

ein gelber voluminöser Niederschlag ab, der die ganze Flüssigkeit erfüllt. Unter dem Mikroskop sind deutlich die beiden verschiedenen, charakteristischen Krystall-Formen der Dinitro-phenylhydrazone von XIX und XX zu erkennen. Das Gemisch wird zuerst aus Eisessig umkrystallisiert. Den ausgefallenen Niederschlag, der hauptsächlich aus dem Dinitro-phenylhydrazon von XIX besteht, kocht man nochmals mit 50-proz. Essigsäure aus, vereinigt die beiden Filtrate, dampft sie im Vak. ein, extrahiert den Rückstand abermals mit heißer 50-proz. Essigsäure und wiederholt den Vorgang so oft, bis aus der heißen 50-proz. Essigsäure das reine 2.4-Dinitro-phenylhydrazon von XX in prismatischen Krystallen vom Schmp. 185° herauskommt. Mit dem aus Dibenzoyl-erythrit gewonnenen Präparat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Die Darstellung von XIX gelingt auch durch direkte Spaltung von X mit Bleitetraacetat. X verhält sich in dieser Hinsicht wie Tetraoxybutylchinoxalin, das nach Müller und Varga gleichfalls vorwiegend zwischen den C-Atomen 1' und 2' der Seitenkette angegriffen wird. Wir erzielen dabei bisher eine Ausbeute von 72% d. Th., doch läßt sie sich wahrscheinlich noch verbessern. Dadurch ist der Aldehyd XIX sehr leicht zugänglich geworden.

42. Heinz Ohle und Gabriel A. Melkonian: Die Benzoylierung des Erythrits und Darstellung von Derivaten des *O*-Benzoyl-glykolaldehyds.

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

(Eingegangen am 19. Dezember 1940.)

Die in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ beschriebene Konstitutions-Aufklärung des 1-Phenyl-3-[trioxy-propyl]-flavazols machte die Darstellung des *O*-Benzoyl-glykolaldehyds erforderlich, über den bisher in der Literatur nichts bekannt ist. Als einfachster Weg kam dafür — in Analogie zur Gewinnung des Dibenzoyl-glycerinaldehyds von Brigl und Grüner²⁾ — die Spaltung des 1.4-Dibenzoyl-erythrits mit Bleitetraacetat in Betracht. Auch die Benzoate des Erythrits sind noch unbekannt. Wir haben sie daher dargestellt und zwar aus dem *i*- bzw. *Meso*-Erythrit, von dem uns gerade eine größere Menge zur Verfügung stand.

Mit einem Überschuß von Benzoylchlorid erhält man beim Arbeiten in Pyridin ohne Schwierigkeit den gut krystallisierten Tetra-benzoyl-*i*-erythrit vom Schmp. 188—188.5°. Bei der partiellen Benzoylierung mit 2 Mol. Benzoylchlorid bilden sich mindestens 4 Verbindungen. Auch hier reagieren die primären Carbinol-Gruppen bevorzugt wie beim Mannit³⁾, so daß man den 1.4-Dibenzoyl-*i*-erythrit mit dem Schmp. 148° als Hauptprodukt gewinnt.

Daneben scheint in ganz untergeordneter Menge ein isomeres Dibenzoat vom Schmp. 142° zu entstehen, das sich vom 1.4-Dibenzoat nie ganz abtrennen läßt und ebensowenig durch fraktionierte Krystallisation als solches isolierbar ist. Dagegen fällt es nach der Oxydation des 1.4-Dibenzoats mit Bleitetraacetat sofort in reinem Zustand an. Es unterscheidet sich von

¹⁾ B. 74, 279 [1941].

²⁾ B. 66, 931 [1933].

³⁾ Vergl. Brigl u. Grüner, B. 65, 641 [1932].

diesem unverkennbar durch die Krystall-Form. Da es vom Bleitetraacetat nicht angegriffen worden ist, wird es sich wahrscheinlich um das 1.3-Dibenzoat handeln.

In erheblicherer Menge bildet sich das Tribenzoat vom Schmp. 108–108.5°, vermutlich das 1.2.4-Isomere, das sich auf Grund seiner bedeutend größeren Löslichkeit in Äthanol und Methanol gut vom 1.4-Dibenzoat abtrennen läßt. Außerdem unterscheidet es sich sehr deutlich durch die Krystallform von dem 1.4-Dibenzoat. Ferner wurde das Vorhandensein kleiner Mengen Tetrabenzoat festgestellt, das von allen Reaktionsprodukten am schwersten in Äthanol löslich ist. In der am leichtesten löslichen Fraktion scheint schließlich noch eine andere Verbindung vorhanden zu sein, die in kurzen Prismen krystallisiert, die wir aber wegen der geringen Menge nicht in reiner Form isoliert haben.

