

69. Herstellung und Hydrogenolyse von Benzhydrylestern

von E. Hardegger, Z. El Hewehi und F. G. Robinet.

(4. II. 48.)

Im folgenden wird an mehreren Beispielen — auch mit tertiären Säuren der Triterpen-Reihe — ein Weg zum vorübergehenden Schutz von Carboxylgruppen gewiesen, der unter milden Bedingungen präparativ einfach und mit guten Ausbeuten gangbar ist. Dabei werden die zu schützenden Carbonsäuren mittels Diphenyldiazomethan in Benzhydrylester übergeführt und diese — nach der Durchführung der beabsichtigten Umsetzung, bei welcher die freie Carboxylgruppe gestört hätte — durch Hydrogenolyse wieder in die ursprünglichen Säuren und Diphenylmethan gespalten¹⁾.

Die Herstellung des Diphenyldiazomethans erfolgte nach *Th. Curtius* und *F. Rautenberg*²⁾ in der Ausführungsform von *H. Staudinger*, *E. Antes*, *F. Pfenniger*³⁾ aus Benzophenonhydrazon und käuflichem, gelbem Quecksilberoxyd in Petroläther.

In grösseren Ansätzen, z. B. mit 400 g Hydrazon, kann zur Erzielung guter Ausbeuten die Reaktionszeit bei 0° bis auf 130 Stunden⁴⁾ ausgedehnt werden, ohne dass eine Zersetzung des Diphenyldiazomethans zu befürchten ist. Für die Gehaltsbestimmung der Präparate ist nach *H. Staudinger* und *A. Gaule*⁵⁾ zu berücksichtigen, dass bei der Titration von reinem Diphenyldiazomethan nur 95—96% der berechneten Menge Trichloressigsäure verbraucht werden⁶⁾. Das nicht erfasste Diphenyldiazomethan setzt sich während der Titration zu Benzophenonketazin um.

Zur *Herstellung* der Benzhydrylester werden Diphenyldiazomethan und Carbonsäure in indifferenten Lösungsmitteln (z. B. Benzin, Benzol, Dibutyläther, Dioxan) zusammengegeben und nach Bedarf erwärmt⁷⁾. Bei schwachen oder sterisch gehinderten Säuren

¹⁾ Die Umsetzung von Carbonsäuren mit Diphenyldiazomethan zu Benzhydrylestern verläuft träger als mit Phenyldiazomethan zu Benzylestern. Diphenyldiazomethan weist jedoch gegen Phenyldiazomethan den Vorteil auf, dass es kristallisiert, somit leicht in reiner Form erhalten werden kann, und dass es noch bedeutend stabiler ist, als nach *H. Staudinger* und *A. Gaule* [*B.* **49**, 1897 (1916)] anzunehmen war.

²⁾ *J. pr.* **44**, 200 (1891), bzw. *Th. Curtius* und *L. Pflug*, *J. pr.* **44**, 539 (1891).

³⁾ *B.* **49**, 1928 (1916) und frühere Mitt.; vgl. dazu *M. Busch* und *R. Knoll*, *B.* **60**, 2254 (1927), ferner *G. H. Coleman*, *H. Gilman*, *C. E. Adams*, *P. E. Pratt*, *J. Org. Chem.* **3**, 104 (1938); *Org. Synth.* **24**, 53 (1944).

⁴⁾ Statt 9 Stunden bei ca. 15°; vgl. *Staudinger*, l. c.

⁵⁾ *B.* **49**, 1897 (1916).

⁶⁾ Diese Feststellung findet in der Vorschrift zur Titration von Diphenyldiazomethan in *Org. Synth.* **24**, 55 (1944) keine Beachtung.

⁷⁾ Beim Zutropfen von Diphenyldiazomethan zu einer siedenden Lösung von Δ^5 -3 β -Oxy-cholensäure (beide in Dioxan) nach Massgabe der Entfärbung wurde fast ausschliesslich Benzophenonketazin und nur wenig Δ^5 -3 β -Oxy-cholensäure-benzhydrylester erhalten.

ist zur Vervollständigung der Umsetzung oft längeres Kochen am Rückfluss nötig. Das Ende der Reaktion ist am Farbumschlag von Rot-Violett nach Gelb leicht zu erkennen. Die Isolierung der meist gut krystallisierenden Benzhydrylester bietet keine Schwierigkeiten.

