

[β -Chlor-äthyl]-*p*-tolyl-äther: 65.5 g [β -Chlor-äthyl]-*p*-toluolsulfonat und eine Lösung von 30.5 g *p*-Kresol und 11.3 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser wurden unter Rühren $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf 100–110° erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und aufgearbeitet. Sdp.₁₁ 114–116°; Schmp. 43.5°; Ausb. 37.4 g (79% d.Th.).

$C_9H_{11}OCl$ (170.6) Ber. C 63.34 H 6.50 Cl 20.79 Gef. C 63.18 H 6.54 Cl 20.66

Beide Aryl-[β -chlor-äthyl]-äther zeigten eine flache Dampfdruckkurve und beträchtliche Schmelz- bzw. Erstarrungswärmen.

[β -Oxy-äthyl]-*n*-butyl-äther: Aus Natriumbutylat und Äthylenchlorhydrin¹⁾; Sdp.₇₄₀ 169–170°; Ausb. 31.5% d.Theorie.

[β -Chlor-äthyl]-*n*-butyl-äther: 148 g [β -Oxy-äthyl]-*n*-butyl-äther in 300 ccm Chloroform wurden wie beim *p*-Tolyl-sulfid mit 165 ccm Thionylchlorid umgesetzt und das Rohprodukt zwischen 139 und 152° abgenommen. Der Sdp.₇₄₀ 148–151.5° und die Refraktion n_D^{20} 1.4258 der bei der Redestillation erhaltenen Hauptfraktion unterschieden sich wesentlich von den Literaturangaben⁶⁾ (vergl. im allg. Teil, S. 202). Eine Chlorbestimmung ergab einen zu niedrigen Wert.

$C_8H_{13}OCl$ (136.6) Ber. Cl 25.95 Gef. Cl 23.09

Zur vollständigen Chlorierung wurde das Produkt zu der mit Chloroform überschichteten, der fehlenden Menge Chlor doppelt äquival. Menge Phosphorpentachlorid tropfenweise zugegeben und das Gemisch 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach weiterer üblicher Aufarbeitung wurde reiner [β -Chlor-äthyl]-*n*-butyl-äther vom Sdp.₇₄₅ 150 bis 152.5° und n_D^{20} 1.4244 erhalten.

$C_8H_{13}OCl$ (136.6) Ber. Cl 25.95 Gef. Cl 26.13

32. Sigurd Olsen: Über die erschöpfende Oxymethylierung des Acetons. Synthese der Anhydro-ennea-heptose

[Universitetets Kjemiske Institutt, Blindern-Oslo, Norwegen]

(Eingegangen am 29. November 1954)

Am Beispiel des Acetons wird gezeigt, daß sich Ketone an den der Carbonylgruppe benachbarten Methin-, Methylen- oder Methylgruppen erschöpfend oxymethylieren lassen zu 3,5-substituierten Tetrahydro- γ -pyronen, die vorher nicht oder nur schwer zugänglich waren. Aus Aceton entsteht in glatter Reaktion ein zuckerartiger Vertreter dieser Klasse – die Anhydro-ennea-heptose.

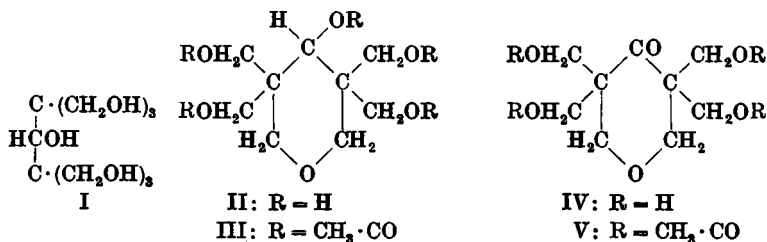
Die Kondensation des Acetons mit überschüssigem Formaldehyd in Gegenwart von Calciumhydroxyd wurde erstmalig von B. Tollens und Mitarbb.¹⁾ durchgeführt, denen es in langwieriger Arbeit gelang, aus dem Reaktionsgemisch eine Substanz $C_9H_{18}O_6$ vom Schmp. 156° zu isolieren, die durch Wasserabspaltung aus dem Ennea-heptit (I) entstanden ist, die sie daher als „Anhydro-ennea-heptit“ bezeichneten, und der nach C. Mannich und W. Brose²⁾, die den Tollensschen Versuch reproduzierten, zweifellos die Konstitution eines 4-Oxy-3,3,5,5-tetrakis-oxymethyl-tetrahydropyrans (II) zukommt.

