

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. Schreiber<sup>1)</sup> 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. Traube<sup>2)</sup> 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 Dichloressigsäure<sup>3)</sup> aus, wie der Glyoxylsäure bedient, die durch elektrolytische Reduktion der Oxalsäure<sup>4)</sup> 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-

<sup>1)</sup> Jahresber. 1870, 641. <sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 4942 [1907].

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

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

stoffstromes, und zwar so, daß die Lösung andauernd im Sieden bleibt, unter Umschütteln 34 ccm (0.4 Mol.) Dichloressigsäure zugetropft. Dann wird der Rundkolben in einem Wassertopf 3 Stunden auf ca. 90° erwärmt. Durch das Eintauchen des Kolbens und das Einleiten von Wasserstoff wird im Gegensatz zum Erhitzen auf dem Wasserbade das überaus lästige Stoßen vermieden, welches bei der großen Menge ausgeschiedenem Kochsalz sonst den Kolben gefährdet. Die Titration auf Chlor zeigt, daß nach dieser Zeit der Umsatz quantitativ erfolgt ist. Dann wird der Kolben mit Kältemischung stark abgekühlt und die Lösung unter gehörigem Schütteln mit soviel alkoholischer Salzsäure versetzt, daß ein Überschuß von 0.2 Mol. HCl vorhanden ist. Angewandt wurden 125 ccm 6.45-fachnormaler alkoholischer Salzsäure. Obwohl die Veresterung, wie durch titrimetrischen Vergleich von Gesamtsäuregehalt und Chlorgehalt sich ergibt, fast sofort quantitativ erfolgt, ist es doch für die Ausbeute von Vorteil, wenn man die Lösung über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Dann wird die Lösung wieder unter starker Abkühlung mit Natriumalkoholat neutralisiert, vom Kochsalz nunmehr abgesaugt und mit Äther gut nachgewaschen. Das Filtrat wird zunächst aus einem gewöhnlichen Destillierkolben im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur (30° Wasserbad) eingedampft (dabei ist die Vorlage mit Kältemischung zu kühlen), der Vorlauf nochmals unter gewöhnlichem Druck mit einer Zehnkugelsonne auf dem Wasserbade eingedampft, wobei man bei den hier angegebenen Mengenverhältnissen noch etwa 3—4 g Ester gewinnt. Die vereinigten Rückstände — ein gelblich gefärbtes Öl, welches in der Regel durch etwas vorher in Lösung befindliches Kochsalz und durch Verseifung entstandenes diäthoxyessigsäures Natrium verunreinigt ist — werden mit Äther und gerade soviel Wasser aufgenommen, daß man 2 klare Schichten erhält, die untere wäßrige Schicht wird abgelassen und noch zweimal ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers (stets mit einer Kolonne) der zurückbleibende Ester im Vakuum destilliert. Man erhält so (außer einem zwischen 72—76° bei 10—12 mm Druck siedenden Vorlauf von 3 g) 48.7 g Hauptdestillat, das unter 10—12 mm bei 75—77° übergeht. Die Ausbeute beträgt also 69.5%; Rückstand im Kolben 3.9 g vermutlich unreines diäthoxyessigsäures Natrium. Durch nochmalige Destillation im Vakuum, die fast quantitativ verläuft, erhält man den Ester vollständig rein.

0.109 g Sbst.: 0.2208 g CO<sub>2</sub>, 0.0901 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 54.54, H 9.09.

Gef. » 54.85, » 9.18.

Die Versuche, Diäthoxyessigester statt aus Dichloressigsäure aus Dichloressigester darzustellen, ergaben unbefriedigende Ausbeuten<sup>1)</sup>.

#### Diäthoxyessigester aus Glyoxylsäure.

Von der Firma Kintzlberger & C. in Prag wurden uns freundlicher Weise 10 l etwa 5—6-prozentiger Glyoxylsäurelösung zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken. Die Lösung wurde mit Natriumbicarbonat neutralisiert und dann unter Rühren mit einer Lösung von 1500 g (statt 1259 g) krystallisiertem Chlorcalcium in 500 ccm Wasser versetzt. Am nächsten Tage wurde das ausgeschiedene glyoxylsaure Calcium abgesaugt, einmal mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet (870 g).