Die Ausbeuten an Benzhydrylester betragen bei der Umsetzung äquivalenter Mengen Säure und Diphenyldiazomethan meist etwa 70% und mit 1,5 Äquivalenten Diphenyldiazomethan 100% der Theorie. Als Nebenprodukte entstehen hauptsächlich Benzophenonketazin¹⁾ neben wenig Tetraphenyläthylen und Spuren nicht identifizierter, flüssiger Begleitstoffe.

Mässige Ausbeuten (30%) wurden an Chinovasäure-bis-benzhydrylester, wohl infolge teilweiser Zersetzung der Chinovasäure, erzielt. In gleicher Grössenordnung (50%) bewegten sich die Ausbeuten bei der Herstellung von Oleanolsäure-benzhydrylester und von Gluconsäure-benzhydrylester aus gluconsaurem Cadmium, Diphenyldiazomethan und Schwefelwasserstoff²⁾.

Die Umsetzung von Δ^5 -3 β -Oxy-cholensäure führte zu dem erwarteten Benzhydrylester und in kleinen Mengen zu einer Verbindung, welche auf Grund der Analysenwerte 2 Benzhydryl-Reste auf 1 Mol Säure enthält. Die geringe Substanzmenge erlaubte keine weitere Untersuchung des Präparates.

Die *Hydrogenolyse* der Benzhydrylester wurde katalytisch in Gegenwart von Palladium-Kohle und mit Feinsprit bzw. Feinsprit-Essigester als Lösungsmittel durchgeführt; die zur vollständigen Spaltung der Ester bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur erforderliche Zeitdauer variierte von 20 Minuten bis zu mehreren Tagen. Die Anwendung von Wasserstoff-Überdruck erlaubte es, wie am Beispiel des Chinovasäure-bis-benzhydrylesters gezeigt wird, die Reaktionsdauer auf einige Stunden zu reduzieren.

Dass die aus den Hydrierungsprodukten isolierten Säuren zum Teil in weniger als 90-proz. Ausbeute erhalten wurden (z. B. Pentaacetyl-gluconsäure, Triacetyl-cholsäure) lag in der Schwierigkeit der Aufarbeitung der sauren Reaktionprodukte und ist nicht als unvollständiger Verlauf der Hydrogenolyse zu werten.

Die mehrmals durchgeführte Hydrogenolyse des Δ^5 -3 β -Oxy-cholensäure-benzhydrylesters führte unter Abspaltung des Benzhydryl-Restes und Erhaltung der Doppelbindung im Steroid-Gerüst zur Δ^5 -3 β -Oxy-cholensäure; bei der Hydrogenolyse von Zimtsäure-benzhydrylester entstand erwartungsgemäss Hydrozimtsäure.

¹⁾ Vgl. H. Staudinger, B. **49**, 1884 (1916).

²⁾ Nach H. Staudinger und J. Siegwart, B. **49**, 1919 (1916), reagiert Diphenyldiazomethan mit Schwefelwasserstoff in Alkohol schon in der Kälte unter Bildung von Thio-benzhydrol; in anderen Lösungsmitteln tritt keine Umsetzung ein. In eigenen Versuchen wurde festgestellt, dass Diphenyldiazomethan von Schwefelwasserstoff in siedendem Dioxan nicht oder nur äusserst langsam verändert wird.

Die aus dem Benzhydrylester in analysenreiner Form erhaltene Triacetyl-cholsäure — die Herstellung reiner Präparate scheint auf anderem Wege bisher nicht geglückt zu sein¹⁾ — krystallisierte nicht.

Ob das zur Herstellung von Pentaacetyl-gluconsäure (über das Cadmiumgluconat und den nicht isolierten Gluconsäure-benzhydrylester) angegebene Verfahren sich auf andere „On-Säuren“ anwenden lässt und daher präparative Bedeutung besitzt, kann auf Grund des einen Versuches nicht beurteilt werden.

Am Trichloressigsäure-benzhydrylester ist eine selektive Abspaltung des Benzhydryl-Rests bisher nicht gelungen; ob sie durch Änderung des Lösungsmittels oder des Katalysators durchführbar ist, wurde nicht untersucht.