¹⁾ L. H. Cretcher u. W. H. Pittenger, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1503 [1924].

¹⁾ B. Tollens u. P. Wigand, Liebigs Ann. Chem. **265**, 340 [1891]; M. Apel u. B. Tollens, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1089 [1894]; Liebigs Ann. Chem. **289**, 46 [1896].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3155 [1922].

In der Folgezeit hat man das Aceton mehrfach mittels verschiedener alkalischer Kondensationsmittel partiell zu Verbindungen vom Typus des β -Acetyl-äthanol, meistens unter den Bedingungen einer Polykondensation, oxymethyliert, doch sind diese Versuche wie auch die von J. R. Roach, H. Wittcoff und S. E. Miller³⁾ beschriebene alkalische „Per“-Oxymethylierung mit gekoppelter Allylierung nur von peripherem Interesse. Sie zeigen nämlich, daß eine partielle Oxymethylierung in alkalischem Milieu – also grundsätzlich unter den Tollensschen Reaktionsbedingungen – ohne gleichzeitige Reduktion der Carbonylgruppe möglich ist, wenn auch Anzeichen dafür vorhanden sind, daß diese simultan als Nebenreaktion dennoch erfolgt³⁾. Eine solche Simultan-Reduktion kann



sich bei der erschöpfenden Oxymethylierung theoretisch schon gegen das Ausgangsmaterial selbst und natürlich gegen alle bis zum „Per“-Oxymethylierungsprodukt durchlaufenen Reaktions-Zwischenstufen richten und diese – nach erfolgter Umwandlung in Alkohole – dem weiteren aufbauenden Angriff des Formaldehyds entziehen. Der Aufbau zum „Per“-Oxymethylierungsprodukt würde dann nur den Molekülen vorbehalten bleiben, die auf dem immerhin langen Wege der hydrierenden Nebenreaktion entgehen. Unter diesen Umständen entsteht bei der Tollensschen Reaktion ein sehr komplexes Gemisch verschiedener Substanzen, wodurch einerseits die Bildung der von Tollens und anderen Autoren verschiedentlich erwähnten „kristallisationsträgen“ Sirupe, andererseits die relativ geringen Ausbeuten an reduziertem „Per“-Oxymethylierungsprodukt und dessen schwere Isolierbarkeit eine befriedigende Erklärung fänden. Wahrscheinlich liegt hier der Grund, weshalb sich die Tollenssche Reaktion als präparative Methode nicht hat durchsetzen können.

Der wesentlichste Nachteil der Tollensschen Reaktion liegt jedoch in der schwer zu steuernden Reduktion in ihrer letzten Phase, durch den die Carbonylgruppe des „Per“-Oxymethylierungsproduktes durch das überschüssige Reagens zur Carbinolgruppe reduziert wird, wodurch die wertvolle Gruppierung des β -Ketonalkohols von Zuckercharakter durch die weniger wertvolle des entsprechenden mehrwertigen Alkohols ersetzt wird. Es gelang zwar bei der alkalischen Kondensation in einigen Fällen, durch Anwendung stöchiometrischer Mengen Formaldehyd das „Per“-Oxymethylierungsprodukt vor der Reduktion abzufangen⁴⁾; das Gelingen kann aber wegen der ange deuteten Verhältnisse und auf Grund anderer Faktoren, auf die wir in Kürze zurückkommen werden, kein vollständiges sein.

Die offenbaren Mängel der Tollensschen Reaktion geraten nun in Fortfall, wenn man statt in alkalischer Lösung die Kondensation in Eisessig-Schwefelsäure vornimmt⁵⁾. Wir haben an mehreren Beispielen (Propionaldehyd, Cyclohexanon, Brenztraubensäure, Lävulinsäure) zeigen können, daß sich

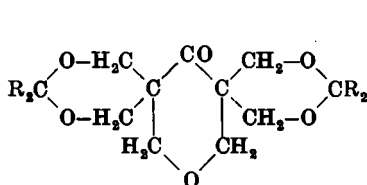
³⁾ J. Amer. chem. Soc. 69, 2651 [1947].