Das bei Konzentration der Mutterlaugen weiter abgeschiedene Salz (276 g) enthält nur noch geringe Mengen glyoxylsaurer Calcium (entsprechend etwa 10 g Ester).

190 g Calciumsalz (1 Mol.) wurden mit 1 l 4-fach normaler alkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln belassen und die Veresterung durch Titration kontrolliert; nach 2—3 Tagen ist Gleichgewicht eingetreten. Nun wird die Mischung in einem dünnwandigen Erlenmeyer-Kolben unter starker Abkühlung und Turbinieren mit etwa 5,8-fachnormalem alkoholischem Ammoniak neutralisiert, vom Kochsalz abgesaugt, mit Äther nachgewaschen, der Äther verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. So wurden 175 g und aus dem nochmals destillierten Vorlauf noch 8 g, zusammen also 183 g, Ester erhalten, d. i. 52% der Theorie. Wird statt des zweitägigen Stehens 4—5 Stunden auf 68—70° erhitzt, so beträgt die Ausbeute ca. 45%. Dabei wurde beobachtet, daß beim Erhitzen über 70° eine andauernde Gasentwicklung auftrat; das Gas besteht wesentlich aus Äthylen, wird also durch die Einwirkung von Salzsäure und Chlorcalcium auf den Alkohol gebildet.

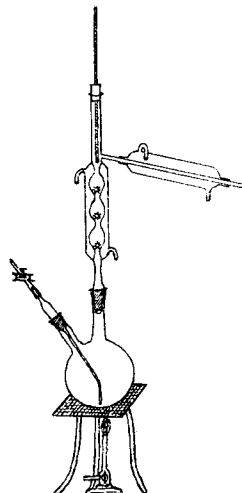
#### Diäthoxyessigsäure-piperidid $(C_2H_5O)_2CH.CO.NC_5H_{10}$ .

Zur Darstellung des Piperidids bedienen wir uns der in der Zeichnung auf S. 3615 dargestellten Einrichtung, bei der der aufgesetzte Rückflußkühler, nach Ablassen des Kühlwassers oder Einstellen auf bestimmte Temperatur, als Kolonne wirkt.

59 g Diäthoxyessigester werden mit 1½ Mol. = 49 ccm entwässertem Piperidin 17 Stunden unter Rückfluß zum gelinden Sieden erhitzt, wobei sich der Siedepunkt (in der Flüssigkeit gemessen) von 121° auf 111° erniedrigt. Nun wird das Wasser aus dem Mantel der

<sup>1)</sup> Anm.: Dabei entsteht als Hauptprodukt eine unter 0,2 mm bei 102—105° (Bad 120°) siedende Substanz, vermutlich  $(C_2H_5O)_2CH.CO.C(O_2C_2H_5)_2.CO.O_2C_2H_5$ , in der aber noch ein Teil des Äthoxyls durch Chlor vertreten ist (annähernd  $C_{12}H_{21}O_6Cl$ ). Es soll versucht werden, das halogenfreie Kondensationsprodukt vom reinen Diäthoxyessigester aus direkt herzustellen.

Kolonne abgelaassen, das Ansatzrohr gekühlt und der gebildete Alkohol langsam soweit abdestilliert, bis das Thermometer der Kolonne 100° anzeigt. Das Destillat besteht aus Piperidin und Alkohol und enthält von letzterem (titriert und aus der Differenz berechnet) 9.2 g, entsprechend einem Umsatz von 61 %. Nach Zugabe von 10 ccm Piperidin wird wieder ca. 15 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt, wobei der Siedepunkt von 133.5° auf 126° sinkt (nach 10 Stunden) und dann konstant bleibt. Bis 100° gehen nun 10 ccm, enthaltend 4.8 g Alkohol, über. Das entspricht einem Gesamtumsatz von 91.5 %. Der Rückstand wird zunächst im gewöhnlichen Vakuum bis zur Ölbadtemperatur 110° (Vorlauf 7.4 g), dann im hohem Vakuum zweimal destilliert; so werden 65.2 g (91 % der Theorie) Piperidid erhalten. Im günstigsten Falle wurden auf diese Art 94.2 % oder, wenn man noch den zurückgewonnenen Ester abscheidet, 96.6 % reines Piperidid erhalten. Es stellt eine farblose, in reinem Zustande fast geruchlose



