Dibenzoyl-diglycerinsäure (C). Sie gibt mit Naphthoresorcin-Schwefelsäure⁷⁾ die für Glycerinsäure charakteristische blaue Färbung.

Dibenzoyl-diglycerinsäure-anhydrid (D).

Die mit Tetrachlorkohlenstoff von der Benzoyl-glykolsäure befreite sirupöse Säure wird in nicht zu viel Essigsäure-anhydrid gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade 3 Stdn. erhitzt und dann unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird mit Äther verrieben, die dabei erhaltenen Krystalle werden abgetrennt und aus Benzol + Petroläther umgelöst. Man erhält dünne Nadeln vom Schmp. 131–132°. In Chloroform ist kein Drehwinkel ablesbar.

0.1448 g Subst.: 0.3306 g CO_2 , 0.0536 g H_2O .

$C_{20}H_{16}O_8$ (384.13). Ber. C 62.48, H 4.20. Gef. C 62.27, H 4.14.

1.6-Dibenzoyl-2.4-monoanhydro-mannit (Monoanhydrid II) und Derivate.

Die Benzol-Mutterlaugen, herrührend von der Darstellung des 1.6-Dibenzoyl-2.5-monoanhydro-mannits, werden unter vermindertem Druck eingedampft. Der dabei erhaltene Sirup wird mit trockenem Äther verrieben, wobei die Masse zum Teil krystallisiert. Die Krystalle werden abgetrennt; sie lassen sich dann aus gewöhnl. Alkohol umlösen. Nach 2 weiteren Krystalli-

⁷⁾ E. Eegriwe, Ztschr. analyt. Chem. **95**, 323 [1933].

sationen ist der Schmp. 141–142°, der Misch-Schmp. mit dem bei 137–138° schmelzenden 2.5-Monoanhydrid liegt bei 122°.

0.1057 g Stbst.: 0.2501 g CO₂, 0.0503 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₇ (372.16). Ber. C 64.49, H 5.42. Gef. C 64.53, H 5.33.

In Chloroform-Lösung ist kein Drehwinkel ablesbar; vom Monoanhydrid I unterscheidet es sich durch bessere Löslichkeit in Benzol und Chloroform, durch schlechtere in Alkohol. Einen deutlichen Unterschied zwischen den beiden Monoanhydriden zeigt die Polarisierung in Pyridin:

2.5-Anhydrid: $[\alpha]_D = (+0.05^\circ \times 10) : (2 \times 0.2698) = +0.93^\circ$.

2.4-Anhydrid: $[\alpha]_D = (-0.53^\circ \times 10) : (2 \times 0.2548) = -10.4^\circ$.

a) 1.6-Dibenzoyl-2.4-anhydro-3.5-benzal-mannit: 1 g des Anhydro-mannits II wird in 5 ccm Benzaldehyd aufgeschlämmt und nach Zusatz von 1 g wasser-freiem Chlorzink 2 Stdn. geschüttelt. Zur Aufarbeitung wird mit Wasser und Petroläther durchgearbeitet, der ausgeschiedene Sirup krystallisiert völlig. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man dünne Nadeln vom Schmp. 162°.

$[\alpha]_D = (+1.12^\circ \times 10) : (2 \times 0.1665) = +33.6^\circ$ (Chloroform).

0.1152 g Stbst.: 0.2970 g CO₂, 0.0535 g H₂O.

C₂₇H₂₄O₇ (460.19). Ber. C 70.41, H 5.26. Gef. C 70.31, H 5.20.

Mit Aceton und wasser-freiem Kupfersulfat findet keine Kondensation statt, das Anhydrid wird unverändert wieder erhalten.

b) 1.6-Dibenzoyl-2.4,3.5-dianhydro-mannit aus Monoanhydrid II: 0.9 g des Anhydrids werden in 30 ccm Acetylentetra-chlorid gelöst und nach Zugabe von 30 mg *p*-Toluol-sulfonsäure 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert; der Rückstand krystallisiert nach dem Erkalten durch. Aus Alkohol werden die charakteristischen Nadeln des Dibenzoyl-dianhydrids vom Schmp. und Misch-Schmp. 133° in einer Menge von 0.6 g erhalten.

c) Monoanhydrid II aus Dibenzoyl-dianhydrid: Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, gelingt der in der Überschrift genannte Übergang bei der Behandlung des Dibenzoyl-dianhydrids mit wäßrig-alkohol. Baryt wenigstens teilweise. Das Hauptprodukt ist anscheinend das bisher nicht krystallisierte freie Dianhydrid. Zur Lösung von 17 g Dibenzoyl-dianhydro-mannit in 600 ccm warmem Methanol wird eine solche von 15.15 g Ba(OH)₂ + 8 H₂O in 150 ccm Methanol gegeben. Das Gemisch bleibt über Nacht stehen, wobei keine Abscheidung von Bariumbenzoat eintritt. Die Lösung wird dann eingeeengt, zuerst auf dem Wasserbade, dann unter vermindertem Druck bei 40–50°. Dabei tritt Geruch nach Benzoesäure-methylester auf. Der Rückstand wird mit warmem Aceton gründlich extrahiert, die Lösung eingedampft, der Rückstand wieder in Aceton aufgenommen und die ganze Operation wiederholt. Nach dem dritten Eindampfen krystallisiert der zurückbleibende Sirup zum Teil. Aus ihm lassen sich mit heißem absol. Alkohol wenig Krystalle ausziehen, die nach 2 weiteren Krystallisationen aus absol. Alkohol bei 146° schmelzen.