Die Spaltung des 1.4-Dibenzoats mit Bleitetraacetat ließ sich in Benzol ohne Schwierigkeit durchführen. Dagegen gelang es nicht, den Benzoyl-glykolaldehyd krystallisiert zu erhalten. Da wir an der Isolierung des freien Aldehyds kein besonderes Interesse hatten, haben wir für die Darstellung geeigneter Derivate den Sirup verwendet. Das Phenylhydrazon ist ein sehr empfindlicher Stoff, der sich schon bei unvorsichtigem Umkrystallisieren zersetzt. Es ist daher nicht verwunderlich, daß seine Isolierung bei der Spaltung des 1-Phenyl-3-[3'-benzoyl-*d*-erythro-trioxy-propyl]-flavazols nicht glückte. Dagegen ist das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon recht beständig und zur Identifizierung des Benzoyl-glykolaldehyds ausgezeichnet geeignet.

Beschreibung der Versuche.

Tetrabenzoyl-*i*-erythrit.

0.6 g feingepulverter *i*-Erythrit wurden in 30 ccm Pyridin suspendiert und mit 3.5 g (5 Mol.) Benzoylchlorid versetzt, wobei erhebliche Erwärmung eintrat. Am nächsten Tage wurde die Hauptmenge des Pyridins im Vak. abdestilliert, der dünne Sirup mit Eiswasser durchgeknetet und einige Stunden unter wiederholter Erneuerung des Wassers der Krystallisation überlassen. Ausb. 2.6 g = 98% d. Theorie. Das Benzoat ist sehr schwer löslich in Methanol, etwas leichter in Äthanol, wird dagegen leicht von Essigester oder Benzol aufgenommen. Größere Mengen kann man direkt aus Benzol umkrystallisieren. Kleine Mengen löst man zweckmäßig in wenig Benzol und scheidet die Verbindung durch langsamen Zusatz von Benzin oder Alkohol ab. Aus Benzol krystallisiert das Tetrabenzoat in feinen Nadeln vom Schmp. 188–188.5°.

4.866 mg Sbst.: 12.705 mg CO₂, 2.150 mg H₂O.

C₃₂H₂₆O₈ (538.2). Ber. C 71.35, H 4.87. Gef. C 71.23, H 4.94.

Partielle Benzoylierung des *i*-Erythrits.

Zu einer gut gekühlten Lösung von 6.1 g Erythrit in 120 ccm Pyridin tropft man langsam unter starkem Turbinieren im Laufe von 30 Min. 14 g Benzoylchlorid (2 Mol.). Am nächsten Morgen wird die Hauptmenge des Pyridins im Vak. abdestilliert, der verbliebene dünne Sirup in Eiswasser gegossen und unter häufigerer Erneuerung des Wassers gut durchgeknetet, bis die Masse durchkrystallisiert ist. Rohprodukt 15 bis 16 g. Das gut ge-

waschene und getrocknete Material kocht man mit etwa 300 ccm Alkohol kurz auf, wobei die Hauptmenge in Lösung geht, aber ein Rest von etwa 0.5 g Tetrabenzoat ungelöst bleiben soll. Die alkoholische Lösung läßt man in einem Becherglas offenstehen, damit der Alkohol allmählich verdunsten kann. Nach einem Tage haben sich 8 g derbe Prismen des 1.4-Dibenzoats abgeschieden, denen noch vereinzelte Nadeln des Tribenzoats beigemischt sind. Diese Fraktion gibt nach einmaligem Umkrystallisieren aus 60 ccm absol. Alkohol 6 g reines 1.4-Dibenzoat vom Schmp. 148°. Bei langsamem Abkühlen scheidet es sich in schön ausgebildeten hexagonalen Prismen ab.

4.856 mg Sbst.: 11.615 mg CO₂, 2.39 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₆ (330.1). Ber. C 65.42, H 5.50. Gef. C 65.26, H 5.51.

Aus den Mutterlaugen der 1. Fraktion scheiden sich nach weiteren 24 Stdn. 1.8 g Nadeln ab, die hauptsächlich aus dem Tribenzoat bestehen. Reste des Dibenzoats entfernt man durch Umkrystallisieren aus einer unzureichenden Menge Methanol, wobei diese ungelöst bleiben. Bei langsamem Abkühlen bilden sich lange Nadeln vom Schmp. 108—108.5°.

5.291 mg Sbst.: 13.400 mg CO₂, 2.460 mg H₂O.

C₂₅H₂₂O₇ (434.2). Ber. C 69.10, H 5.11. Gef. C 69.20, H 5.21.

Die Mutterlaugen der 2. Fraktion scheiden nach weiteren 24 Stdn. 1.2 g eines Gemisches langer feiner und kurzer derber Nadeln ab, aus dem sich noch etwas Tribenzoat isolieren läßt. Die derben Nadeln verwandeln sich beim Umkrystallisieren aus Methanol in kurze Prismen.

Spaltung des 1.4-Dibenzoats mit Bleitetraacetat.