Flüssigkeit von glycerinartiger Konsistenz und starker Lichtbrechung dar und destilliert unter 0.12—0.15 mm Druck bei 87—90°. (Ölbadtemperatur 100—110°.) Es empfiehlt sich nicht, das Piperidid in sehr großen Portionen darzustellen oder zu verarbeiten, da sich allmählich beim Stehen Piperidinsalz im Piperidid bildet, das die Destillation erschwert. In diesem Falle muß es in Äther gelöst, mit Wasser gewaschen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet werden. Wenn der angewandte Diäthoxyessigester nicht besonders rein ist (er enthält oft Oxalsäure, namentlich wenn er aus Glyoxylsäure dargestellt wurde), so erhält man bei der Destillation im hohen Vakuum als Nachlauf Oxalylpiperidid, das durch den Schmelzpunkt identifiziert werden konnte.

0.2233 g Sbst.: 0.5025 g CO<sub>2</sub>, 0.2011 g H<sub>2</sub>O. — 0.2093 g Sbst.: 11.9 ccm N (18.4°, 772 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 61.40, H 9.77, N 6.51.

Gef. » 61.37, » 10.07, » 6.69.

Aldehydacetal des Methylglyoxals, CH<sub>3</sub>.CO.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

15 g Magnesiumband (2½ Mol.) werden mit 200 ccm trockenem Äther und 55 ccm Jodmethyl (3½ Mol.) in Lösung gebracht, durch eine kleine Nutsche ohne Filter von etwas unverändertem Magnesium

in einen Rundkolben von 1 l Inhalt abgegossen, mit Eis gekühlt und durch einen Tropftrichter langsam unter Umschütteln 54 g (1 Mol.) Piperidid hinzugegeben. An der Einfallsstelle eines jeden Tropfens bildet sich eine milchige Trübung, die aber beim Umschütteln wieder verschwindet, das letzte Drittel des Kondensationsproduktes löst sich nicht mehr in dem Überschuß an Magnesiumjodmethyl. Zum Schluß der Reaktion besteht der Kolbeninhalt aus einer grauen, zähen, gelatinösen Masse und einer ätherischen Lösung. Nachdem alles eingetragen ist, wird der Kolben im Wassertopf 3 Stunden auf 50° erhitzt, dann mit Kältemischung abgekühlt und sehr vorsichtig mit Eisstückchen und soviel konz. Ammoniumchloridlösung zersetzt, daß alles gelöst ist. Nach längerem Stehen im Scheidetrichter (1 l) hat sich die Flüssigkeit in 2 vollständig klare Schichten getrennt, eine obere ätherische, die das Keton enthält, und eine untere wäßrige. Diese untere Schicht wird durch eine möglichst große Nutsche abgesaugt, und erst, wenn die Hauptmenge der Flüssigkeit filtriert ist, läßt man die zwischen beiden Schichten befindliche Emulsion auf das Filter, sonst macht die in der wäßrigen Schicht aufgeschwemmte Magnesiumhydroxyd-Emulsion das Papier völlig undurchlässig. Das Filter wird dann noch zweimal mit Äther nachgewaschen. Die ätherische Lösung wird einmal mit recht wenig Wasser gut durchgeschüttelt, das wäßrige Filtrat wird viermal ausgeäthert, die ätherischen Auszüge einmal mit Wasser gewaschen und dann die vereinigten Waschwasser noch einmal ausgeäthert. Alle ätherischen Auszüge werden vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther mit einer Kolonne langsam auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand im gewöhnlichen Vakuum destilliert. Man erhält 29.4 g Keton (80.7% Rohausbeute); in anderen Versuchen mit denselben Mengenverhältnissen oder unter geringfügigen Abänderungen wurden 79.2%, 73.4% und 79.7% erhalten. Einmalige Destillation mit einer gut wirkenden Dreikugelkolonne liefert 94% der angewandten Menge reines Keton, so daß die Ausbeute hieran 70—76% beträgt.

I. 0.2355 g Sbst : 0.4969 g CO<sub>2</sub>, 0.2122 H<sub>2</sub>O. — II. 0.2282 g Sbst.: 0.4818 CO<sub>2</sub>, 0.1968 H<sub>2</sub>O.

Ber. C 57.49, H 9.65.