⁴⁾ C. Mannich u. W. Brose, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 837 [1923], und andere.

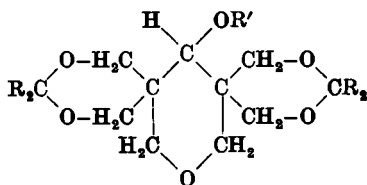
⁵⁾ Man kann hierbei nicht schlechthin von einer „säurekatalysierten“ Reaktion reden, da sie mit wäßr. Schwefelsäure – ohne Zusatz von Eisessig – nicht gelingt. Die Essigsäure scheint daher in entscheidender, wenn auch vorläufig noch etwas undurchsichtiger Weise am Methylolaufbau teilzunehmen.

Carbonylverbindungen ganz allgemein unter diesen Bedingungen oxymethylieren lassen und daß bei Ketonen – auch bei Anwendung eines großen Überschusses an Formaldehyd – dabei keine Reduktion der Carbonylgruppe erfolgt⁵⁾. Unter diesen neuen Gesichtspunkten haben wir in unsere Untersuchungen das Aceton einbezogen, das einen unmittelbaren Vergleich zwischen den Tollensschen und unseren Versuchsbedingungen gestattete. Vor allem aber erschien uns die Synthese des bisher nicht zugänglichen „Zuckers“ IV reizvoll. Nachdem M. Apel und B. Tollens den zugrunde liegenden 5-wertigen Alkohol (II) als Anhydro-ennea-heptit bezeichnen und dieser Name in die Literatur eingegangen ist, wollen wir die von uns dargestellte Verbindung IV konsequent „Anhydro-ennea-heptose“ nennen. Sie ist der Prototyp einer Verbindungsklasse, die zwar in den funktionellen Gruppen mit den echten Zuckern übereinstimmt, sich jedoch in strukturell-konfigurativer Beziehung deutlich von diesen unterscheidet und daher als „zuckerähnlich“ angesprochen werden muß.

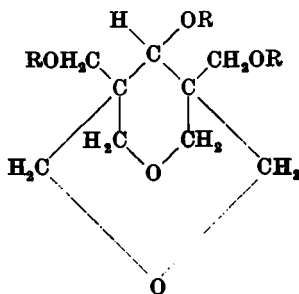
Bei der Umsetzung von Aceton mit Paraformaldehyd im Mol.-Verhältnis 1:10 in Eisessig-Schwefelsäure in der Wärme und nachfolgender saurer Verseifung des Acetatgemisches in Gegenwart überschüssigen Formalins gelang



VI: R = H
VII: R = CH₃



VIII: R = H, R' = H
IX: R = CH₃, R' = H
X: R = H, R' = CH₃·CO



XI: R = H
XII: R = CH₃·CO

es, in guter Ausbeute eine Verbindung C₁₁H₁₈O₆ vom Schmp. 152° und der Verseifungszahl 0 direkt aus dem Reaktionsgemisch abzuscheiden. Die Substanz reagiert nicht mit salzsaurem 2,4-Dinitro-phenylhydrazin, spaltet jedoch beim Erwärmen mit diesem Reagens und überschüss. Salzsäure Formaldehyd

⁵⁾ S. Olsen, Acta chem. scand. 7, 1364 [1953]; S. Olsen u. G. Havre, ebenda 8, 47 [1954]; S. Olsen, ebenda 9 [1955], im Druck.

ab. Durch die folgenden Umsetzungen gab sie sich als der Bismethylenäther der Anhydro-enea-heptose (VI) (kurz „Keto-bismethylenäther“) zu erkennen. Durch „Destillation“^{5a)} des „Keto-bismethylenäthers“ mit Eisessig-Schwefelsäure entsteht in glatter Reaktion das Anhydro-enea-heptose-tetraacetat (V), $C_{17}H_{24}O_{10}$, vom Schmp. 101° , das beim Umestern mit methanol. Salzsäure quantitativ in die Anhydro-enea-heptose (IV) vom Schmp. 127° übergeht. Sie schmeckt süß und reagiert – wie vom analogen 4-Oxo-2.2.6.6-tetrakis-oxymethyl-cyclohexan her bekannt – nicht mit Carbonylreagenzien, wohl aber wird Tollenssche Lösung reduziert. – Zum Konstitutionsbeweis wurde eine Lösung von Anhydro-enea-heptose in überschüssigem Formalin in Gegenwart von Natronlauge 30 Stdn. sich selbst überlassen und der gebildete Anhydro-enea-heptit nach dem Ansäuern durch überschüssige Formalinlösung als Bismethylenäther (VIII), $C_{11}H_{18}O_6$, (kurz „Oxy-bismethylenäther“) vom Schmp. 222° abgeschieden.