Eine Lösung von 6 g 1.4-Dibenzoat in 300 ccm Benzol wurde mit der äquivalenten Menge Bleitetraacetat 1½ Stdn. gekocht. Nach Abfiltrieren des Bleidiacetats, Ausschütteln der Essigsäure mit Bicarbonat-Lösung und Abdampfen des Benzols im Vak. blieb ein fast farbloser Sirup zurück, der allen Krystallisationsversuchen trotzte. Er war in Wasser fast unlöslich, zeigte aber die typischen Aldehyd-Reaktionen: Reduktion Tollenscher Silber-Lösung, und kalter Fehlingscher Lösung sowie Rötung Fuchsin-schwefliger Säure.

Aus der eingeeengten Benzol-Lösung fiel über Nacht eine geringe Menge des isomeren Dibenzoats, dessen Schmp. 142° sich auch durch Umlösen aus Alkohol nicht mehr erhöhen ließ. Es reduzierte Fehlingsche Lösung auch beim Kochen nicht.

4.512 mg Sbst.: 10.805 mg CO₂, 2.250 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₆ (330.1). Ber. C 65.42, H 5.50. Gef. C 65.33, H 5.58.

Phenylhydrazon des O-Benzoyl-glykolaldehyds.

0.3 g des Sirups wurden mit einer Lösung von 0.2 g Phenylhydrazin in 8 ccm Alkohol vermischt. Nach etwa ½ Stde. versetzten wir die Lösung tropfenweise mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Anreiben krystallisierten 0.35 g gelbliche Blättchen. Unlöslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Essigester und Benzol. Beim Umkrystallisieren war jegliche Erwärmung zu vermeiden. Zur Reinigung löste man in möglichst wenig kaltem absol. Alkohol und fällte durch vorsichtigen Zusatz von 50-proz. Alkohol.

Die reine Verbindung ist farblos. Schmp. 80—81°. Sie verfärbt sich schon beim Aufbewahren an der Luft.

5.186 mg Stbst.: 13.445 mg CO₂, 2.590 mg H₂O.
C₁₅H₁₄O₂N₂ (254.1). Ber. C 70.83, H 5.55, N 11.02. Gef. C 70.95, H 5.61, N 10.89.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon des *O*-Benzoyl-glykolaldehyds.

0.3 g Aldehyd wurden mit 0.4 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 30 ccm Alkohol und 3 ccm Eisessig vermischt. Nach einiger Zeit begann die Krystallisation des gelben Hydrazons, während die roten Nadeln des Hydrazins allmählich verschwanden. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde nach etwa 30 Min. kurz aufgeköcht. Rohprodukt 0.55 g. Die Substanz ist schwer löslich in Alkoholen und 50-prcz. Essigsäure, leicht in heißem Eisessig. Zur Reinigung kocht man mit 50-prcz. Essigsäure und gibt in kleinen Portionen Eisessig bis zur Lösung der Substanz hinzu. Beim Abkühlen fallen dunkelgelbe prismatische Krystalle, die bei 185° ohne Zersetzung zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen.

5.074 mg Stbst.: 9.755 mg CO₂, 1.630 mg H₂O. — 2.043 mg Stbst.: 0.285 ccm N (22.5°, 761 mm).

C₁₈H₁₂O₆N₄ (344.1). Ber. C 52.31, H 3.51, N 16.28. Gef. C 52.46, H 3.60, N 16.12.

43. Matti Herman Palomaa: Studien über ätherartige Verbindungen, XXIV. Mitteil.*): Synthese und Reaktionsgeschwindigkeit höherer Äthersäuren. (Mitbearbeitet von Saara Lehtimäki und Aili Valkola.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]
(Eingegangen am 30. Dezember 1940.)

Von den Äthersäuren mit normaler Atomkette und endständiger Methoxygruppe, CH₃·C·[CH₂]_n·CO₂·H, wurden früher die niederen Homologen mit n=1 bis n=4 untersucht¹⁾. Dabei wurde die Ausnahmestellung der β-Verbindungen mit n=2 oder mit dem gegenseitigen Abstand 1—5 der Sauerstoffatome in der Kette wiederum bestätigt, und zwar sowohl in bezug auf die Geschwindigkeit der Veresterung k_e als auch auf die der sauren Verseifung der Methylester k_v, welche beide Größen für diese Stellung ein ausgeprägtes relatives Minimum aufweisen. Die Temperaturkoeffizienten sind für die Veresterung und Esterverseifung in saurer Lösung gewöhnlich ~2.5. Dementsprechend weichen die Aktivierungswärmen nur wenig voneinander ab. Die Differenzen kommen den Fehlergrenzen nahe. Nach den bisherigen Ergebnissen ist das Vorkommen der Minima unabhängig von den Lösungsmitteln, was dafür spricht, daß die Minima von innermolekularen Faktoren bedingt sind. Von diesem Gesichtspunkt aus war die Frage von Interesse, ob der Sauerstoff in höheren Stellungen der Atomkette weitere relative Minima der Reaktivität hervorruft.

* XXIII. Mitteil.: Palomaa, Salmi u. Korte, B. 72, 790 [1939].

¹⁾ B. 71, 480 [1938]; daselbst Schrifttum.