$[\alpha]_D = (-0.56^\circ \times 10) : (2 \times 0.1159) = -24.2^\circ$ (Wasser).

0.1380 g Stbst.: 0.2208 g CO₂, 0.0901 g H₂O.

C₆H₁₂O₅ (164.10). Ber. C 43.88, H 7.37. Gef. C 43.64, H 7.30.

Durch 20-stdg. Stehenlassen des Monoanhydro-mannits mit mehr als 4 Mol. Benzoylchlorid in Pyridin-Lösung werden nur die beiden

primären Alkoholgruppen benzoyliert. Man erhält nach Versetzen mit Eiswasser sofort eine krystallinische Ausscheidung, die, aus wenig Alkohol umgelöst, Krystalle vom Schmp. 141° liefert. Der Misch-Schmp. mit dem 1.6-Dibenzoyl-2.4-monoanhydro-mannit zeigt keine Depression, in Chloroform ist kein Drehwinkel ablesbar.

d) 1.5.6-Tribenzoyl-2.4-anhydro-mannit: 8 g 1.5.6-Tribenzoyl-mannit werden in 40 ccm Acetylen-tetrachlorid gelöst und nach Zusatz von 50 mg *p*-Toluol-sulfonsäure 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Acetylen-tetrachlorid wird dann unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade abdestilliert und der sirupöse Rückstand in nicht zu viel Alkohol aufgenommen. Nach 4-tägigem Stehen krystallisiert aus der Lösung das Anhydrid, das abgesaugt und noch 2-mal aus Alkohol gelöst wird. Schmp. 128° .

$$[\alpha]_D = (-3.63^{\circ} \times 10) : (2 \times 0.2944) = -61.7^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

$$0.1248 \text{ g Subst.: } 0.3109 \text{ g CO}_2, 0.0560 \text{ g H}_2\text{O.}$$

$$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_8 \text{ (476.19). Ber. C 68.04, H 5.08. Gef. C 67.94, H 5.02.}$$

Die bei der oben beschriebenen Benzoylierung des Monoanhydrids II zum Dibenzoyl-monoanhydrid II zutage tretende Neigung zur partiellen Veresterung setzt sich auch bei der Weiterbenzoylierung des Dibenzoyl-monoanhydrids II fort. Läßt man eine Pyridin-Lösung des Anhydrids II mit etwas mehr als 2 Molen Benzoylchlorid während 16 Stdn. bei $15-20^{\circ}$ stehen, so wird nach dem Aufarbeiten durch Gießen in Eiswasser sofort ein krystallisiertes Material erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 128° zeigt; der Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen 1.5.6-Tribenzoyl-anhydro-mannit ist ohne Depression. Es liegt also ebenfalls das Tribenzoat vor; seine Entstehung aus dem bekannten 1.5.6-Tribenzoyl-mannit bestätigt nochmals die Konstitution des Monoanhydrids II.

312. Stefan Goldschmidt und Kurt Freudenberg: Über die Autoxydation von Linolensäure und deren Estern.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 3. August 1934.)

Über den Trocknungs-Vorgang von Leinöl sind recht verschiedenartige Theorien entwickelt worden, die aber teilweise nur mangelhaft gestützt sind¹⁾. Wenn auch heute kaum mehr ein Zweifel besteht, daß die Autoxydation, die Anlagerung von Sauerstoff, bei der Trocknung eine recht wesentliche Rolle spielt, so ist doch keineswegs sicher, ob dabei neben dem Verschwinden von Kohlenstoff-Doppelbindungen durch Anlagerung von Sauerstoff ein Verschwinden derselben durch Polymerisation der ungesättigten Moleküle wesentlich ist. Weiterhin ist nicht sicher geklärt, ob und wie sich die zunächst durch Anlagerung entstehenden Peroxyde weiter verändern.

Wir gingen bei Beginn unserer Versuche von der Überlegung aus, daß die bei der Trocknung sich abspielenden chemischen Vorgänge sich vielleicht

¹⁾ Eine Zusammenstellung der verschiedenen Theorien s. bei A. Eibuer, „Das Öltrocknen, ein kolloider Vorgang aus chemischen Ursachen“, Berlin 1930.