M. Apel und O. Witt⁶⁾ haben beim Behandeln des Anhydro-enea-heptites mit Formalin-Salzsäure merkwürdigerweise zwei Formen des „Oxy-bismethylenäthers“ mit den Schmp. 165° und 207° erhalten, die bei der Umsetzung mit Acetanhydrid und Natriumacetat beide in das gleiche Monoacetat (X), für das sie einen Schmp. 107° angeben, übergehen sollen. Da der „Oxy-bismethylenäther“ weder ein Asymmetriezentrum noch sonst Voraussetzungen zu anderen räumlichen Isomeriemöglichkeiten hat, erscheint uns die Existenz zweier Formen zweifelhaft. Wir werden auf diesen Punkt noch am Schluß zurückkommen. Wir haben jedenfalls bei unseren Versuchen nie eine „niedriger-schmelzende“ Form in die Hand bekommen. Immerhin könnte die „hochschmelzende“ Form von Apel und Witt unserem „Oxy-bismethylenäther“ entsprechen, der erst nach wiederholtem Umkristallisieren den angegebenen höheren Schmp. 222° aufweist.

Zu dem gleichen „Oxy-bismethylenäther“ vom Schmp. 222° gelangten wir bei der Reduktion des „Keto-bismethylenäthers“ mit Natrium und Alkohol und mit Formalin-Alkali. Bei der Reduktion mit Formalin-Alkali ist es erforderlich, in der Siedehitze zu arbeiten, wobei zwar die Umsetzung äußerst heftig, dafür aber innerhalb weniger Minuten quantitativ verläuft. Nach Angaben der Literatur⁷⁾ entwickelt sich beim Zufügen heißer Alkalilauge zu erhitzter Formalinlösung anfänglich Wasserstoff. Offenbar ist diese Wasserstoffentwicklung die Ursache der äußerst raschen Reduktion der Carbonylverbindung und nicht oder nur im untergeordneten Maße die gekreuzte Cannizzaro-Reaktion. – Als wir unseren „Oxy-bismethylenäther“ nach dem Vorgange von Apel und Witt mit Acetanhydrid und Natriumacetat behandelten, erhielten wir ein Monoacetat der richtigen Bruttoformel $C_{13}H_{20}O_7$, jedoch mit dem abweichenden Schmp. 174° . Da somit weder der „Oxy-bismethylenäther“ (VIII) noch dessen Monoacetat (X) für einen bündigen Konstitutionsbeweis in Betracht kamen, haben wir versucht, den „Oxy-bismethylenäther“ durch die bewährte „Destillation“ mit Eisessig-Schwefelsäure in das von Apel und Tollens beschriebene Pentaacetat (III), $C_{19}H_{28}O_{11}$, vom Schmp. 84° überzuführen. An dessen Stelle erhielten wir jedoch ein schön kristallisierendes „Acetat“ vom Schmp. 106° und daraus durch Umesterung mit 2-proz. methanol. Salzsäure einen „Alkohol“ vom Schmp. 172° , während Apel und Tol-

^{5a)} Siehe Versuchsteil. ⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **290**, 153 [1896].

⁷⁾ E. Müller, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **27**, 561 [1921].