Gef. » I. 57.55, II. 57.58 » I. 10.08, II. 9.65.

I ist nur im Vakuum, II dann noch unter gewöhnlichen Druck destilliert. Der etwas zu hohe Wasserstoffgehalt bei I hat seinen Grund darin, daß das Keton auch nach zweimaliger Destillation im Vakuum noch Spuren Piperidin enthält, die durch Lackmuspapier nachweisbar sind. Diese geringe Verunreinigung erwies sich aber für die Beständigkeit der Verbindung sehr von Vorteil, so daß sich auch

für die Aufbewahrung anderer empfindlicher Acetale die Zugabe einer Spur Piperidin empfehlen dürfte.

Eine Portion Keton II war nach 3-monatlichem Stehen in einer verschlossenen Flasche sauer geworden, im übrigen aber vollständig klar und farblos. Eine Analyse zeigte nunmehr 54.04% Kohlenstoffgehalt und 9.70% Wasserstoff. 7.7 g dieses Ketons gaben bei zweimaliger Destillation im Vakuum nur noch 2 g annähernd reines Keton. Eine andere Portion Keton (I), die gleichfalls 3 Monate in einer braunen Stöpselflasche gestanden hatte und schwach alkalisch reagierte, lieferte bei einmaliger Destillation unter gewöhnlichem Druck (756 mm) 85% reines Keton zurück.

Es wurde auch versucht, vom Diäthoxyessigester aus direkt zum Keton zu gelangen durch Behandeln mit Alkylmagnesiumsalz unter Abkühlen mit Äther und fester Kohlensäure; aus 35.4 g Ester erhielten wir aber 27.8 g unverändert zurück, und nur 1.65 g eines ungefähr dem Keton gleichsiedenden Produkts, das ziemlich abweichende Analysenwerte lieferte (gef. C 56.24, H 9.32; ber. für Keton C 57.49, H 9.65; für Ester C 54.55, H 9.09).

Das Keton ist eine farblose wasserklare Flüssigkeit von acetonartigem Geruch, reagiert neutral und löst sich langsam in Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, wahrscheinlich unter Hydratbildung. Es destilliert unter 13—15 mm Druck bei 54—55° (korr.), unter gewöhnlichem Druck (761 mm) bei 161.7—161.8° (korr.) (Ölbadtemperatur 180—182°); spez. Gewicht 0.937. Es gibt in alkalischer Lösung (Bicarbonat) mit Semicarbazid ein Monosemicarbazon, in saurer Lösung ein Disemicarbazon.

Die von Harries<sup>1)</sup> erhaltene, als Aldehydacetal des Methylglyoxals formulierte Verbindung war unter 10 mm Druck bei 30° übergegangen und lieferte mit Bicarbonat und Semicarbazidchlorhydrat direkt das Disemicarbazon des Methylglyoxals.

#### Polymeres Keton.

Um dem Keton einen etwaigen Gehalt an tertiärem Alkohol zu entziehen, versuchten wir, dasselbe zu reinigen durch Behandeln mit Alkali und Benzoylchlorid und Abdestillieren in vacuo von dem voraussichtlich hochsiedenden Benzoylprodukt. Dazu werden 14.6 g Keton zweimal mit je 20 ccm 3.3-facher Kalilauge und 3 ccm Benzoylchlorid geschüttelt, ausgeäthert und nach Abtreiben des Äthers bei 15—16 mm Druck destilliert. Außer einigen Tropfen Vorlauf werden 8.8 g Keton vom Siedepunkt 59—65° und 4.7 g einer Flüssigkeit vom Siedepunkt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1633 [1905].

161—163° erhalten. Diese 4.7 g, nochmals im Vakuum destilliert, liefern 3.5 g vom Sdp. 158—159° (16 mm). Die Analyse zeigt, daß ein Produkt von derselben Zusammensetzung vorliegt, wie das Keton, also wohl nur eine Polymerisation durch das Alkali eingetreten ist. Die völlige Abwesenheit eines Benzoylproduktes (die Benzoesäure wurde in der alkalischen Lösung quantitativ wieder gefunden) beweist weiter, daß bei der Umsetzung des Piperidids mit dem Alkylmagnesiumsalz die Reaktion ganz auf der Ketonstufe stehen bleibt trotz des großen Überschusses an Magnesiumjodmethyl.