In der Literatur ist als einziges Beispiel²⁾ die Hydrogenolyse des Benzoessäure-benzhydrylesters beschrieben. Sie wurde von *K. W. Rosenmund* und Mitarbeitern in siedendem Xylol mit Palladium-Bariumsulfat durchgeführt und gab nach 6 Stunden in 94-proz. Ausbeute Benzoessäure und Diphenylmethan. In siedendem Toluol verlief die Hydrogenolyse sehr langsam; in Chinolin trat keine hydrierende Spaltung ein.

Der *Mission Scolaire Egyptienne* und der *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil³⁾.

Herstellung von Benzhydrylestern aus Carbonsäuren mit Diphenyldiazomethan⁴⁾.

Zur Herstellung der meisten hier beschriebenen Ester wurden 50 bis 200 cm³ einer 5- bis 20-proz. Lösung, die pro Äquivalent Carbonsäure 1,05 bis 1,2 Mol Diphenyldiazomethan enthielt, bis zum Verschwinden der Rotfärbung erwärmt. Die abgekühlte Mischung wurde mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus dem Rückstand wurden die Ester durch Krystallisation oder Chromatographie an Aluminiumoxyd in 70- bis 80-proz. Ausbeute isoliert.

Trichloressigsäure-benzhydrylester. Die Umsetzung war in 5-proz. benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur nach wenigen Sekunden beendet. Das aus Petroläther umkrystallisierte Präparat schmolz bei 47—48°. Zur Analyse wurde der Ester bei 120° im Hochvakuum destilliert.

3,710 mg Subst. gaben 7,428 mg CO₂ und 1,131 mg H₂O

C₁₅H₁₁O₂Cl₃ Ber. C 54,66 H 3,36%

Gef. „ 54,64 „ 3,41%

Adipinsäure-bis-benzhydrylester. Es wurde in Dibutyläther 4 Stunden auf 70—80° erwärmt. Der aus Aceton-Alkohol umkrystallisierte Ester schmolz bei 81—82°. Das Analysenpräparat wurde 16 Stunden bei 40° im Hochvakuum getrocknet.

¹⁾ Vgl. *W. S. Knowles, J. Fried* und *R. C. Elderfield*, *J. Org. Chem.* **7**, 383 (1942); *T. Kazuno*, *Z. physiol. Ch.* **266**, 27 (1940).

²⁾ *K. W. Rosenmund, F. Heise, F. Zetzsche*, *B.* **54**, 2038 (1921).

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

⁴⁾ Mitbearbeitet von *R. Walter* und *W. Hess*.

3,782 mg Subst. gaben 11,132 mg CO₂ und 2,114 mg H₂O

C ₃₂ H ₃₀ O ₄	Ber. C 80,31	H 6,32%
	Gef. „ 80,33	„ 6,26%

β -Methyl-adipinsäure-bis-benzhydrylester. Der in Benzol hergestellte, aus Alkohol umkrystallisierte Ester schmolz bei 76—77°. Das Analysenpräparat wurde bei 260° im Hochvakuum destilliert.

3,814 mg Subst. gaben 11,225 mg CO₂ und 2,201 mg H₂O

C ₃₃ H ₃₂ O ₄	Ber. C 80,46	H 6,55%
	Gef. „ 80,32	„ 6,46%

Benzoesäure-benzhydrylester. Die 20-proz. ätherische Lösung entfärbte sich bei 20° im Verlaufe von 3 Tagen. Der bei 87° schmelzende Ester zeigte in der Mischprobe mit einem aus Benzoesäure und Benzhydrol hergestellten Präparat¹⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung.

Anissäure-benzhydrylester. Der in Dibutyläther hergestellte Ester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 96°. Das Analysenpräparat wurde bei 180° im Hochvakuum destilliert.

3,691 mg Subst. gaben 10,676 mg CO₂ und 1,876 mg H₂O

C ₂₁ H ₁₈ O ₃	Ber. C 79,22	H 5,70%
	Gef. „ 78,93	„ 5,68%

Acetylsalicylsäure-benzhydrylester. Die benzolische Lösung wurde am Rückfluss gekocht. Im Verlaufe von 20 Minuten trat Entfärbung ein. Der aus Benzol umkrystallisierte Ester vom Smp. 106—107° wurde zur Analyse bei 205° im Hochvakuum sublimiert.