lens für den Anhydro-ennea-heptit den Schmp. 156° angeben. Diese Abweichungen konnten wir uns nur so erklären, daß bei der Eisessig-Schwefelsäure-Spaltung des „Oxy-bismethylenäthers“ durch innere Kondensation ein neuer Ringschluß erfolgt unter Entstehung des Triacetates XII, das wir als „Bisanhydro-ennea-heptit-triacetat“ bezeichnen wollen, und das bei der Umesterung den neu geschlossenen zweiten Tetrahydro- γ -pyron-Ring nicht preisgibt und so den „Bisanhydro-ennea-heptit“ (XI) liefert. Die Analysen bestätigten die Richtigkeit dieser Vermutungen. Nach der „Destillation“ des „Oxy-bismethylenäthers“ (VIII) mit verd. Salzsäure und sinngemäßer Aufarbeitung erhielten wir beim Behandeln des noch schwach sauren Eindampfrückstandes mit Aceton den Bis-isopropylidenäther des Anhydro-ennea-heptites (IX), der in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Mannich und Brose⁴⁾ bei 231° schmolz und der sich durch verd. Salzsäure wieder in Aceton und den Pentit zerlegen ließ. Wie der Versuch 8b) (siehe Versuchsteil) zeigt, scheint bei der Umesterung des Bisanhydro-ennea-heptit-triacetates (XII) neben dem Triol XI auch etwas Anhydro-ennea-heptit (II) zu entstehen, der aus der Mutterlauge als Bis-isopropylidenäther (IX) isoliert werden konnte. Im allgemeinen sind jedoch bei der Darstellung des Anhydro-ennea-heptites anhydrierende Bedingungen (starke Mineralsäuren) zu vermeiden. Diese Erkenntnis haben wir uns zunutze gemacht bei der direkten Reduktion der Anhydro-ennea-heptose mit Formalin-Bariumhydroxyd und der Isolierung des freien Anhydro-ennea-heptites, der jedoch trotz aller Vorsicht noch etwas durch die schwer zu beseitigende Bisanhydroverbindung XI verunreinigt zu sein schien und daher den von Apel und Tollens angegebenen Schmp. 156° nicht ganz erreichte.

Aus diesen Ergebnissen scheinen sich auch die vorhin erwähnten Abweichungen zwischen den Angaben von Apel und Witt und unseren eigenen Resultaten bezüglich des „Oxy-bismethylenäthers“ und dessen Monoacetat zu erklären. Apel und Witt stellten den „Oxy-bismethylenäther“ durch Kondensation des Anhydro-ennea-heptites mit Formalin-Salzsäure dar. Bei dessen Säureempfindlichkeit wird sich unter den vorhandenen Bedingungen neben dem „Oxy-bismethylenäther“ (VIII) vom Schmp. 222° (Apel und Witt gaben für die „hochschmelzende“ Form Schmp. 206° an) der Bisanhydro-ennea-heptit (XI) vom Schmp. 172° (Apel und Witt gaben für die „niedrigschmelzende“ Form Schmp. 165° an) gebildet haben, der in seiner Elementarzusammensetzung nur unwesentlich von jenem abweicht. Beim Kochen dieser Verbindungen hätten Apel und Witt dann das gleiche Acetat erhalten, jedoch nicht – wie sie meinen – das Monoacetat des „Oxy-bismethylenäthers“ (X), sondern das Bisanhydro-ennea-heptit-triacetat (XII), das tatsächlich im Schmelzpunkt mit dem von Apel und Witt für das Monoacetat angegebenen (107°) fast genau und in der Elementarzusammensetzung ziemlich gut übereinstimmt.

Als Vorzüge der Kondensation in Eisessig-Schwefelsäure gegenüber der alkalischen sind zu nennen: 1. Die kurze Reaktionszeit, 2. keine unerwünschten Nebenreaktionen, 3. die mühelose Isolierbarkeit des nicht reduzierten „Per“-Oxymethylierungsproduktes und 4. dessen leichte, in getrennter Reaktion erfolgende Reduktion zum entsprechenden Alkohol.

Über die Umsetzung von Diketonen und weiteren Keton-Derivaten werden wir demnächst berichten.

Den Herren Gustav Havre und Carl Schönheyder danke ich für geschickte Mit-
hilfe bei der Durchführung der Versuche. Dem Alf Bjercke-Legat sind wir für finan-
zielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

1. Erschöpfende Oxymethylierung des Acetons in Eisessig-Schwefelsäure: Eine Mischung aus 600 g Paraformaldehyd, 400 ccm Eisessig, 80 ccm konz. Schwefelsäure und 140 ccm reinem Aceton wurde vorsichtig bis zur einsetzenden Reaktion erwärmt und nach deren Abklingen 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die dunkelrote Flüssigkeit wurde dann mit 800 ccm 20-proz. Formalinlösung versetzt und zwecks Verseifung von Acetaten 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisierten farblose Nadeln, die abgesaugt und aus 50-proz. Alkohol umkristallisiert wurden. Ausb. 235 g; Schmp. 152°; V.Z. 0 (ber. 0). Die Substanz reagiert nicht mit salzsaurem 2,4-Dinitro-phenylhydrazin, spaltet aber beim Erhitzen mit diesem Reagens und überschüss. Salzsäure Formaldehyd ab, der als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nachgewiesen wurde.