0.1729 g Sbst.: 0.3648 g CO<sub>2</sub>, 0.1521 g H<sub>2</sub>O.

Ber. (für Keton) x C 57.49, H 9.65.

Gef. » 57.54, » 9.84.

#### Monosemicarbazon des Ketons.

Zu einer in einer Krystallisierschale befindlichen Lösung von 3 g Keton in 10 ccm Alkohol wird eine kalt dargestellte Lösung von 2.2 g Semicarbazidchlorhydrat und 2.5 g (1½ Mol.) Natriumcarbonat in 10 ccm Wasser zugegeben. Dann wird die Lösung in einem Vakuumexsiccator über Natronkalk stehen gelassen. Nach ca. ¼ Stunde beginnen sich federartige weiße Flocken in der Lösung abzuschneiden. Am nächsten Tage wurde das Kondensationsprodukt (1.5 g) abgesaugt. Es sind schneeweiße weiche Krystalle, mikroskopische Nadeln, die nach dem Abpressen auf Ton bei 117° sintern und bei 123° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol erhält man 1.0 g vom Schmelzpunkt 132°. Da die Substanz nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium noch nicht wasserfrei war (gef. C 47.77, H 9.24), wurde sie 6 Stunden bei 100° getrocknet.

0.1912 g Sbst.: 0.3349 g CO<sub>2</sub>, 0.1462 g H<sub>2</sub>O. — 0.1781 g Sbst.: 30.7 ccm N (16°, 770 mm).

Ber. C 47.23, H 8.43, N 20.72.

Gef. » 47.77, » 8.55, » 20.36.

Das Monosemicarbazon ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin und warmem Benzol, schwer in Petroläther. Aus sehr wenig Benzol krystallisiert es in schmalen Prismen; aus der benzolischen Lösung fallen durch Petroläther lange, verfilzte, dünne Nadeln aus.

#### Disemicarbazon des Methylglyoxals.

Zu einer Lösung von 3 g Keton in 10 ccm Alkohol wird eine solche von 4.5 g (2 Mol.) Semicarbazidchlorhydrat und 6.0 g (statt 5.5 g) Natriumacetat in 20 ccm Wasser hinzugegeben. Die Lösung erwärmt sich schwach, bleibt aber farblos; sie beginnt sich nach 8 Minuten milchig zu trüben und einen weißen, pulverigen Niederschlag abzusetzen. Nach ca. ½-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur färbt sich die Lösung dunkler, und der Niederschlag wird zunächst gelb, dann grasgrün. Er wurde daher in Eis gestellt

und nach einiger Zeit abgesaugt. Der zurückbleibende gelbgrüne Niederschlag schmolz nach dem Abpressen auf Ton bei ca. 253° (korr.) unter starkem Schäumen zu einer braunen Flüssigkeit. Die so erhaltenen 3.1 g wurden zunächst einmal aus 850 ccm, dann nochmals aus 750 ccm kochendem Wasser umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden 1.5 g einer gelblich weißen, unendlich krystallinischen Masse erhalten. Die Substanz wird beim Reiben im Achatmörser stark elektrisch und schmilzt bei langsamem Erhitzen nicht besonders scharf bei 254° (korr.).

0.3334 g Sbst.: 0.4040 g CO<sub>2</sub>, 0.1692 g H<sub>2</sub>O. — 0.0872 g Sbst : 32.3 ccm N (16.4°, 774 mm).

Ber. C 32.20, H 5.41, N 45.21.

Gef. » 33.05, » 5.68, » 43.98.

Die nicht gut stimmenden Analysen haben ihren Grund wahrscheinlich darin, daß die Substanz sich bei der Darstellung schon etwas zersetzt hatte.

#### Phenylsazon des Methylglyoxals.

Zur weiteren Kennzeichnung des Ketons wurde das zugehörige Phenylsazon, das mit dem Methylglyoxalosazon identisch sein mußte, dargestellt:

1.5 g Keton werden mit einer noch schwach warmen Lösung von 3 Mol. = 3 ccm Phenylhydrazin in 5 ccm verdünnter Essigsäure versetzt; die Flüssigkeit trübt sich sofort gelblich weiß, erwärmt sich ziemlich stark und scheidet schnell einen citronengelben Niederschlag ab, so daß die Flüssigkeit zu einem Brei von Prismen erstarrt. Nach ¼-stündigem Stehen wird abgesaugt; der Schmelzpunkt des Rohprodukts liegt bei ca. 143°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus sehr wenig gewöhnlichem Alkohol erhält man 2.0 g vom Schmelzpunkt 148° (unkorr.), die durch Analyse und Mischprobe mit dem Methylglyoxalosazon identifiziert wurden.

