

566. A. Wohl: Zur Kenntnis der Dreikohlenstoffreihe.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1908.)

Von den 28 ringfreien Sauerstoffverbindungen, die sich vom Propan durch Hydroxylierung ableiten, sind 23¹⁾ bekannt. Es fehlen der α -Oxy-propionaldehyd, der Tartronsäuredialdehyd und das isomere Oxymethyl-glyoxal, die Oxy-²⁾ und die Aldehydo-brenztraubensäure.

Seit 5 Jahren bin ich bemüht, die erstgenannte Verbindung, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$, den Aldehyd der Milchsäure und das einfachste Glied in der Reihe der Methylzucker darzustellen. Die ersten Versuche in dieser Richtung sind in der Dissertation meines damaligen Schülers H. Schweitzer³⁾ angeführt und weiter unten beschrieben. Es war gelungen, aus dem Acetal des β -Oxy-propionaldehyds den damals ebenfalls noch unbekanntem freien Aldehyd, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$ (Hydracryl-aldehyd), herzustellen. Die angestrebte Übertragung des Ergebnisses in die α -Reihe scheiterte aber bereits an der Unzugänglichkeit des α -Oxy-acetals. Bei allen Versuchen im α -Brom-propionaldehydacetal, $\text{CH}_3\text{CHBrCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, das Brom gegen Hydroxyl umzutauschen, wurde ein anderes als das erwartete Ergebnis erzielt. Teils trat vollständige Verharzung ein, teils wurde aus dem Brom-acetal Bromwasserstoff abgespalten und Acrolein-acetal gebildet, oder das entstandene Umsetzungsprodukt wurde gleichzeitig, wie bei Behandlung des Brom-dimethylacetals mit Bleihydroxyd, Quecksilber- und Silberoxyd zu Acrylsäure oxydiert.

In einer gleichzeitig erschienenen Untersuchung gab Nef⁴⁾ einen Weg an, durch Anlagerung von Wasser an Acrolein direkt Hydracryl-aldehyd zu gewinnen und beschäftigte sich auch mit der Darstellung des Milchsäurealdehyds. Das Ergebnis seiner diesbezüglichen Versuche ist in dem Satze zusammengefaßt, den er diesem Teil seiner Arbeit vorausgestellt hat: »Das Acetol ist mit Oxy-aceton identisch; der isomere γ -Milchsäurealdehyd, $\gamma\text{-CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}:\text{O}$, existiert nicht, sondern geht spontan in Acetol über«.

¹⁾ Der nur flüchtig beschriebene Halbaldehyd der Malonsäure (diese Berichte **33**, 2763 [1900]) wird zurzeit näher untersucht.

²⁾ Falls die Oxybrenztraubensäure von Will (diese Berichte **24**, 406 [1891]) tatsächlich Aldehydglycerinsäure ist, vgl. Ztschr. physiol. Chem. **44**, 134; Biochem. Ztschr. **5**, 451, Anm.

³⁾ Berlin, 6. August 1904. ⁴⁾ Ann. d. Chem. **335**, 219 [9. August 1904].

In Gemeinschaft mit A. Köppen habe ich dann 1904/05 versucht, das Dichloraceton in das Aldehydacetal des Methylglyoxals, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, überzuführen, um durch Reduktion mit Alkohol und Natrium das gesuchte Milchsäurealdehydacetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ zu gewinnen. Da ein Austausch des Halogens gegen Hydroxyl oder Äthoxyl im Dichloraceton auch in sehr schwach alkalisch gehaltener Lösung (z. B. mit Magnesiumalkoholat) zu dunkel gefärbten Produkten führte, wurde das Dichloraceton zunächst nach Claisens¹⁾ Methode in das entsprechende Dimethyl- bzw. Diäthylketoacetal $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CHCl}_2$ übergeführt. Durch diese Acetalisierung wird aber die Haftfestigkeit des Halogens so erhöht, daß bei Temperaturen von 150—160° auch mit Kaliumalkoholat nur stark halogenhaltige Produkte erhalten wurden; bei weiterer Erhöhung der Temperatur entstanden dann niedrig siedende Aufspaltungsprodukte.

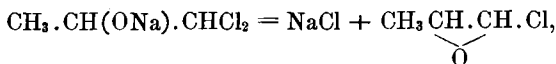
Während diese weiter unten beschriebene Untersuchung im Gange war, teilte Harries²⁾ mit, daß das Methylglyoxal, das er durch Ozonisieren von Mesityloxyd gewonnen hatte, mit Alkohol und Salzsäure nach E. Fischer acetalisiert, die Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ liefert. Die Substanz entsteht aber nach der Beschreibung in unbefriedigender Ausbeute, so daß dieser Weg als Ausgang für die beabsichtigte Synthese des Milchsäurealdehyds kaum in Frage kam. Später hat sich dann auch gezeigt, daß die Angaben von Harries über die Eigenschaften seines Acetals mit dem Befunde an dem in der folgenden Abhandlung beschriebenen Aldehydacetal des Methylglyoxals nicht übereinstimmen. Die Struktur der letzteren Substanz steht durch den Aufbau eindeutig fest; der von Harries beschriebenen Verbindung ist daher vielleicht eine andere Formel zuzuschreiben, für die sich nach der Art der Entstehung mehrere Möglichkeiten bieten. Bei der näheren Untersuchung seines Acetals, die Hr. Harries damals in Aussicht gestellt hat, wird sich dies ja aufklären.