Bismethylenäther der Anhydro-ennea-heptose (VI) („Keto-bismethylenäther“)

$C_{11}H_{16}O_6$ (244.2) Ber. C 54.09 H 6.60 Gef. C 54.11 H 6.60

2. Tetraacetat der Anhydro-ennea-heptose (V): 30 g des „Keto-bismethylenäthers“ destillierte man mit 200 ccm Eisessig und 5 ccm konz. Schwefelsäure unter Zutropfen von Eisessig, wobei man das Flüssigkeitsvolumen im Kolben konstant hielt. Nachdem 500 ccm Destillat übergegangen waren, ließ sich im Destillat mit salzsaurem 2,4-Dinitro-phenylhydrazin kein Formaldehyd mehr nachweisen. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Man erhielt 32 g einer etwas bräunlichen Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester völlig farblos war und bei 101° schmolz.

$C_{17}H_{24}O_{10}$ (388.4) Ber. C 52.57 H 6.23 Gef. C 52.46 H 6.24

3. Anhydro-ennea-heptose(IV) (4-Oxo-3.3.5.5-tetrakis-oxymethyl-tetrahydropyran): 25 g des vorstehend beschriebenen Tetraacetates gaben nach dem Umestern mit methanol. Salzsäure und Umlösen aus Essigester 12 g einer völlig farblosen Substanz von süßem Geschmack, die Tollenssche Lösung reduziert, bei 127° schmilzt und mit Carbonylreagenzien nicht reagiert.

$C_9H_{16}O_6$ (220.1) Ber. C 49.11 H 7.33 Gef. C 49.23 H 7.28

Bis-isopropylidenäther (VII): Beim Behandeln der Anhydro-ennea-heptose mit Aceton in Gegenwart einer geringen Menge konz. Salzsäure erhielt man farblose Blättchen vom Schmp. 190° (aus Acetanhydrid).

$C_{15}H_{24}O_6$ (300.3) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 59.89 H 8.06

4. Bismethylenäther des Anhydro-ennea-heptites (VIII) („Oxy-bismethylenäther“).

a) Durch Reduktion des „Keto-bismethylenäthers“ mit Formalin-Kalilauge: 30 g des „Keto-bismethylenäthers“ (VI) wurden in einem 2-l-Erlenmeyerkolben in 375 ccm Formalinlösung (40%) unter Erwärmen gelöst. Zu der auf ca. 70° erhitzten Lösung fügte man eine auf der gleichen Temperatur befindliche Lösung von 300 g Kaliumhydroxyd in 400 ccm Wasser innerhalb weniger Minuten hinzu, wobei unter heftiger Reaktion die Flüssigkeit ins Sieden geriet und sich am Schluß eine farblose Substanz ausschied, die durch Zusatz von 150 ccm Wasser und Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurde. Die Lösung wurde nun 10 Min. zum Sieden erhitzt, wobei sie eine gelbe Farbe annahm. Die gelbe Flüssigkeit, die noch lackmusalkalisch reagierte, wurde siedend durch einen Heißwasser-Trichter filtriert. Nach dem Erkalten wurden 23 g glitzernder Kristalle abgesaugt, und die Mutterlange wurde eingedampft, wobei weitere 3 g der gleichen Substanz vom Schmp. 215–217° anfielen. Durch Umkristallisieren aus 50-proz. Alkohol erhielt man farblose Blättchen vom Schmp. 222°.

$C_{11}H_{18}O_6$ (246.3) Ber. C 53.65 H 7.37 Gef. C 53.69 H 7.29

b) Durch Reduktion des „Keto-bismethylenäthers“ mit Natrium und Alkohol: Bei der Reduktion von 10 g des „Keto-bismethylenäthers“ (VI) mit 23 g Natrium und 400 ccm Alkohol entstand eine braune Flüssigkeit, die nach dem Ansäuern mit Salzsäure (lackmussauer) zur Trockne eingedampft wurde. Bei der Extraktion mit absol. Äther im Soxhletapparat erhielt man 5 g Rohprodukt, das ohne nennenswerte Verluste aus verd. Alkohol umgelöst wurde und dann in Blättchen vom Schmp. 222° kristallisierte. Die Mischprobe mit der unter a) beschriebenen Substanz zeigt keine Schmp.-Erniedrigung.

