

concentrirt sind, krystallisirt die Substanz auch nach dem Abkühlen erst nach einiger Zeit aus. Derartige übersättigte Lösungen verwendeten wir zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens.

a) In wässriger Lösung:

0.1934 g Sbst. wurden in 23.6 g Wasser heiss gelöst.

$p = 1.228$ pCt., $l = 200$ mm, $\alpha = +1.75^0$, $[\alpha]_D^{25} = +71.25^0$.

Nach 24 Stunden betrug $\alpha = +1.64^0$, $[\alpha]_D^{25} = +66.77^0$.

b) In alkoholischer Lösung:

0.4295 g Sbst. wurden in 28.492 g absolutem Alkohol heiss gelöst.

$p = 1.472$ pCt., $d_{25}^{25} = 0.796$, $l = 200$ mm, $\alpha = +1.75^0$, $[\alpha]_D^{25} = +74.75^0$.

Nach 24 Stunden war $\alpha = +1.65^0$, $[\alpha]_D^{25} = +70.1^0$.

Aus den zu obigen Versuchen benutzten übersättigten Lösungen krystallisirte nach einiger Zeit ein Theil des Hexits aus. Die Filtrate dienten zur Bestimmung der Löslichkeit des Diphenylsorbitis bei gewöhnlicher Temperatur. Letztere betrug bei beiden Flüssigkeiten 21^0 .

Abgewogene Mengen der beiden Lösungen wurden in vacuo verdunstet und das Gewicht des zurückbleibenden Hexits ermittelt:

4.088 g der wässrigen Lösung hinterliessen 0.0166 g Hexit. — 4.4442 g der alkoholischen Lösung ergaben 0.0414 g Hexit.

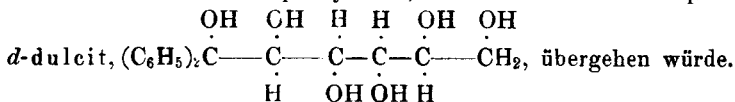
Demnach lösen 100 Th. Wasser von 21^0 0.4 Th. und 100 Th. absoluter Alkohol von 21^0 0.94 Th. des Hexits.

460. C. Paal und Erich Weidenkaff: Synthetische Versuche mit *d*-Galactonsäure.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. August 1906.)

In der voranstehenden und einer früheren Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit F. Hörnstein über die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das acetylrte Lacton der *d*-Glykonsäure berichtet. Diese Reaction führte zur Synthese eines 1.1-Diphenylhexits, der auf Grund seiner Bildungsweise aus einem Derivat des Traubenzuckers als 1.1-Diphenyl-*d*-sorbit aufzufassen ist. Es liess sich erwarten, dass die *d*-Galactonsäure, das erste Oxydationsproduct der *d*-Galactose, denselben Reactionen unterworfen, ebenfalls in einen 1.1-Diphenylhexit, und zwar in den 1.1-Diphenyl-



¹⁾ Diese Berichte 39, 1361 [1906].

Für unsere Versuche verwandten wir käufliche *d*-Galactonsäure, die theils direct, theils in gereinigtem Zustande acetylirt wurde.

Wie Schnelle und Tollens¹⁾ fanden, geht die Galactonsäure beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung in das 1 Molekül Wasser enthaltende Lacton über. Da dasselbe in für das Grignard'sche Reagens indifferenten Flüssigkeiten nicht löslich ist, so haben wir es in der gleichen Weise wie die *d*-Glykonsäure durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in das Tetraacetyl-*d*-galactonsäurelacton übergeführt (l. c.). Im Gegensatz zum entsprechenden Acetyl-*d*-glykolacton, das bei der Analyse keine auf die Zusammensetzung der Tetraacetylverbindung genau stimmenden Werthe gab, besass das entsprechende Galactonderivat, obwohl es amorph ist und nicht durch Krystallisation gereinigt werden konnte, die richtige Zusammensetzung.

Die Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf das Tetraacetyl-*d*-galactolacton führte, wie erwartet, zu einem 1.1-Diphenyl-hexit, und zwar entstand derselbe in reichlicherer Ausbeute, als der schon beschriebene Diphenylsorbit (l. c.). Der neue Hexit krystallisirt aus Wasser im Gegensatz zum Diphenyl-*d*-sorbit mit 1 Molekül Krystallwasser und ist in kaltem Wasser viel schwerer löslich als dieser — eine Eigenschaft, die auch dem Dulcit im Vergleich zu seinen Stereoisomeren zukommt.