0.1543 g Sbst.: 29 ccm N (16°, 768 mm).

Ber. N 22.26. Gef. N 22.14.

#### Reduktion des Ketons zum Acetal des Milchsäurealdehyds.

In einem Rundkolben von 500 ccm Inhalt mit Rückflußkühler und Tropftrichter wird zu 18.5 g Natrium ( $\frac{9}{10}$  Mol.) durch den Tropftrichter eine Lösung von 14.6 g (15.8 ccm) Keton in 100 ccm absol. Alkohol so schnell (ca. 20 Min.) zugelassen, daß das Natrium zu einem Klumpen zusammenschmilzt und der Alkohol im Sieden bleibt. Nun wird der Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich noch Alkohol (100 ccm) zugegeben, bis alles Natrium in Lösung ist. Die heiße Lösung wird in einen dünnwandigen Erlenmeyer-Kolben gegossen, mit etwas Alkohol und ca. 100 ccm Äther nachgewaschen, durch Kältemischung unter Turbinieren stark abgekühlt und mit ca. 6-fachnormaler alkoholischer Salzsäure so vorsichtig neutralisiert, daß die Temperatur nicht über 10° steigt; dann wird vom Kochsalz abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und das Filtrat im gew. Vakuum



bei ca. 30° Wasserbadtemperatur eingedampft. Das Destillat wird mit einer gutwirkenden Kolonne nochmals bei gewöhnlichem Druck destilliert und hinterläßt ca. 5 ccm größtenteils aus Acetal bestehende Flüssigkeit, die dem Rückstand der ersten Destillation zuzugeben ist. Dann wird dieses gelbliche Öl mit Äther, etwa 10—15 ccm konzentrierter Kaliumcarbonatlösung und nur soviel Wasser aufgenommen, daß man zwei klare Schichten erhält. Die nach dem Durchschütteln sich unten abscheidende wäßrige Schicht wird noch zweimal ausgeäthert, jeder ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther mit einer Kolonne unter gewöhnlichem Druck verdampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Man erhält 10.0 g Acetal vom Siedepunkt 68—70° bei 20 mm Druck und aus dem Vorlauf durch nochmalige Destillation 0.5 g von demselben Siedepunkt, so daß die Rohausbeute 10.5 g = 71% beträgt. Als Nachlauf erhält man etwa 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—3 g eines dicken Öles, das zwischen 110° und 180° (15 mm), der Hauptmenge nach bei 160°, übergeht. Es dürfte dasselbe Polymerisationsprodukt darstellen, das auch sonst bei der Behandlung des Ketons mit Alkali entsteht (vgl. oben). Man erhält den Alkohol in vollständiger Reinheit, wenn man ihn zweimal mit einer gut wirkenden Dreikugelkolonne, die oben eine größere Kugel mit Luftkühlung hat, im Vakuum destilliert.

0.1852 g Sbst.: 0.3872 g CO<sub>2</sub>, 0.1821 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 56.71, H 10.88.

Gef. » 57.02. » 11.00.

Das Acetal des Milchsäurealdehyds ist eine wasserklare leicht bewegliche Flüssigkeit von ausgesprochen ranzigem Geruche, die unter 12—13 mm Druck bei 67° (korr.) destilliert. (Ölbad 100° bei der Destillation mit Kolonne, sonst 80°). Unter gewöhnlichem Druck (758 mm) destilliert es bei 169—170° (korr.) (Ölbad 205—210°) unter geringer Zersetzung, wobei es einen mehr brenzlichen Geruch annimmt. Mit wenig kaltem Wasser ist es mischbar, scheidet sich aber beim Erwärmen der Lösung als ölige Schicht oben ab.

Durch Spaltung des Acetals mit verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Eindampfen der von Schwefelsäure befreiten Lösung im Vakuum entsteht der krystallisierte Milchsäurealdehyd (vergl. die voranstehende Abhandlung).