Eine weitere mit H. Roth durchgeführte Versuchsreihe zur Darstellung des Milchsäurealdehyds ging vom Dichloraldehyd aus. Mit Magnesiumbrommethyl entstand daraus Dichlorisopropylalkohol³⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHCl}_2$, der sich durch direkte Reduktion des Dichloracetons nicht hatte erhalten lassen. Im Vergleich mit der zugehörigen Ketoverbindung zeigte dieser Alkohol, das Aldehydchlorid des Milchsäurealdehyds, natürlich eine wesentlich geringere Alkaliempfindlichkeit, und so schien die Lösung der Aufgabe ziemlich nahe zu liegen. Wie die weiter unten mitgeteilten Versuche ergeben, ist aber auch hier der Ersatz des Chlors durch Hydroxyl oder Äthoxyl im ange-

¹⁾ Diese Berichte **31**, 1010 [1898]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 1633 [1905].

³⁾ Diese Berichte **40**, 212 [1907].

strebten Sinne nicht gelungen. Solange die Hydroxylgruppe frei ist, tritt, zum Teil wenigstens, entsprechend der Gleichung



Oxydbildung ein, und diese Verbindung konnte weder isoliert, noch in ein halogenfreies Äthoxylderivat übergeführt werden. Wird die Hydroxylgruppe des Dichlorisopropylalkohols durch einen Säurerest, z. B. Benzoyl, festgelegt, so spaltet sich dieses wieder ab, ehe das Halogen völlig ausgetauscht ist. Nicht anders verläuft der Vorgang, wenn zur Bindung der freien Hydroxylgruppe die Überführung in ein Acetal (mit Formaldehyd) gewählt wird, um so ein alkalienempfindlicheres Produkt zu erzielen.

Ich habe dann schließlich mit M. Lange¹⁾ den Weg eingeschlagen, der zum Ziele führte. Das Methylglyoxalacetal ist das Methylketon der Diäthoxy-essigsäure. Für die Darstellung solcher Methylketone von den zugehörigen Säuren aus bieten sich neuerdings zwei Wege: die Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl auf das Nitril²⁾ oder auf das Säureamid³⁾; aus anderen Säurederivaten entstehen gerade bei der Addition des leicht beweglichen Methyls fast ausschließlich tertiäre Alkohole.

Das Diäthoxyacetonitril ist nicht bekannt, und die Versuche zu seiner Darstellung führten nicht zum Ziele. Schon Bauer⁴⁾ hat sich vergeblich bemüht, aus Mono- oder Dichloracetonitril faßbare Äthoxyderivate zu erhalten; sein Befund konnte nur bestätigt werden. Die Herstellung des Nitrils aus Diäthoxyacetamid durch Wasser-Abspaltung mittels Phosphorsäureanhydrids verbot sich von vornherein wegen der Säureempfindlichkeit der Acetalgruppe.

Das Diäthoxyacetamid selbst ist in geringer Ausbeute nach einem von A. Schreiber⁵⁾ angegebenen Verfahren von der Dichloressigsäure aus zugänglich. Das Darstellungsverfahren ließ sich sehr verbessern, aber es wurde mit 3 Mol. Magnesiumjodmethyl auf 1 Mol. des Säureamids etwa $\frac{1}{3}$ unverändertes Amid zurück- und sonst kein faßbares Produkt erhalten⁶⁾. Béis hat übrigens bereits angegeben

¹⁾ Vergl. die folgende Abhandlung.

²⁾ Blaise, *Compt. rend.* **132**, 38 [1901]; **133**, 271 [1901].

³⁾ Béis, *Compt. rend.* **137**, 575. ⁴⁾ *Ann. d. Chem.* **229**, 168.

⁵⁾ Jahresbericht **1870**, 641.

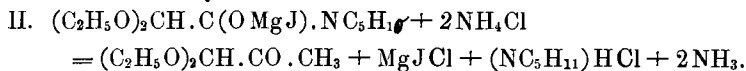
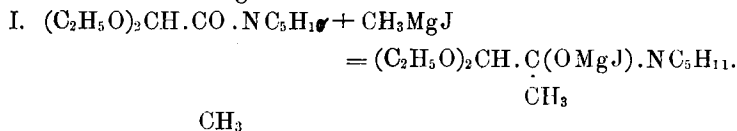
⁶⁾ Es war zur Zerlegung der Magnesiumverbindung ein Unterschub von verdünnter Schwefelsäure verwendet worden; vielleicht hätte die später beim Piperidid benutzte Salmiaklösung auch hier wenigstens etwas bessere Ergebnisse geliefert.

(l. c.), daß grade die Säureamide der niedrigen Säuren, z. B. Acetamid, nur geringe Ausbeuten an Keton liefern.