Auf Grund seines optischen Verhaltens glauben wir uns aber nicht berechtigt, den neuen Hexit mit Sicherheit als 1.1-Diphenyl-*d*-dulcit zu bezeichnen. Während das *d*-Galactolacton die Ebene des polarisirten Lichts stark nach links dreht, ist seine Tetraacetylverbindung nur wenig optisch-activ. Ihr spezifisches Drehungsvermögen betrug nur ungefähr -1° . Ein anderes Präparat, das bei möglichst niedriger Temperatur acetylirt worden war, besass ein spezifisches Drehungsvermögen von -8.5° .

Der neue Hexit dagegen zeigt starke Rechtsdrehung, und zwar ist sie ungefähr ebenso hoch wie die des Diphenylsorbits, ohne dass jedoch von einer Identität der beiden Alkohole die Rede sein kann.

Während die rechtsdrehende *d*-Glykonsäure ein stark rechtsdrehendes Acetolacton giebt und dieses durch das Grignard'sche Reagens in den ebenfalls stark rechtsdrehenden Diphenylhexit übergeht, liefert das stark linksdrehende Galactolacton eine nur schwach linksdrehende Acetylverbindung und diese den stark rechtsdrehenden neuen Hexit. Ob hierbei eine Umwandlung in den 1.1-Diphenyl-*l*-dulcit stattgefunden hat, die an die bekannten, von Walden²⁾ be-

¹⁾ Ann. d. Chem. 271, 81.

²⁾ Diese Berichte 30, 3146 [1897].

schriebenen sterischen Umlagerungen erinnern würde, oder ob eine noch tiefer greifende, sterische Veränderung eingetreten ist, lässt sich zur Zeit nicht sagen. Vorläufig bezeichnen wir den neuen Hexit, da seine sterische Configuration noch nicht sicher bekannt ist, nicht als Diphenyldulcit, sondern nennen ihn, um auf seine Entstehung aus *d*-Galactonsäure bzw. *d*-Galactose hinzuweisen, 1.1-Diphenyl-*d*-galactohexit.

d-Galactonsäurelacton, $C_6H_{10}O_6 \cdot H_2O$.

Als Ausgangsmaterial diente käufliche *d*-Galactonsäure, die entweder direct, oder nachdem sie gereinigt worden war, in die Acetylverbindung übergeführt wurde.

Das käufliche Product giebt mit Wasser eine trübe, braune Lösung, die sich durch gereinigte Thierkohle vollständig entfärben lässt.

Das wasserhelle Filtrat lieferte, eingeengt und schliesslich im Vacuum zur Trockne gebracht, eine weisse Krystallmasse, die nicht den von Schnelle und Tollens für das wasserhaltige Lacton angegebenen Schmp. 66° (l. c.) besass, sondern sehr unscharf innerhalb weiter Grenzen schmolz, ein Zeichen, dass jedenfalls noch keine vollständige Umwandlung in das Lacton stattgefunden hatte. Dass dieses jedoch in überwiegender Menge in der Substanz enthalten war, geht aus ihrer starken optischen Activität hervor. Das specifische Drehungsvermögen war nur wenig niedriger, als das von Schnelle und Tollens (l. c.) zu -64.19° bestimmte des reinen Lactons, $C_6H_{10}O_6 \cdot H_2O$.

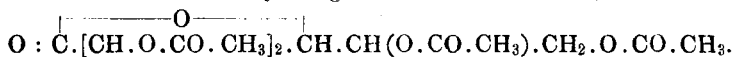
Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens des Lactons und der nachstehend zu beschreibenden Verbindungen geschah mittels eines Landolt-Lippich'schen Drittelschattenapparates.

1.1016 g Lacton wurden in 14.881 g Wasser gelöst. $p = 6.89$, $l = 200$ mm, $\alpha = -8.50^\circ$ (Mittel von 3 Ablesungen). $[\alpha]_D^{20} = -61.7^\circ$.

Für eine zweite Bestimmung des optischen Drehungsvermögens wurde die gereinigte Lösung der *d*-Galactonsäure in vacuo verdunstet, der krystallisirte Rückstand mit Aceton, welches eine geringe Menge eines anhängenden syrupösen Bestandtheils löste, verrieben und der Filtrerrückstand wieder in vacuo von Aceton befreit. Er erwies sich auch in siedendem Aceton nur sehr wenig löslich.

