

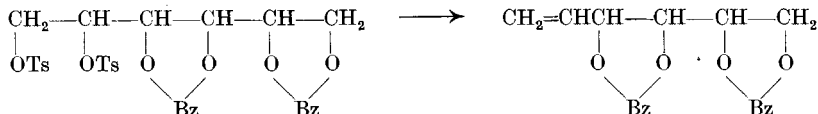
110. p-Toluolsulfosäureester des Glycerinaldehyds und seines Diäthylacetals

von P. Karrer, E. Schiek und R. Schwyzer.

(16. III. 48.)

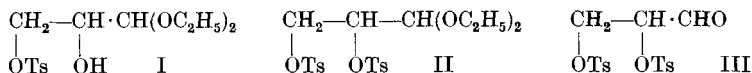
Während p-Toluolsulfonsäureester („Tosylester“), welche die Tosylgruppe an einem primären C-Atom enthalten, bei der Einwirkung von Natriumjodid in Acetonlösung unter Abscheidung von Natriumtoluolsulfonat in Verbindungen übergehen, in denen der Tosylesterrest $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}$ — durch Jod ersetzt ist¹⁾, verhalten sich Tosylester mit zwei benachbarten Toluolsulfonsäure-estergruppen etwas anders. *Tipson* und *Cretcher*²⁾ fanden, dass im Tetratosylerythrit unter diesen Bedingungen alle Tosylgruppen reagieren, wobei unter Jodabscheidung eine Reihe ungesättigter Verbindungen, darunter auch Butadien, entstehen.

In einer nicht in Einzelheiten veröffentlichten Arbeit haben *Hann*, *Ness* und *Hudson*³⁾ festgestellt, dass sich bei der Behandlung von 5,6-Ditosyl-1,2,3,4-dibenzyliden-D-sorbitol mit Natriumjodid 1,2,3,4-Dibenzyliden-D-sorbitolen bildete.



Schliesslich liegt noch ein Hinweis von *R. S. Tipson*, *M. A. Clapp* und *L. H. Cretcher*⁴⁾ vor, dass beim Umsatz von Äthylenglykolditoluolsulfosäureester mit Natriumjodid Jod in Freiheit gesetzt wird.

Wir beschreiben im folgenden den 3-Mono-tosyl-glycerin-diäthylacetal-ester I, den 2,3-Di-tosyl-glycerin-diäthylacetal-ester II und den 2,3-Di-tosyl-glycerinaldehyd III, welchen wir für die in einer voranstehenden Abhandlung beschriebene Folsäuresynthese verwendet haben.



Beim Umsatz der Verbindung II in Aceton mit 2 Äquivalenten NaJ entstanden Acrolein und etwas Acroleinacetal. Acrolein ist auch

¹⁾ *Oldham* und *Rutherford*, *Am. Soc.* **54**, 366 (1932); *Freudenberg* und *Raschig*, *B.* **60**, 1633 (1927).

²⁾ *J. org. Chem.* **8**, 95 (1943).

³⁾ *Am. Soc.* **66**, 73 (1944).

⁴⁾ *J. org. Chem.* **12**, 133 (1947).

das Reaktionsprodukt des Glycerinaldehyd-ditosylesters III mit Natriumjodid. Unter denselben Umständen entsteht aus I eine jodhaltige Verbindung, die nicht näher untersucht wurde.

Diese Untersuchung wurde durch Mittel unterstützt, die uns aus den *Arbeitsbeschäftigungskrediten* des Bundes zur Verfügung gestellt worden sind, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

Experimenteller Teil.

Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern des Glycerinaldehyds.

1. 3-(p-Toluolsulfonyl)-glycerinaldehyd-diäthylacetal.

3,0 g Glycerinaldehydacetal, dargestellt aus Acrolein über das Acroleinacetal nach der Vorschrift von *Fischer* und *Baer*¹⁾, werden in 3 cm³ absolutem Pyridin aufgenommen und mit einer Eis-Kochsalzmischung gut abgekühlt. Zu dieser Lösung fügt man innert 15 Minuten 3,5 g p-Toluolsulfosäurechlorid, das in 10 cm³ absolutem Pyridin gelöst ist. Nachdem das Reaktionsgemisch etwa 2 Stunden gestanden hat, scheiden sich farblose Krystallnadeln von Pyridinhydrochlorid aus. Nach 3-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das überschüssige Pyridin im Vakuum aus einem maximal 40° warmen Wasserbad abdestilliert, der Rückstand in Eiswasser gegossen und sorgfältig ausgeäthert. Der Ätherextrakt wird mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung gut gewaschen und anschliessend mit Wasser wieder neutral gewaschen, dann mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das verbleibende gelbliche, viskose Öl wiegt 2,65 g. Das Öl kann weder im Wasserstrahlvakuum noch im Hochvakuum durch Destillation gereinigt werden, da unabhängig vom Druck bei ca. 100° stets starke Dunkelfärbung und Zersetzung wahrnehmbar ist. Das undestillierte gelbliche Öl lieferte folgende Elementaranalyse:

| | | | |
|--------------------|--------------|--------|----------|
| $C_{14}H_{22}O_6S$ | Ber. C 52,80 | H 6,97 | S 10,07% |
| | Gef. „ 52,30 | „ 7,01 | „ 9,86% |

2. 2,3-(Di-p-toluolsulfonyl)-glycerinaldehyd-diäthylacetal.