Bei der Ketondarstellung aus Säureamiden mit Halogenmethylmagnesium besteht der störende Übelstand, daß eine primäre Reaktion unter Methan-Entwicklung auftritt, z. B.



sodaß die entstehende Magnesiumverbindung mehr oder minder der Reaktion mit dem zweiten Mol. Halogenmagnesiummethyl entzogen wird. Es lag nahe, zu versuchen, ob sich disubstituierte Säureamide für diesen Zweck besser eignen, zumal für die Gewinnung von Aldehyden schon disubstituierte Formamide¹⁾ benutzt worden sind. Von der Diäthoxyessigsäure sind bisher Säureamide sekundärer Basen nicht beschrieben. Da die Gewinnung des Diäthylamids Schwierigkeiten²⁾ bot, wurde das bequem herstellbare Piperidid herangezogen, und das hat sich im vorliegenden Falle zur Ketondarstellung vorzüglich brauchbar erwiesen. Es scheint, daß hier die stark basische Natur des Piperidin-Restes das zunächst entstehende Additionsprodukt besonders beständig macht und so den Vorgang auf der Ketonstufe festhält. Das Piperidid entsteht aus dem Diäthoxyessigester bei andauerndem Erhitzen mit Piperidin und zeitweiligem Abdestillieren des Alkohols in einer Ausbeute bis 96 % der Theorie. Die Anlagerung von Magnesiummethyljodid und Zerlegung des Additionsprodukts durch Salmiaklösung verläuft mit 75 % Ausbeute im Sinne der Gleichungen:



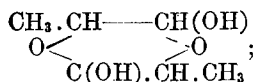
Das so erhaltene Methylglyoxalacetal liefert durch Reduktion mit Natrium und Alkohol etwa 70 % der Theorie an Rohprodukt und 60—62 % ganz reines Milchsäurealdehyd-acetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{O C}_2\text{H}_5)_2$.

Bei der hydrolytischen Spaltung des Acetals mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure ohne Erwärmen erhält man die wäßrige Lösung des freien Aldehyds und daraus beim Abdampfen im Vakuum den Milchsäurealdehyd zunächst als Sirup, der nach kurzer Zeit krystallisiert.

¹⁾ Bouveault, Compt. rend. 137, 987.

²⁾ Es wurde vergeblich versucht, nach der Hofmann'schen Vorschrift für Säureamide (diese Berichte 15, 977 [1882]) aus diäthoxyessigsäurem Natrium und salzsaurem Diäthylamin das Amid zu erhalten.

In dieser Form ist er, wie alle¹⁾ niederen Zucker, bimolekular und entspricht demnach der Formel eines Halbacetals²⁾



er geht dementsprechend in wäßriger Lösung langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen in die monomolekulare Form über, wie der Gang der Werte bei der Molekulargewichtsbestimmung zeigt. Die Eigenschaften der reinen Verbindung wie ihrer Derivate lassen keinen Zweifel, daß sie vom isomeren Acetol durchaus verschieden ist.

Experimenteller Teil.

I. Derivate des Propionaldehyds.

(Bearbeitet von H. Schweitzer.)

Als Ausgangsmaterial für die Versuche in der β -Reihe diente das Acrolein. Es wurde in β -Chlorpropionacetal³⁾ übergeführt und aus diesem das β -Oxy-propiondiäthylacetal⁴⁾ gewonnen.

β -Oxy-propionaldehyd, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$.

Da beim Spalten des Acetals in wäßriger Lösung der entstandene Oxyaldehyd nicht isoliert werden konnte, wurde zu seiner Reindarstellung folgendermaßen verfahren. Je 15 g Oxyacetal werden in 50 ccm reinem Aceton gelöst und 2 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Das Gemisch bewahrt man 30 Stunden unter häufigem Umschütteln ohne jede Erwärmung bei Zimmertemperatur auf. Die Schwefelsäure wird alsdann mit einem geringen Überschuß der berechneten Menge Bariumoxyd in methylalkoholischer Lösung neutralisiert, das überschüssige Barium durch sofortiges Einleiten von Kohlensäure als Bariumcarbonat gefällt, die Lösung mit etwas Tierkohle versetzt und filtriert. Das Aceton und den Methylalkohol verdampft man unter Vermeidung jeder unnötigen Erwärmung im Vakuum, nimmt den Rückstand mit absolutem Äther auf und trocknet die klare Lösung scharf mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nach Verdunsten des Äthers im Vakuum läßt sich der Rückstand, welcher aus reinem Aldehyd nebst Kondensationsprodukten besteht, fraktionieren.

¹⁾ Das wurde zuerst am krystallisierten Glycerinaldehyd (diese Berichte **31**, 2394 [1898]) beobachtet, dann auch beim Glykolaldehyd und Dioxyceton (Journ Chem. Soc. **71**, 376 bezw. Compt. rend. **129**, 341).

²⁾ Vergl. diese Berichte **33**, 3097 [1900].

³⁾ Diese Berichte **31**, 1797 [1898]. ⁴⁾ Diese Berichte **33**, 2762 [1900].

Der β -Oxy-propionaldehyd, eine ölige Flüssigkeit von scharfem Geruch, siedet unter 12 mm Druck bei 75—78°¹⁾ (Faden ganz im Dampf), löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, bedeutend schwerer in Wasser. Er reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung bereits in der Kälte, dagegen Fehlings Lösung nicht. Die Ausbeute an reinem Produkt ist sehr gering. Aus 50 g Acetal entstanden etwa 1 g Aldehyd. Schon nach mehrtägigem Aufbewahren fängt er an, Fehlingsche Lösung zu reduzieren, indem sich wohl durch Kondensation α, β -ungesättigte Aldehyde bilden, der beißende Geruch schwindet, die Substanz wird fast unlöslich in Wasser und nimmt schließlich die Konsistenz des Glycerins an.