3,912 mg Subst. gaben 10,920 mg CO₂ und 1,851 mg H₂O

C ₂₂ H ₁₈ O ₄	Ber. C 76,28	H 5,24%
	Gef. „ 76,18	„ 5,29%

Zimtsäure-benzhydrylester. Das in Benzol hergestellte und aus Benzol umkrystallisierte Präparat schmolz bei 80—81°. Der Ester wurde zur Analyse im Hochvakuum bei 180° destilliert.

3,700 mg Subst. gaben 11,370 mg CO₂ und 1,865 mg H₂O

C ₂₂ H ₁₈ O ₂	Ber. C 84,05	H 5,77%
	Gef. „ 83,86	„ 5,64%

Phenylelessigsäure-benzhydrylester. Der in Petroläther, bzw. Benzol hergestellte Ester wurde chromatographisch gereinigt. Das aus Petroläther umkrystallisierte Petroläther-Benzol-Elnat schmolz bei 45°. Das Analysenpräparat wurde bei 200° im Hochvakuum destilliert.

3,814 mg Subst. gaben 11,636 mg CO₂ und 2,055 mg H₂O

C ₂₁ H ₁₈ O ₂	Ber. C 83,42	H 6,00%
	Gef. „ 83,26	„ 6,03%

Pentaacetyl-gluconsäure-benzhydrylester. a) Aus Pentaacetyl-gluconsäure. In Dibutyläther war die Umsetzung bei 110—130° nach 20 Minuten beendet. Der aus Essigester-Petroläther krystallisierte Ester schmolz bei 116—118°. Das Analysenpräparat wurde bei 150° im Hochvakuum destilliert.

3,840; 3,692 mg Subst. gaben 8,519; 8,204 mg CO₂ und 1,887; 1,825 mg H₂O

C ₂₉ H ₃₂ O ₁₂	Ber. C 60,83	H 5,63%
	Gef. „ 60,54; 60,64	„ 5,50; 5,53%

¹⁾ Vgl. E. Linnemann, A. 133, 20 (1865).

b) Aus Gluconsäure. 5 g fein pulverisiertes, trockenes Cadmiumgluconat, 4,5 g Diphenyldiazomethan und 30 cm³ reines Dioxan wurden am Rückfluss gekocht und gleichzeitig Schwefelwasserstoff durch die siedende Suspension geleitet. (Diphenyldiazomethan wird von Schwefelwasserstoff unter diesen Bedingungen nur langsam angegriffen.) Nach etwa 30 Minuten war die Mischung entfärbt. Von den unlöslichen Anteilen wurde abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Der Rückstand (6,3 g) wurde mit Acetanhydrid und Pyridin acetyliert und das neutral gewaschene Acetylierungsprodukt aus Essigester-Petroläther krystallisiert. Bei zweimaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt des Präparats von 107° auf 116°. Die Mischprobe mit dem aus Pentaacetylgluconsäure hergestellten Benzhydrylester schmolz ebenfalls bei 116°. Das Analysenpräparat wurde 16 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,775 mg Subst. gaben 8,387 mg CO₂ und 1,870 mg H₂O

C ₂₉ H ₃₂ O ₁₂	Ber. C 60,83	H 5,63%
	Gef. „ 60,63	„ 5,54%

4⁵-3β-Oxy-cholensäure-benzhydrylester. Der in siedendem Dioxan hergestellte Ester wurde an Aluminiumoxyd der Aktivität I—II chromatographiert. Die Chloroform-Eluate schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 132°. Das Analysenpräparat wurde 24 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,731 mg Subst. gaben 11,218 mg CO₂ und 2,951 mg H₂O

C ₃₇ H ₄₈ O ₃	Ber. C 82,18	H 8,95%
	Gef. „ 82,05	„ 8,85%

Mit Chloroform-Methanol (1:1) wurde ein Präparat eluiert, das nach dem Umkrystallisieren aus Methanol-Aceton bei 165° schmolz. Die Verbindung wurde zur Analyse 24 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,632 mg Subst. gaben 11,300 mg CO₂ und 2,729 mg H₂O

C ₅₀ H ₅₈ O ₃	Ber. C 84,94	H 8,27%
	Gef. „ 84,91	„ 8,41%

Cholsäure-benzhydrylester. Der in siedendem Dioxan hergestellte Ester wurde chromatographisch gereinigt. Das amorphe Chloroform-Methanol-Eluat wurde zur Analyse 2 Tage bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,600 mg Subst. gaben 10,175 mg CO₂ und 2,773 mg H₂O

C ₃₇ H ₅₀ O ₅	Ber. C 77,31	H 8,77%
	Gef. „ 77,13	„ 8,62%

Der Ester wurde mit Pyridin und Acetanhydrid 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Das Triacetyl-derivat wurde im Hochvakuum bei 160—200° destilliert, chromatographiert und das Benzol-Petroläther-Eluat bei 200° nochmals im Hochvakuum destilliert.