1.1538 g Subst. wurden in 20.2412 g Wasser gelöst. $p = 5.39$, $l = 200$ mm, $\alpha = -5.76^\circ$ (Mittel aus 4 Ablesungen). $[\alpha]_D^{20} = -53.44^\circ$. Nach 24 Stunden: $\alpha = -5.60^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -51.95^\circ$. Der Berechnung war die Formel $C_6H_{10}O_6 \cdot H_2O$ zu Grunde gelegt worden.

Das zweite Präparat, das ohne Anwendung von Wärme verdunstet worden war, enthielt also noch etwas mehr *d*-Galactonsäure (die bekanntlich viel schwächere Linksdrehung zeigt) als das erste Präparat.

Tetraacetyl-*d*-galactonsäurelacton,

Zu seiner Darstellung verwendeten wir käufliche *d*-Galactonsäure und das daraus dargestellte *d*-Lacton, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s. o.)

1 Theil der Säure bezw. des Lactons wurde mit 4 Theilen Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt und dann das überschüssige Anhydrid und die Essigsäure in vacuo abdestillirt. Es resultirte ein mehr oder minder braun gefärbter Rückstand, der in Benzol aufgenommen wurde, wobei dunkle, amorphe Flocken zurückblieben. Nach dem Verdunsten des Benzols löste man das Acetylproduct in Aether, wobei abermals eine halb feste, gelbbraune Masse ungelöst blieb.

Nach Entfernung des Aethers erhielten wir das Acetolacton als fast farblosen, durchsichtigen, zähen Gummi, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war. 5 g des Lactons lieferten 7.3 g = 94 pCt. der Theorie an Acetolacton. Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser.

0.2357 g Subst.: 0.4215 g CO_2 , 0.1145 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$. Ber. C 48.55, H 5.20.

Gef. » 48.77, » 5.43.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergab folgendes Resultat:

3.8636 g Subst. wurden in 25.429 g Benzol gelöst. $p = 13.19$, $l = 200$ mm, $d_{20}^{20} = 0.9145$, $\alpha = -0.25^\circ$ (Mittel aus 4 Ablesungen). $[\alpha]_D^{20} = -1.04^\circ$.

Das Acetolacton besass also nur ganz schwache Linksdrehung.

Um einen eventuellen Einfluss der Temperatur während der Acetylierung auf das Drehungsvermögen festzustellen, liessen wir das Essigsäureanhydrid auf das gereinigte Lacton, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s. o.), bei möglichst geringer Wärme einwirken. Bei Zimmertemperatur trat keine Lösung ein, sondern erst bei $50-60^\circ$. Das so entstandene Acetolacton wurde dann in der oben angegebenen Weise isolirt und besass die schon erwähnten Eigenschaften, nur zeigte es eine etwas stärkere Linksdrehung. Der Einfluss der Temperatur während der Acetylierung auf das Drehungsvermögen des Acetolactons ist somit unverkennbar.

7.1716 g Subst. wurden in 33.8756 g Benzol gelöst. $p = 17.47$, $l = 200$ mm, $d_{20}^{20} = 0.9089$, $\alpha = -2.7^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen). $[\alpha]_D^{20} = -8.5^\circ$.

1.1-Diphenyl-*d*-galactohexit, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot [\text{CHOH}]_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.
(1.1-Diphenylhexau-1.2.3.4.5.6-hexol.)

Zur Darstellung des neuen Hexits aus dem Acetolacton und Phenylmagnesiumbromid sind theoretisch 10 Moleküle des Letzteren

erforderlich¹⁾. Es empfiehlt sich jedoch, das Grignard'sche Reagens im Ueberschuss (14 Mol.-Gew.) anzuwenden.