0.1792 g Sbst.: 0.3200 g CO₂, 0.1346 g H₂O.

C₃H₆O₂. Ber. C 48.64, H 8.11.

Gef. » 48.72, » 8.34.

β -Jod-propiondimethylacetal, CH₂J.CH₂.CH(OCH₃)₂.

10 g β -Chlorpropionmethylacetal²⁾ werden mit 12 g (2 Mol.) Jodkalium und 50 ccm Methylalkohol 10 Stunden im Schießrohr bei 100° erwärmt. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols auf dem Wasserbade schied sich beim Zusetzen von Wasser ein Öl ab, das in Äther aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet wird.

Es stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit von intensivem, an Chloracetal erinnernden Geruch dar, die unter 60 mm Druck bei 85° siedet. Im Gegensatz zum entsprechenden Jodäthylacetal (Frank) zeichnet es sich durch eine bemerkenswerte Beständigkeit aus. Ausbeute 30 % der Theorie.

0.2621 g Sbst.: 0.2720 AgJ.

C₅H₁₁O₂J. Ber. J 55.21. Gef. J 55.08.

Versuche zur Darstellung des α -Oxy-propionacetals.

Als Ausgangspunkt für die α -Derivate des Propionaldehyds diente der käufliche freie Aldehyd, der nach E. Fischer und Giebe³⁾ in das Acetal übergeführt und nach Kraus⁴⁾ bromiert wird. Schüttelt man das so erhaltene α -Brompropiondiäthylacetal mit verdünnter Kali- oder Natronlauge bei 110°⁵⁾, so ist das Resultat vollständige Zersetzung des Bromacetals zu harzigen Produkten. Vermeidet man dagegen ein Steigen der Temperatur

¹⁾ Nef (Ann. d. Chem., 335, 219) fand 90° bei 18 mm Druck.

²⁾ Emmerich, Diss. Berlin 1902.

³⁾ Diese Berichte 30, 3053 [1897].

⁴⁾ Inaug.-Diss. Berlin 1895.

⁵⁾ Diese Berichte 33, 2760 [1900].

über 80° und setzt das Schütteln 10 Tage lang fort, dann läßt sich durch Aussalzen mit Pottasche und Ausäthern der Lösung aus dem Reaktionsprodukt neben unverändertem Bromacetal ein leicht flüssiges Öl isolieren. Dieses erwies sich jedoch durch seinen Sdp. 122–123°, sowie durch seine Spaltbarkeit mit verdünnten Säuren zu dem leicht erkennbaren Acrolein als Acroleinacetal.

Derselbe Erfolg wurde erzielt bei Anwendung von Magnesiumoxyd und Calciumoxyd an Stelle der stärker wirkenden Kali- resp. Natronlauge.

Durch Bromieren des Dimethylpropionacetals erhält man ebenso das

α -Brom-propiondimethylacetal, $\text{CH}_3\text{.CHBr.CH(OCH}_3)_2$,

eine dem Brompropiondiäthylacetal sehr ähnliche Flüssigkeit vom Sdp. 52° unter 12 mm Druck.

0.1825 g Sbst.: 0.1871 g Ag Br.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$. Ber. Br 43.71. Gef. Br 43.62.

Mit diesem Bromacetal wurden die Versuche außerdem so variiert, daß es mit Bleihydroxyd und feuchtem Silber- oder Quecksilberoxyd im Bombenrohr 2–3 Tage bei 40–50° geschüttelt wurde. Es wurde abermals Bromwasserstoff abgespalten und gleichzeitig die verhältnismäßig leicht zerstöbare Methylacetalgruppe zur Säure oxydiert. Die Acrylsäure wurde durch die Analyse ihres in Nadeln krystallisierenden, charakteristischen Bleisalzes, sowie an ihrer Eigenschaft, in wäßriger Lösung momentan Brom zu addieren, erkannt.

0.2282 g Sbst.: 0.1970 g PbSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{Pb}$. Ber. Pb 59.31. Gef. Pb 58.94.

Auch das mit in diese Versuchsreihe hineingezogene Amino-acetal, $\text{CH}_3\text{.CH(NH}_2\text{).CH(OC}_2\text{H}_5)_2$ ¹⁾, lieferte mit Nitrit keine faßbaren Resultate.

II. Derivate des 1.1-Dichlor-acetons.

(Bearbeitet von A. Köppen.)

1.1-Dichloraceton-diäthylacetal, $\text{CH}_3\text{.C(OC}_2\text{H}_5)_2\text{.CHCl}_2$.

Die Darstellung erfolgte unter genauer Einhaltung der von Claisen²⁾ für die Gewinnung von Ketoacetalen gegebenen Vorschrift und liefert gute Ausbeuten. Das Acetal ist eine farblose, in Wasser unlösliche, mit den üblichen organischen Solvenzien, auch Petroläther, mischbare Flüssigkeit von eigenartigem, an Campher erinnerndem Geruch. Sdp. bei 8 mm Druck 76°, bei Sdp. 767 mm 183–184°.

