

369. Heinz Ohle: Notiz zur Darstellung des *d*-Glucosonsäure-methylesters.

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

(Eingegangen am 24. September 1937.)

Da die direkte Darstellung von *d*-Glucosonsäure-methylester aus diaceton-*d*-glucosonsaurem Kalium nach Ohle und Wolter¹⁾ nicht reproduzierbar ist²⁾, weil die Schwefelsäure-Konzentration irrtümlich zu niedrig angegeben worden war, möchte ich noch die Vorschrift nachtragen, die sich in der Folgezeit gut bewährt und Ausbeuten von über 80 % d. Th. geliefert hat.

Eine heiße Lösung von 33 g diaceton-glucosonsaurem Kalium in dem zehnfachen Raumteil Methanol wird mit der äquivalenten Menge (20 ccm) 5-*n*. Schwefelsäure versetzt und kurz aufgekocht, um das Kaliumsulfat, das fast quantitativ ausfällt, gut filtrierbar zu machen. Man kühlt ab, saugt das Kaliumsulfat scharf ab und kocht das Filtrat nach Zusatz von 10 ccm 12-*n*. Salzsäure 3 Stdn. Beim Abkühlen krystallisiert die Hauptmenge des Methylesters aus: 12.3 g vom Schmp. 174—175°. Die Mutterlaugen geben nach Eindampfen im Vak. und Aufnehmen des Rückstandes mit 50 ccm Methanol beim Aufbewahren noch 6 g Ester vom Schmp. 172—174°, zusammen fast 90 % d. Th.

Setzt man die Methanol-Menge herab, so sinkt die Ausbeute. Will man bei großen Ansätzen die Methanol-Verluste beim Eindampfen im Vak. vermeiden, so ist es zweckmäßig, die Hauptmenge der Salzsäure mit Bleioxyd zu neutralisieren. Man kann dann den größten Teil des Methanols bei gewöhnlichem Druck abdestillieren.

370. John Scott Walker Boyle, Alex. McKenzie und Walter Mitchell: Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Chlor-acetylchlorid und verwandte Verbindungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, Schottland, St. Andrews Universität.]

(Eingegangen am 8. September 1937.)

Vor einigen Jahren wurde gezeigt, daß die Reaktion zwischen Phenylmagnesiumbromid und Diphenyl-chlor-acetylchlorid anomal verläuft¹⁾. Es entstand Phenyl-desoxybenzoin und es lagen weder Anzeichen für die

¹⁾ B. **63**, 849 [1930].

²⁾ vergl. Maurer u. Schiedt, B. **67**, 1239 [1934], sowie Rodionow u. Bambas nach C. **1937** II, 83.

¹⁾ McKenzie u. Boyle, Journ. chem. Soc. London **119**, 1131 [1921]. In dieser Arbeit wurde Phenyl-desoxybenzoin vorläufig als Triphenyl-vinylalkohol bezeichnet, in Übereinstimmung mit der Auffassung verschiedener Autoren, besonders von Biltz. Nunmehr hat die Darstellung von Phenyl-diphenylen-vinylalkohol durch Meyer u. Gottlieb-Billroth gezeigt, daß die Einführung aromatischer Gruppen in Vinylalkohol zu viel beständigeren Verbindungen führt als Vinylalkohol selbst. Aber Phenyl-diphenylen-vinylalkohol verhält sich wie eine typische Enol-Verbindung, indem er in kaltem verd. Alkali löslich ist und Brom entfärbt; diese Eigenschaften zeigt der sog. Triphenyl-vinylalkohol nicht. Demnach und nach der Beobachtung anderer Autoren ist es jetzt sicher, daß Triphenyl-vinylalkohol nur vorübergehend existenzfähig ist.