3,808 mg Subst. gaben 10,267 mg CO₂ und 2,741 mg H₂O

C ₄₃ H ₅₆ O ₈	Ber. C 73,68	H 8,05%
	Gef. „ 73,58	„ 8,05%

Der Triacetyl-cholsäure-benzhydrylester konnte nicht in krystallisierter Form erhalten werden.

Oleanolsäure-benzhydrylester. Das in Dioxan im Verlaufe von 30 Minuten bei 110—130° hergestellte Präparat wurde chromatographisch gereinigt. Der aus Aluminiumoxyd (Aktivität I) mit Benzol-Äther (1:1) eluierte Ester wurde aus Aceton-Methanol umkrystallisiert (Smp. 146°). Das Analysenpräparat wurde bei 270° im Hochvakuum destilliert.

3,622 mg Subst. gaben 10,997 mg CO₂ und 3,041 mg H₂O

C ₄₃ H ₅₈ O ₃	Ber. C 82,91	H 9,39%
	Gef. „ 82,93	„ 9,40%

Der Oleanolsäure-benzhydrylester wurde von 0,5-n. alkoholischer Kalilauge bei 20-stündigem Kochen nicht verändert.

Chinovasäure-bis-benzhydriylester. Bei der Herstellung des Esters trat erst nach 16-stündigem Kochen der benzolischen Lösung Entfärbung ein. Aus dem an Aluminiumoxyd der Aktivität I adsorbierten Präparat wurde mit Äther-Chloroform (1:1) der amorphe Ester eluiert. Das Analysenpräparat wurde 4 Tage bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,718 mg Subst. gaben 11,155 mg CO₂ und 2,747 mg H₂O
 12,546 mg Subst. gaben 0,390 cm³ CH₄ (19,5°; 714 mm)
 C₅₆H₆₆O₅ Ber. C 82,11 H 8,12 H aktiv 0,12%
 Gef. „ 81,88 „ 8,27 „ „ 0,12%

Das mit Acetanhydrid und Pyridin hergestellte, chromatographisch gereinigte Acetat war ein amorphes Pulver, das unscharf zwischen 122—126° schmolz.

3,648 mg Subst. gaben 10,794 mg CO₂ und 2,623 mg H₂O
 C₅₈H₆₈O₆ Ber. C 80,89 H 7,96%
 Gef. „ 80,75 „ 8,05%

Hydrogenolyse der Benzhydriylester¹⁾.

Je 1 Millimol Benzhydriylester wurde in 6 cm³ Feinsprit gelöst und nach Zugabe von 150 mg 5-proz. Palladium-Kohle bei Zimmertemperatur unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 20—25 Minuten war die Wasserstoffaufnahme beendet, worauf die Ansätze vom Katalysator abfiltriert und zur Trockene eingedampft wurden.

Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und in saure und neutrale Anteile zerlegt. Der neutrale Anteil bestand stets aus der fast theoretischen Menge Diphenylmethan, welches durch Schmelzpunkt (26—27°) und Mischprobe identifiziert wurde und dessen Anwesenheit sich durch seinen charakteristischen Geruch leicht feststellen liess. Die sauren Anteile wurden ebenfalls durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert.