0.3305 g Sbst.: 0.5115 g CO_2 , 0.2125 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 41.80, H 6.97.

Gef. » 42.21, » 7.19.

¹⁾ Kraus, Inaug.-Diss. Berlin 1895.

²⁾ Diese Berichte 31, 1012 [1898].

1.1-Dichloraceton-dimethylacetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CHCl}_2$.

Das Dimethylacetal wird ebenso wie die vorstehende Verbindung beim Ersatz von Äthyl- durch Methylalkohol gewonnen, aber mit sehr viel geringerer Ausbeute. Farblose, mit den üblichen organischen Solvenzien leicht mischbare Flüssigkeit von starkem, campherähnlichem Geruch. Sdp. bei 9 mm Druck 63°, bei 767 mm 170—171°.

0.3219 g Sbst.: 0.4126 g CO_2 , 0.1719 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 34.68, H 5.78.

Gef. » 34.95, » 5.95.

Die Versuche, das Methylglyoxal selbst aus dem Dichloraceton darzustellen, wurden abgebrochen, nachdem diese Substanz durch die Ozonmethode von Harries leichter zugänglich geworden war. Erwähnt sei davon das eigenartige Verhalten gegen Natriumnitrit, das nach der Gleichung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2 + 2\text{NaNO}_2 = 2\text{NaCl} + \text{N}_2\text{O}_3 + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$ den Ersatz des Chlors durch Sauerstoff bewirken sollte. Werden 5 ccm ($\frac{1}{20}$ Mol.) Dichloraceton mit 7 g Natriumnitrit ($\frac{2}{20}$ Mol.) und 20 ccm Wasser einige Stunden am Rückflußkühler erwärmt, so tritt eine andauernde kräftige Gasentwicklung auf (etwa 10 ccm pro Minute), und die Analyse des Gases zeigt, daß eine vollständige Aufspaltung eingetreten ist (gef. CO_2 28.6, CO 38.4, O 12.4, Rest 20.6%). Wird als Lösungsmittel verdünnter Methylalkohol (10 ccm Wasser, 40 ccm Methylalkohol) angewendet, sodaß das Dichloraceton gelöst ist, so findet die Umsetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt und wird stürmisch bei Zugabe einer geringen Menge Kupfer.

III. Derivate des Dichlor-isopropylalkohols.

(Bearbeitet von H. Roth.)

Die Einwirkung von Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung auf den Dichlorisopropylalkohol verläuft sehr stürmisch, wenn man nicht durch gute Kühlung die allmähliche Selbsterwärmung des Gemisches ausschließt. Bei 0° zeigt nach $1\frac{1}{2}$ —2-tägigem Stehen die Titration Umsetzung von 80—90%. Es wurde sowohl mit Natriumäthylat wie -methylat bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur in alkoholischer Lösung wie in absolutem Äther gearbeitet, und zwar jedesmal nach Unterbrechung der Reaktion mit alkoholischer Salzsäure neutralisiert, vom Chlornatrium abfiltriert und der Alkohol fraktioniert abdestilliert. Die Destillate über 100° sotten aber stets in ziemlich weiten Grenzen und erwiesen sich als chlorhaltig. Bei zwei Versuchen mit Natriummethylat, bei denen der Chlorgehalt sehr gering geworden war, wurden z. B. Werte erhalten, die zwischen den für $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \end{array} \cdot \text{CH} \cdot \text{OCH}_3$ (Ber. C 54.54,

H 9.09) und für $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ (Ber. C 50.00, H 10.00) liegen, nämlich Gef. C 53.34, 52.34, H 9.81, 9.63.

Ebensowenig gelang ein vollständiger Austausch des Chlors durch Erwärmen mit Ameisensaurem oder essigsäurem Alkali oder Silberacetat mit oder ohne Zugabe von Jodnatrium¹⁾.

Benzoyl-dichlor-isopropylalkohol.

12.9 g Dichlorisopropylalkohol ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 14 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Benzoylchlorid werden im Ölbad am Rückflußkühler, der mit einem Chlorecalcium-Rohr verschlossen ist, 4 Stunden auf 150° erhitzt, die leichter flüchtigen Bestandteile unter 9 mm Druck bis 130° abgetrieben und der Rückstand zweimal im hohen Vakuum destilliert. Die Benzoylverbindung geht dann unter 0.15—0.17 mm Druck bei 92—94° über (Badtemperatur 130—140°); Ausbeute über 80 % der Theorie.

0.1958 g Sbst.: 0.2420 g AgCl.

Ber. Cl 30.47. Gef. Cl 30.56.

Die Umsetzung dieses Benzoesäureesters mit Natriummethylat liefert nur halogenhaltige Produkte, deren Analysenwerte zwischen der Theorie für Benzoesäuremethylester und Benzoyl-milchsäureacetal schwanken. Eine Trennung des Gemenges ließ sich nicht erzielen.

Formaldehyd-Dichlor-isopropylacetal.