c) Durch Reduktion der Anhydro-enea-heptose mit Formalin-Natronlauge und anschließende Methylenäther-Bildung: Man löste 3.8 g Anhydro-enea-heptose in 10 ccm Wasser, fügte 45 ccm Formalinlösung (40-proz.) und 10 ccm 30-proz. Natronlauge hinzu, wobei eine schwache Wärmeentwicklung erfolgte, und überließ die Flüssigkeit 30 Stdn. sich selbst. Zwecks Abscheidung des bei der Reduktion entstandenen Anhydro-enea-heptites als Bismethylenäther wurden erneut 25 ccm Formalinlösung und dann konz. Salzsäure bis zur stark kongosauren Reaktion hinzugefügt. Nach 1stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade und dem Abstumpfen der überschüss. Mineralsäure mit Natronlauge dampfte man die lackmussaure Flüssigkeit zur Trockne ein und erhielt bei der Extraktion im Soxhlet mit absol. Äther 1.5 g des „Oxy-bismethylenäthers“ vom richtigen Schmp. und unverändertem Misch-Schmp. mit der analysierten Substanz.

5. Bismethylenäther des Anhydro-enea-heptit-monoacetates (X): 0.5 g des vorstehend beschriebenen „Oxy-bismethylenäthers“ kochte man $\frac{1}{2}$ Stde. mit 10 ccm Acetanhydrid und 0.5 g Natriumacetat. Nach der Zersetzung des überschüss. Anhydrids mit Wasser schieden sich derbe Kristalle (0.3 g) einer farblosen Substanz ab, die nach dem Umlösen aus verd. Essigsäure bei 174° schmolzen.

$C_{13}H_{20}O_7$ (288.3) Ber. C 54.16 H 6.99 Gef. C 54.25 H 6.89

6. Bis-anhydro-enea-heptit-triacetat (XII): 13 g „Oxy-bismethylenäther“ (VIII) wurden mit 150 ccm Eisessig und 2 ccm konz. Schwefelsäure an der Brücke unter Zutropfen von Eisessig destilliert, bis im Destillat mit salzsaurem 2,4-Dinitro-phenylhydrazin kein Formaldehyd mehr nachweisbar war. Der hellbraune Kolbeninhalt wurde mit 15 g wasserfreiem Natriumacetat und 100 ccm Acetanhydrid versetzt und destilliert, bis die Siedetemperatur des Acetanhydrids nahezu erreicht war. Nach Zersetzung des überschüss. Acetanhydrids durch Wasser schüttelte man wiederholt mit Äther aus und trocknete die gesammelten Auszüge über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers und der Essigsäure fügte man Essigester und dann Ligroin hinzu, wobei sich 9 g farblose Kristalle abschieden, die aus Essigester-Ligroin umkristallisiert wurden; Schmp. 106°.

$C_{15}H_{22}O_8$ (330.3) Ber. C 54.54 H 6.71 Gef. C 54.61 H 6.83

7. Bis-anhydro-enea-heptit (XI): Beim Erhitzen von 5 g des Triacetates XII mit 50 ccm 2-proz. methanol. Salzsäure und Eindampfen auf dem Wasserbade gewann man 3 g farbloser Kristalle vom Schmp. 172° (aus Alkohol).

$C_9H_{16}O_5$ (204.2) Ber. C 52.93 H 7.90 Gef. C 52.76 H 7.88

8. Bis-isopropylidenäther des Anhydro-enea-heptites (IX)

a) Aus dem „Oxy-bismethylenäther“ durch Spaltung mit Salzsäure: 3 g „Oxy-bismethylenäther“ (VIII) wurden mit 50 ccm etwa 10-proz. Salzsäure unter Zutropfen von Salzsäure der gleichen Konzentration, zuletzt unter Zutropfen von Wasser, destilliert, bis nach 6 Stdn. im Destillat mit salzsaurem 2,4-Dinitro-phenylhydrazin kein Formaldehyd mehr nachweisbar war. Die gelbe Lösung reagierte noch kongosauer. Sie wurde mit Natronlauge alkalisch, dann mit 2n HCl eben lackmussauer gemacht und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Den Salzlückstand digerierte man mehrfach mit warmem Aceton. Die vereinigten Acetonlösungen schieden nach dem Einengen und Erkalten 2 g farblose Blättchen aus, die, aus Acetanhydrid umkristallisiert, bei 231° schmolzen. Mannich und Brose⁴⁾ geben den Schmp. 229° an.