10 g des Acetolactons ($[\alpha]_D^{20} = -1^0$) wurden in 40 ccm Benzol gelöst und portionsweise zu dem in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben befindlichen Grignard'schen Reagens gegeben, das aus 11 g Magnesium, 74 g Brombenzol und 90 ccm Aether dargestellt worden war. Nach beendigter, ziemlich heftiger Reaction wurde noch einige Zeit rückfliessend auf dem Wasserbade erhitzt, das erkaltete Reactionsproduct unter guter, äusserer Kühlung mit Eisstückchen zersetzt und dann zur Lösung der basischen Magnesiumverbindungen die auf die Hälfte des angewandten Magnesiums berechnete Menge 25-procentiger Schwefelsäure ebenfalls unter guter Kühlung zugegeben. Da der Hexit sowohl in Wasser, als auch in Benzol und Aether schwer löslich ist, so scheidet er sich zum grössten Theil als weisses, krystallinisches Pulver ab, das sich hauptsächlich an der Berührungsfläche zwischen Wasser und Benzol-Aether ansammelt. Die beiden Schichten werden dann im Scheidetrichter getrennt, der ausgeschiedene Hexit in der in der voranstehenden Mittheilung angegebenen Weise durch Filtration von den Flüssigkeiten getrennt und die wässrige Salzlösung, die ebenfalls etwas Hexit gelöst enthält, mit Essigester ausgeschüttelt. Auch aus der Benzol-Aether-Lösung kann durch Zusatz von Petroläther eine minimale Quantität des Alkohols abgetrennt werden.

Die Ausbeute an rohem Galactohexit betrug 3.7 g. Zur Reinigung wurde die Substanz in der beim Diphenylsorbit angegebenen Weise erst aus Wasser, dann aus trockenem Essigester umkrystallisirt. Der Diphenyl-*d*-galactohexit krystallisirt in halbkugelig gruppirten, weissen, kurzen, verwachsenen, schwachglänzenden Nadelchen, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Die Substanz hält letzteres so fest, dass sie aus siedendem Essigester umkrystallisirt werden kann, ohne Wasser zu verlieren. Der Hexit ist ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Essigester, nur mässig löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, noch weniger in siedendem Benzol, unlöslich in Petroläther. Er besitzt denselben Schmp. 157—160°, wie der in der vorangehenden Mittheilung beschriebene Diphenylsorbit, unterscheidet sich aber von diesem durch seinen Krystallwassergehalt und durch seine grössere Löslichkeit in Alkohol und Essigester, seine geringere in Wasser. Die Ausbeute an reinem Hexit beträgt ungefähr 30 pCt. der Theorie.

Die Analyse der wasserhaltigen Substanz gab folgendes Resultat:

0.118 g Sbst.: 0.2666 g CO₂, 0.0755 g H₂O.

C₁₈H₂₂O₆.H₂O. Ber. C 61.36, H 6.82.

Gef. » 61.62, » 7.16.

Bei 100° giebt die Verbindung ihr Krystallwasser vollständig ab.

¹⁾ Diese Berichte 39, 1361 [1906].

0.7439 g Sbst.: 0.0405 g H_2O . — 0.1588 g Sbst.: 0.0084 g H_2O .

$C_{18}H_{22}O_6 \cdot H_2O$. Ber. H_2O 5.11. Gef. H_2O 5.45, 5.17.

0.1595 g Sbst. (wasserfrei): 0.3766 g CO_2 , 0.0971 g H_2O .

$C_{18}H_{22}O_6$. Ber. C 64.63, H 6.63.

Gef. » 64.39, » 6.81.

Die wässrige Lösung des Hexits wird beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung und Fehling'scher Lösung nicht verändert.

Wie schon eingangs bemerkt, findet beim Uebergang des stark linksdrehenden *d*-Galactolactons über das schwach linksdrehende Acetolacton in den Diphenyl-*d*-galactohexit eine Umkehrung des optischen Drehungsvermögens statt. Letzterer zeigt starke Rechtsdrehung. Trotz der Schwerlöslichkeit des Hexits in Wasser gelang es, Bestimmungen des optischen Drehungsvermögens in relativ concentrirten, wässrigen Lösungen auszuführen, da er, wie der analoge Sorbit (s. die vorangehende Mittheilung) übersättigte Lösungen bildet, aus denen der Ueberschuss an gelöster Substanz erst einige Zeit nach dem Erkalten auskrystallisirt.

a) In wässriger Lösung:

0.6377 g Sbst. (wasserfrei) wurden in 52.4795 g Wasser heiss gelöst. $p = 1.20$ pCt., $l = 200$ mm. $\alpha = +1.75^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +72.9^\circ$.