Zu einer Lösung von 33,1 g p-Toluolsulfonsäurechlorid in 100 cm³ absolutem Pyridin fügt man 9,5 g Glycerinaldehyd-diäthylacetal, das mit 20 cm³ absolutem Pyridin verdünnt ist. Die Reaktionslösung bleibt zuerst klar, dann tritt schwache Erwärmung ein und anschliessend scheiden sich Nadeln von Pyridinhydrochlorid aus. Nachdem das Reaktionsgemisch 3 Tage bei Raumtemperatur gestanden hat, wird es 2 Stunden auf 40° erwärmt, desgleichen am 4. Tag; am folgenden haben wir das überschüssige Pyridin im Vakuum abdestilliert, den Rückstand mit Wasser versetzt und wiederholt ausgeäthert. Da der Di-toluolsulfonsäureester des Glycerinaldehydacetals einerseits völlig wasserunlöslich und andererseits auch nur mässig ätherlöslich ist, wird der entstandene, krystallisierte Diester abgesaugt, dreimal mit Wasser angerieben und dann bei 40° im Vakuum getrocknet. Die Ätherlösung haben wir ebenfalls mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende feste Rückstand wurde mit dem getrockneten Diester vereinigt und gemeinsam aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Farblose Krystalle, die bei 88—90° schmelzen. Ausbeute: 22,6 g.

| | | |
|----------------------|--------------|---------|
| $C_{21}H_{28}O_8S_2$ | Ber. C 53,36 | H 5,97% |
| | Gef. „ 53,26 | „ 6,11% |

3. 2,3-(Di-p-toluolsulfonyl)-glycerinaldehyd.

1,5 g des vorerwähnten Diesters wurden mit 45 cm³ Eisessig und 5 cm³ konz. wässriger Salzsäure eine Stunde auf 100—105° erwärmt, die erkaltete Lösung im Vakuum bei maximal 40° stark eingeeengt, mit Wasser versetzt und wiederholt ausgeäthert. Die

¹⁾ *Helv.* **18**, 516 (1935); *Organic Synthesis Coll. Vol. II*, 307 (1943).

Ätherlösung haben wir viermal mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es verblieb ein fester Rückstand, der 540 mg wog und eine soda-alkalische Permanganatlösung in der Kälte sofort unter Braunsteinabscheidung entfärbte. Die Substanz ist unlöslich in Petroläther (30—60°) und sehr leicht löslich in Methanol. Wir haben die Verbindung aus wenig Äthylalkohol umkrystallisiert, mit Petroläther-Äthanol (1:1) gewaschen und bei 30° im Hochvakuum getrocknet. Smp. 54—56°. Ausbeute: 400 mg. Die Analyse liefert nachstehende Werte:

| | | | |
|----------------------|--------------|--------|------------------|
| $C_{17}H_{18}O_7S_2$ | Ber. C 51,25 | H 4,55 | $-OC_2H_5$ 0,00% |
| | Gef. „ 51,52 | „ 4,48 | „ (Spuren) |

4. Einwirkung von NaJ auf Glycerinacetaldisulfosäureester (II).

6,5 g des Acetals wurden mit 5,4 g NaJ, $2H_2O$ in Aceton bei 50° behandelt, wobei sich im Verlaufe von zwei Stunden 5,5 g Natriumtoluolsulfonat abschieden. Wir nahmen die Lösung in Äther auf und entfernten das Jod mit Natriumthiosulfatlösung, die mit Kochsalz gesättigt worden war. Nach der Abtrennung und dem Trocknen der Ätherschicht verdampften wir sie vorsichtig über eine Kolonne bei 40° Badtemperatur.

Der Rückstand bestand aus einigen Tropfen einer acetalartig riechenden Flüssigkeit, die die Eigenschaften des Acroleinacetals zeigte. Kp. 125° (Luftbadtemperatur), Verseifung mit Säure ergab Acrolein, erkenntlich am Geruch.

Im Destillat befand sich viel Acrolein, das am Geruch erkenntlich war. Mit p-Nitrophenylhydrazin bildete sich das charakteristische Hydrazon, das in gelben bis gelb-orangen Nadelsternen krystallisiert. Mit Nitroprussidnatrium und Piperidin gab das Acrolein eine enzianblaue Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak violett, von Eisessig grünblau und von Natronlauge schmutzig rotbraun wurde.

Zusammenfassung.

Es wurden das 3-(p-Toluolsulfonyl)-glyceraldehyd-diäthylacetal, das 2,3-(Di-p-toluolsulfonyl)-glyceraldehyd-diäthylacetal und der 2,3-(Di-p-toluolsulfonyl)-glyceraldehyd hergestellt. Aus 2,3-(Di-p-toluolsulfonyl)-glyceraldehyd-diäthylacetal entstanden bei der Einwirkung von Natriumjodid Acrolein und etwas Acroleinacetal.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

111. Über Reduktionsprodukte von substituierten Phenanthrolinen

von P. Karrer und A. Pletscher.

(16. III. 48.)

Vor einiger Zeit haben wir eine Mitteilung über N-Methyl-dihydro- und N-Methyl-tetrahydroderivate des p-, m- und o-Phenanthrolins veröffentlicht¹⁾. Im folgenden werden Reduktionen von 2-Methoxyderivaten der Jodmethylate der p-, m- und o-Phenanthroline beschrieben, die z. T. einen komplexeren Verlauf als die Reduktion der methoxylfreien Phenanthroliniumsalze nahmen. Die neuen Verbindungen wurden auch einer ersten pharmakologischen Prüfung unterworfen.

¹⁾ P. Karrer, A. Pletscher und W. Manz, Helv. **30**, 1146 (1947).