Benzhydriylester von	Einwage mg	H ₂ -Aufnahme in cm ³		saure Spaltprodukte		
		gemessen	ber. ²⁾	gef. mg	ber. mg	
Anissäure	318	29	30	150	152	Anissäure
Phenyllessigsäure .	302	29,3	30	135	136	Phenyllessigsäure
Acetylsalicylsäure	346	31	30	180	180	Acetylsalicylsäure
Zimtsäure	314	58	59	140	150	Hydrozimtsäure

Pentaacetylgluconsäure-benzhydriylester. 1,2 g Ester und 300 mg Palladium-Kohle in 10 cm³ Essigester und 10 cm³ Feinsprit nahmen in 60 Minuten 59,5 cm³ (ber. 63 cm³) Wasserstoff auf. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Toluol krystallisiert. Die Krystalle wogen 700 mg (= 82% der Theorie). Sie schmolzen bei 114° und gaben in der Mischprobe mit Pentaacetylgluconsäure keine, und mit Pentaacetylgluconsäure-benzhydriylester eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

Δ⁵-3β-Oxy-cholensäure-benzhydriylester. 1,0 g Ester in 25 cm³ Feinsprit wurden in Gegenwart von 0,4 g 5-proz. Palladium-Kohle in 45 Minuten gespalten. Die Wasserstoffaufnahme betrug 70 cm³. Die sauren Spaltstücke wogen 600 mg (= 97% der Theorie) und erwiesen sich nach Schmelzpunkt (233°) und Mischprobe mit Δ⁵-3β-Oxy-cholensäure identisch.

¹⁾ Mitbearbeitet von B. Koch.

²⁾ Für 18° und 720 mm. 150 mg Katalysator verbrauchten 5 cm³ Wasserstoff.

Cholsäure-benzhydriylester. 600 mg Ester wurden in 20 cm³ Feinsprit gelöst und nach Zugabe von 150 mg Palladium-Kohle hydriert. Die Wasserstoffaufnahme kam nach 24 Stunden mit 35,5 cm³ (ber. 31,5 cm³) zum Stillstand. Als saures, aus Essigester umkrystallisiertes Hydrogenolysenprodukt wurde Cholsäure vom Smp. 200° isoliert und durch die Mischprobe mit Cholsäure anderer Herkunft vom Smp. 198° identifiziert.

Triacetylcholsäure-benzhydriylester. 700 mg Ester und 200 mg Palladium-Kohle in 30 cm³ Feinsprit verbrauchten in 4 Tagen 33 cm³ (ber. 32,5 cm³) Wasserstoff. Das saure Spaltprodukt (Triacetylcholsäure) konnte nicht krystallisiert werden. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 170—190° destilliert.

3,756 mg Subst. gaben 9,245 mg CO₂ und 2,938 mg H₂O

C₃₀H₄₆O₈ Ber. C 67,39 H 8,67%
Gef. „ 67,17 „ 8,75%

Die Triacetylcholsäure (150 mg) wurde mit 2 cm³ ätherischer Diazomethanlösung in den Triacetylcholsäure-methylester umgewandelt, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzin-Benzol bei 90° schmolz und in der Mischprobe mit authentischem Triacetylcholsäure-methylester vom Smp. 92° keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Oleanolsäure-benzhydriylester. Die Hydrogenolyse von 600 mg Ester in 50 cm³ Feinsprit mit 150 mg Palladium-Kohle war erst nach 7 Tagen vollständig. Das saure Spaltprodukt, dessen Kaliumsalz in Äther ziemlich gut löslich war, wurde in der Mischprobe mit Oleanolsäure (Smp. 302°) identifiziert. Das Analysenpräparat wurde aus Alkohol umkrystallisiert und 24 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

Chinovasäure-bis-benzhydriylester. 200 mg Ester in 30 cm³ Feinsprit mit 100 mg Palladium-Kohle wurden in 3 Stunden bei 60 atü Wasserstoffdruck gespalten. Das in Äther unlösliche Spaltstück wurde aus Alkohol umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 250° sublimiert. Das Sublimat schmolz bei 312° und gab in der Mischprobe mit Chinovasäure keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,664 mg Subst. gaben 10,558 mg CO₂ und 3,455 mg H₂O

C₃₀H₄₈O₃ Ber. C 78,89 H 10,60%
Gef. „ 78,64 „ 10,55%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Herstellung von Benzhydriylestern aus Carbonsäuren und Diphenyldiazomethan wurde mit der Absicht durchgeführt, den für den Ablauf chemischer Reaktionen oft störenden Einfluss freier Carboxylgruppen vorübergehend auszuschalten. Aus den Benzhydriylestern lassen sich, von wenigen Ausnahmen abgesehen, die ursprünglichen Säuren durch Hydrogenolyse mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Kohle regenerieren. Herstellung und Hydrogenolyse der Benzhydriylester verlaufen unter geeigneten Bedingungen quantitativ.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.