2 Tage nach dieser Bestimmung wurde die Lösung, aus der ein Theil des Hexits auskrystallisirt war, bis zur Lösung des Letzteren erwärmt, das verdunstete Wasser ergänzt und nochmals eine Bestimmung ausgeführt:

$$\alpha = +1.62^\circ. [\alpha]_D^{30} = +67.5^\circ.$$

b) In absolut-alkoholischer Lösung:

0.5108 g Sbst. (wasserfrei) wurden in 23.4443 g Alkohol heiss gelöst. $p = 2.13$ pCt., $l = 200$ mm, $d_{20}^{20} = 0.7979$. $\alpha = +1.90^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +56.23^\circ$.

Die zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens benutzten wässrigen und alkoholischen Lösungen dienten zu Löslichkeitsbestimmungen des Hexits bei gewöhnlicher Temperatur (20°).

Abgewogene Mengen der von auskrystallisirter Substanz getrennten Lösungen wurden in vacuo verdunstet und der Rückstand gewogen.

9.243 g der wässrigen Lösung hinterliessen nach dem Verdunsten 0.0139 g Hexit (mit 1 Mol. H_2O) = 0.0132 g, wasserfrei.

4.6338 g der alkoholischen Lösung gaben 0.0928 g Hexit (wasserfrei).

100 Th. Wasser lösen demnach bei 20° 0.143 Th., und 100 Th. absoluter Alkohol bei derselben Temperatur 2.05 Th. des Hexits.

Nebenproduct.

Bei einer der verschiedenen Darstellungen des Diphenyl-*d*-galactohexits war das Reactionsproduct von Phenylmagnesiumbromid auf das

Acetolacton mit Eis und Essigsäure zersetzt und der Hexit nicht durch Abfiltriren, sondern durch mehrfaches Ausschütteln mit Essigester von der wässrigen Salzlösung getrennt worden. Die Essigesterauszüge hatten hierbei neben dem Alkohol auch Wasser und Essigsäure aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Esters schieden sich aus der zurückbleibenden wässrig-essigsauren Flüssigkeit weisse Krystalle ab, die, aus Wasser umkrystallisirt, bei 93—97° schmolzen und sich erheblich leichter in heissem Wasser, Alkohol und Essigester lösten als der vorstehend beschriebene Hexit. Auch in heissem Benzol löst sich die Substanz etwas und scheidet sich beim Erkalten erst amorph aus, verwandelt sich aber nach einigem Stehen in Krystallkörnchen. Wir hielten sie anfänglich für ein Acetylderivat des Hexits, da sie aber bei der Verbrennung einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt als dieser ergab, ist die Annahme ausgeschlossen. Die Verbindung enthält Krystallwasser.

0.2976 g Sbst.: 0.0105 g H₂O. — 0.2658 g Sbst.: 0.0092 g H₂O.

Gef. H₂O 3.53, 3.47.

0.145 g Sbst. (wasserfrei): 0.3484 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.149 g Sbst. (wasserfrei): 0.3584 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

Gef. C 65.52, 65.60, H 6.59, 6.62.

Eine kleine Probe der Verbindung, mit verdünnter Kalilauge einige Minuten gekocht, schied beim Erkalten glitzernde Kryställchen vom Schmp. 98—101° ab. Eine tiefergreifende Zersetzung trat hierbei nicht ein, da die Lösung farblos blieb.

Die neue Substanz dreht im Gegensatz zum Hexit die Ebene des polarisirenden Lichts stark nach links.

0.0986 g Sbst. (wasserfrei) wurden in 10.4322 g Wasser gelöst. $p = 0.94$ pCt. $l = 100$ mm, $\alpha = -1^\circ$ (Mittel aus 2 Ablesungen). $[\alpha]_D^{20} = -106.4^\circ$.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

461. Hermann Freund: Ueber Isopropyl- γ -Stilbazol, *m*-Methyl- γ -Stilbazol und *m*-Methyl- α -Stilbazol.

[Aus dem landw.-technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. August 1906.)

Isopropyl- γ -Stilbazol wurde durch 16—18-stündiges Erhitzen im Einschmelzrohr von 1 Mol.-Gew. γ -Picolin mit $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Cuminol unter Zusatz von etwas Chlorzink auf 250—260° dargestellt; das Reactionsproduct wurde mit Salzsäure aufgenommen, der Aldehyd aus saurer Lösung abgetrieben, darauf alkalisch gemacht und mit