Die Darstellung dieses Acetals erfolgte unter Innehaltung der Vorschrift, die Henry²⁾ für die entsprechende Trichlorisopropylverbindung gegeben hat. Abänderungen der Mengenverhältnisse, insbesondere bezüglich des Paraformaldehyds und Chlorzinks, lieferten keine besseren Ausbeuten, als dort angegeben sind. Zur Isolierung empfiehlt es sich, das Reaktionsprodukt mit etwa dem gleichen Volumen Wasser und dem 4—5-fachen Volumen Petroläther durchzuschütteln, dann die Petrolätherlösung mit Phosphorsäureanhydrid zu trocknen und abzufiltrieren. Nach Einengen der Lösung wird zunächst unter 10 mm Druck destilliert und drei Fraktionen: I. bis 90°; II. bis 160°; III. bis 188° (gering) aufgefangen. Die zweite wurde bei 764 mm Druck ausfraktioniert und der bei 260—280° übergehende Teil zur Entfernung von Formaldehyd im hohen Vakuum destilliert. Unter 0.2 mm Druck Sdp. 81° (Bad 112°). Aus 51.6 g Alkohol wurden 12.7 g des Acetals gewonnen.

$C_7H_{12}O_2Cl_4$. Ber. Cl 52.6. Gef. Cl 52.44.

Die Umsetzung des Acetals mit $NaOC_2H_5$ oder $NaOCH_3$ liefert erst nach 24 Stunden Erhitzen mit der doppelten theoretischen Menge an Natrium-

¹⁾ Vielleicht würde die Anwendung der neueren Erfahrungen, die bezüglich der Umsetzung des Pinenhydrochlorids in der Technik gemacht worden sind, auch hier zu besseren Ergebnissen führen. Aber eine Wiederaufnahme dieser Versuche bietet nach Auffindung eines anderen Weges zum Milchsäurealdehyd kein besonderes Interesse mehr.

²⁾ Bull. de l'Académie royale de Belgique 1904 (1161—71), S. 1164.

alkoholat halogenfreie Produkte von völlig unbestimmtem Siedepunkte (zwischen 80° und 300°) die in der Kälte Fehlingsche Lösung reduzieren und Permanganat sofort entfärben; es war also Aufspaltung erfolgt.

IV. Milchsäurealdehyd,

(bearbeitet von M. Lange)¹⁾.

10.4 g (0.07 Mol.) Milchsäurealdehydacetat (vergl. die folgende Abhandlung) werden mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur vermischt, wobei eine geringe Trübung entsteht. Nach 3 Tagen wird die Lösung mit 0.35-fachnormalem Barytwasser genau neutralisiert, über Nacht stehen gelassen, die vom Baryt abfiltrierte Lösung im Vakuum bei 12—13 mm Druck und 30—35° Wasserbad-Temperatur eingedampft bis auf ca. 5—10 ccm und die Vorlage dabei mit Kältemischung gekühlt. Der zurückbleibende Sirup, über Schwefelsäure etwas konzentriert (4.9 g), trübt sich nach eintägigem Stehen im Eisschrank (im Exsiccator ohne Schwefelsäure) und die Krystallisation schreitet nun bei öfterem Umrühren schnell vorwärts. Nach 5 Tagen mit einer kleinen Porzellannutsche abgesaugt, liefert der Krystallbrei 1.9 g einer schneeweißen, aus kurzen Prismen oder Tafeln bestehenden, weichen Masse, die nach dem Abpressen auf Ton gegen 98° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt. Dieses Rohprodukt wurde im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet und analysiert.

0.1960 g Sbst.: 0.3543 g CO₂, 0.1458 g H₂O.

C₃H₆O₂. Ber. C 48.62, H 8.17.

Gef. » 49.30, » 8.32.

Zur Reinigung wurden 4 g des abgesaugten, nicht weiter getrockneten Rohprodukts dreimal mit je 1 ccm destilliertem Wasser verrührt, jedesmal etwa 10 Minuten stehen gelassen und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde an der Pumpe abgesaugt; es blieben 2.7 g zurück, die im Schwefelsäure-Vakuummexsiccator über Nacht getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt war nicht geändert; die Substanz beginnt bei 96° zu sintern und schmilzt bei 98°, aber es wurden nun richtige Analysenwerte erhalten.

0.1910 g Sbst.: 0.3620 g CO₂, 0.1533 g H₂O.

C₃H₆O₂. Ber. C 48.62, H 8.17.

Gef. » 48.83, » 8.49.

2.5 g krystallisierter Milchsäurealdehyd wurden im Glycerinbade bei 9 mm Druck erwärmt; bei etwa 110° Badtemperatur beginnt der langsame Übergang eines flüssigen Destillats, das stark zunimmt, wenn die Badtemperatur bis 130° gesteigert wird. Einige Zeit nach Er-

¹⁾ Nach dem Übergange des Hrn. Dr. Lange in die Praxis hat mich Hr. Dr. B. Mylo bei der Fertigstellung der Versuche mit Geschick und Eifer unterstützt.

reichung dieses Punktes schmilzt die Substanz und geht bis auf 0.15 g Rückstand bei etwa 70° über. Das Destillat, im Vakuum wieder erhitzt, verflüchtigt sich allmählich bei einer mit der Badwärme steigenden Temperatur.