$C_{15}H_{26}O_6$ (302.4) Ber. C 59.58 H 8.67 Gef. C 59.45 H 8.63

b) Aus dem Umesterungsgemisch: Verrieb man das nach dem Versuch 7 durch völliges Eindampfen des Umesterungsgemisches erhältliche Öl (das noch etwas Salzsäure enthielt!) mit Aceton, so kristallisierten sofort farblose Blättchen, die, aus Acetanhydrid umkristallisiert, den Schmp. und mit der unter a) beschriebenen Substanz den Misch-Schmp. 231° hatten. Der Bis-isopropylidenäther ließ sich durch Destillation mit n_{10} HCl in Aceton (das als 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert wurde) und Anhydro-ennea-heptit zerlegen, der jedoch trotz mehrfachen Umkristallisierens aus Alkohol nicht ganz rein herauskam und daher unscharf bis 148° schmolz.

9. Anhydro-ennea-heptit (II): 20 g Anhydro-ennea-heptose wurden in 100 ccm Formalin heiß gelöst und innerhalb weniger Minuten mit einer heißen Lösung von 50 g krist. Bariumhydroxyd in 100 ccm Wasser versetzt, wobei lebhafte Reaktion unter Aufsieden zu beobachten war. Die Flüssigkeit, die dann praktisch lackmusneutral reagierte, aber noch stark nach Formaldehyd roch, wurde 10 Min. gekocht, heiß filtriert und bis fast zur Trockne eingedampft. Da auch der Eindampfdruckstand noch stark formaldehydhaltig war, wurde eine Lösung von 10 g Natriumhydrogensulfat in 40 ccm Wasser zugefügt und bis zu einem klebrigen Salzgemisch eingedampft, das nach Verreiben mit wasserfreiem Natriumsulfat im Soxhlet 6 Stdn. mit 300 ccm trockenem Essigester extrahiert wurde. Schon während der Extraktion schied sich aus dem Extraktionsmittel eine reichliche Menge einer farblosen Substanz aus. Beim Absaugen erhielt man 17 g dieser Substanz vom Schmp. 135–146°, der sich beim Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln nur wenig änderte. Die Substanz reduziert Tollenssche Lösung nicht, weshalb die verunreinigende Komponente nicht das Ausgangsmaterial sein kann. Zwecks sicherer Identifizierung wurde eine Probe dieser Substanz in möglichst wenig warmem Alkohol aufgeschlämmt, dann mit Aceton und einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und kurz erwärmt, wobei die Substanz ganz in Lösung ging. Beim Erkalten schieden sich in reichlicher Menge farblose Blättchen aus, die sofort bei 230° schmolzen und mit dem analysenreinen Bis-isopropylidenäther keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

33. Muvaffak Seyhan: Bemerkungen zur Konstitution der heterocyclischen Azomethin- und Formazylkomplexe

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 29. November 1954)

Es werden die Darstellung zweier Urankomplexe der Azomethin- und der Formazyl-Reihe beschrieben und ihre Konstitutionen diskutiert.

In einer Reihe der kürzlich erschienenen Abhandlungen wurden einige heterocyclische Azomethin- und Formazylkomplexe beschrieben¹⁾. Die Konstitution dieser Komplexe ist im allgemeinen von der räumlichen Anordnung der Heteroatome²⁾ sowie von der Koordinationszahl der betreffenden Metalle abhängig. Zur weiteren Aufklärung dieser Verhältnisse wurden nun zwei neue heterocyclische Azomethin- und Formazylkomplexe dargestellt. Als Ausgangsstoff zu ihrer Darstellung wurde der 5,6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2) (II) herangezogen, der sich durch Oxydation von 2-Methyl-5,6-benzo-chinolin (I) mit Selendioxyd bei geeigneten Versuchsbedingungen, neben geringer

¹⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. 85, 436 [1952]; 86, 888 [1953]; 87, 396 [1954]; 87, 1124 [1954].

²⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. 87, 397 [1954].