Badtemperatur	80—105°	Innentemperatur	30—45° Spur
	105—115°		45—58°
	115—125°		58—66° Hauptmenge
	125—130°		66—70°

Das Verhalten zeigt, daß es sich hier nicht um das unveränderte Sieden der einheitlichen Substanz, sondern um den allmählichen Zerfall eines Polymeren handelt, das vermutlich in mono-molekularer Form übergeht und sich im Destillat schnell wieder polymerisiert. Dafür spricht auch, daß der zunächst dünnflüssige Inhalt der Vorlage unter Selbsterwärmung um etwa 20° in wenigen Minuten dickflüssig wird. Das Polymerisationsprodukt ist von dem ursprünglichen kristallisierten Milchsäurealdehyd verschieden, denn es läßt sich durch Anrühren damit nicht zur Krystallisation bringen; nach sieben Tagen begann aber in einer nicht angerührten Probe von selbst Krystallisation. Wird der kristallisierte oder flüssige Milchsäurealdehyd in kleinen Mengen bei gewöhnlichem Druck erhitzt, so tritt ebenfalls Destillation ohne Schwärzung oder sonst erkennbare Zersetzung ein, aber, wie es scheint, unter teilweiser Umlagerung in Acetol, denn nun ist an Stelle des eigenartigen scharfen Geruches des flüchtigen Aldehyds ein charakteristisch brenzlicher Acetolgeruch getreten. Dieser Vorgang soll noch näher untersucht werden.

Der kristallisierte reine Aldehyd schmeckt schwach bitter und ist geruchlos; die konzentrierte wäßrige Lösung gibt beim Erwärmen Dämpfe von scharfem, ranzigem Geruch, der wohl der monomolekularen Form zukommt.

Die Substanz kristallisiert aus sehr wenig Methylalkohol oder Äthylalkohol in großen, flachen, durchsichtigen, schiefen Nadeln, die bei 101° sintern und erst durch längeres Erhitzen auf 105° schmelzen. Der Aldehyd ist sehr schwer löslich bezw. unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther, Ligroin, Xylol und Chloroform, leicht in Eisessig, namentlich in der Wärme, ziemlich leicht in Aceton und warmem Alkohol und in Wasser. Beim Erwärmen mit Alkali färbt sich die Lösung je nach der Konzentration gelb bis braun. Die wäßrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte und Tollenssche Lösung in starker Verdünnung momentan unter Spiegelbildung und rötet auch fuchsin-schwellige Säure in der Kälte. Die 1-prozentige Lösung zeigte deutliche Färbung bei frisch destilliertem Aldehyd in 10 Sekunden, beim kristallisierten in einer Minute, bei dem dickflüssigen Aldehyd,

sieben Tage nach der Destillation, in 2 Minuten; nach 10 Minuten waren alle Proben gleich stark gefärbt.

Bei 2 Minuten langem Kochen von 0.125 g, 0.050 g und 0.025 g reinem, krystallisiertem Milchsäurealdehyd in je 25 ccm Wasser mit 50 ccm Allihnscher Lösung wurden 0.222 g, 0.088 g und 0.046 g Kupfer gefunden oder für 1 g Milchsäurealdehyd im Mittel 1.8 g Kupfer; gleiche Gewichtsmengen Glucose hätten unter diesen Bedingungen 0.242 g, 0.0985 g bzw. 0.0485 g ergeben. Das Reduktionsvermögen ist also etwa 92 % von dem des Traubenzuckers auf gleiche Gewichte bezogen, das molekulare Reduktionsvermögen 34.5 % von dem molekularen Reduktionsvermögen der Glucose. Auf Grund der Gehaltsbestimmung aus dem Reduktionsvermögen konnte das Verhalten des Acetals bei der Spaltung und der wäßrigen Aldehydlösung bei der Destillation bequem verfolgt werden.

0.03 Mol. Acetal (4.4 g), in der oben angegebenen Weise gespalten, gaben z. B. 10.65 ccm konzentrierte Lösung und 107.5 ccm Destillat. Von der konzentrierten Lösung gab 1 ccm beim Kochen mit Allihnscher Lösung 0.3077 g metallisches Kupfer, vom Destillat 10 ccm 0.0167 g Kupfer, entsprechend 3.2770 g für den Rückstand und 0.1804 g für das Destillat, zusammen 3.4574 g Kupfer = 1.92 g Milchsäurealdehyd, was auf 0.03 Mol. Acetal einer Spaltung zu etwa 80 % entspricht. Aus diesen Werten folgt weiter, daß durch zweimalige Destillation im Vakuum ohne Kolonne in das Destillat 5.2 % des vorhandenen Aldehyds mit den Wasserdämpfen übergehen.

In frisch bereiteter wäßriger Lösung ist der Aldehyd zunächst bimolekular und geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller beim Erwärmen in die monomolekulare Form über. Die nachfolgende Tabelle gibt den Gang des Molekulargewichts, Nr. 1—3 sind frisch bereitete Lösungen, Nr. 4 nach 12 Stdn., Nr. 5 nach 41 Stdn., Nr. 6 auf nachfolgendes einstündiges Erwärmen auf 50°, Nr. 7 nach im ganzen 3-stündigem und Nr. 8 nach weiterem 3-stündigen Erwärmen beobachtet.

	Wasser	Substanz	Depression	Mol.-Gew.
1.	14.00	0.0824	0.086	125.6
2.	12.68	0.0625	0.069	132.2
3.	»	0.2020	0.226	130.4
4.	»	»	0.318	92.7
5.	»	»	0.329	89.6
6.	»	»	0.359	82.1
7.	»	»	0.353	83.5
8.	»	»	0.370	79.6

Konstante 18.5, Mol.-Gew. für $(C_3H_6O_2)_2 = 148$, für $C_3H_6O_2 = 74$.

Milchsäurealdehyd-phenylhydrazon.

0.74 g Aldehyd werden mit 4 ccm Wasser, 4 ccm frisch destilliertem Phenylhydrazin und 50 ccm 50-prozentiger Essigsäure zusammengegeben. Nach 10 Minuten beginnt die Krystallisation eines farblosen Niederschlags, der nach $\frac{3}{4}$ Stdn. abgesaugt und zweimal mit wenig angesäuertem Wasser ausgewaschen wird; das Rohprodukt, im Vakuumexsiccator getrocknet, schmilzt bei 90–92°; aus wenig Benzol unter einer kleinen Zugabe von Petroläther umkrystallisiert, prismatische Blättchen, Schmp. bei 93°, die entsprechende Acetolverbindung bei 97–98°¹⁾.

0.1358 g Sbst.: 19.9 ccm N (17.5°, 768 mm).

Ber. N 17.18. Gef. N 17.14.

Osazon.

Die Mutterlauge des Phenylhydrazons wurde 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich rotgelb und scheidet ein rotbraunes Öl ab, das über Nacht krystallinisch wird. Das Produkt wurde nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit in Äther gelöst und mit Wasser zum vollkommenen Verschwinden der sauren Reaktion ausgeschüttelt. Der Äther verdunstet, der Rückstand mit Chloroform und Petroläther angerieben, auf Ton gestrichen und dann aus wenig Benzol unter Zusatz von etwas Petroläther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt, wie die Mischprobe erwies die Substanz als Methylglyoxalosazon.

Nitrophenylhydrazon.

3.0 g des Acetals werden mit 30 ccm n_{10} -Schwefelsäure $\frac{3}{4}$ Stdn. bei 40–45° erwärmt, mit Eis gekühlt, mit einer konzentrierten Lösung von 0.25 g Natriumcarbonat und die nunmehr schwach alkalisch reagierende Lösung mit einer solchen von 3.0 g Nitrophenylhydrazin in 140 ccm Alkohol (filtriert) versetzt, im Vakuum bei 25° eingedampft und in den Exsiccator gestellt; allmählich erstarrt das abgeschiedene Öl zu einem braunen Krystallbrei. Dieser liefert, aus Benzol dreimal umkrystallisiert, 1.0 g hellgelbe Prismen vom Schmp. 124° (korr.); die entsprechende Acetolverbindung hat den Schmelzpunkt 190–191°.

0.1425 g Sbst.: 0.2745 g CO₂, 0.1734 g H₂O. — 0.1175 g Sbst.: 20.9 ccm N (19°, 758 mm).

Ber. C 51.63, H 5.30, N 20.13.

Gef. » 52.54, » 5.76, » 20.41.

¹⁾ Compt. rend. 133, 231.

Der zu hohe Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff hat wahrscheinlich seinen Grund darin, daß dem Hydrazon noch etwas Nitrophenylosazon beigemischt ist.

Bequemer und reiner erhält man das Hydrazon aus dem Aldehyd; dasselbe schmilzt dann, aus Benzol oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 128—129°.

567. A. Wohl und M. Lange: Aufbau des Milchsäurealdehyds.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1908.)

Diäthoxy-essigester.

Die Verbindung ist zunächst von A. Schreiber¹⁾ aus Dichloressigsäure erhalten worden, aber die Arbeit nach seiner Vorschrift ist für die Darstellung größerer Mengen recht unbequem und liefert im günstigsten Falle eine Ausbeute von 25% der Theorie Rohprodukt, auf angewandte Dichloressigsäure berechnet. Die Herstellung der entsprechenden Dimethoxyverbindungen verläuft nicht günstiger. W. Traube²⁾ hat dann angegeben, daß der Diäthoxyessigester neben anderen Produkten bei der Reduktion des Oxalsäureesters mit Natriumamalgam erhalten wird, aber auch nur zu etwa 15—20% der Theorie auf angewandten Oxalester. Wir haben uns bei der Darstellung sowohl eines dem Schreiberschen gegenüber verbesserten Verfahrens von der Dichloressigsäure³⁾ aus, wie der Glyoxylsäure bedient, die durch elektrolytische Reduktion der Oxalsäure⁴⁾ leicht zugänglich ist.

Darstellung aus Dichlor-essigsäure.

Ein Rundkolben von 2 l mit Rückflußkühler wird mit 400 ccm Alkohol beschickt und durch den Kühler 32 g (1.4 Mol.) Natrium so schnell eingetragen, daß sich die gesamte Natriummenge ohne äußere Wärmezufuhr auflöst. Zu der noch heißen Lösung werden nun innerhalb 10—15 Min. unter gleichzeitigem Einleiten eines kräftigen Wasser-

¹⁾ Jahresber. 1870, 641. ²⁾ Diese Berichte 40, 4942 [1907].

³⁾ Dichloressigsäure entsteht in erheblichen Mengen als Nebenprodukt bei der technischen Chlorierung der Essigsäure für Indigo.

⁴⁾ Kinzberger & Co. D. R. P. 163842; Tafel, diese Berichte 37, 3187 [1904].