

293. Burckhardt Helferich und Johann Adolf Speidel:  
Über  $\alpha$ -Oxy-lactone.

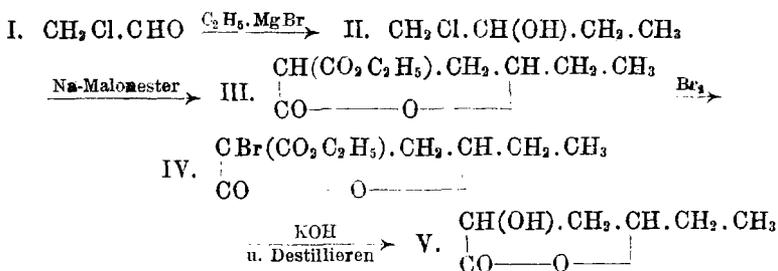
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. August 1921.)

Das Ziel der Arbeit war, festzustellen, ob  $\alpha$ -Oxy-lactone sich entsprechend den Zuckersäure-lactonen mit Natrium-amalgam zu  $\alpha, \gamma$ -Dioxy-aldehyden reduzieren lassen.

Von einfachen  $\alpha$ -Oxy-lactonen ist bisher nur das  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -valerolacton bekannt, das von Fittig<sup>1)</sup> aus Aldol mittels Cyanhydrin-Synthese dargestellt wurde. Wir haben dieses Lacton nach der Fittigschen Vorschrift bereitet und konnten feststellen, daß aus ihm durch Reduktion in wäßriger, stets schwach sauer gehaltener Lösung mit Natrium-amalgam tatsächlich eine Substanz entsteht, die Fehlingsche Lösung in der Hitze, ammoniakalische Silberlösung in der Kälte reduziert und Fuchsin-schweflige Säure allmählich rötet.

Da das Fittigsche Oxy-lacton nur sehr mühselig darzustellen ist, haben wir uns dann sofort dem für uns interessanteren nächst höheren Homologen, dem  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -caprolacton zugewandt, dessen Synthese auf die folgende Weise gelang:



Zu den einzelnen Stufen der Synthese ist Folgendes zu bemerken: Zur Reaktion mit Grignard-Verbindung eignet sich nur der monomere Chlor-acetaldehyd (I). Er wurde aus Chlor-acetal im wesentlichen nach der Arbeit von Natterer<sup>2)</sup> dargestellt, und zwar verwandten wir zunächst nur den möglichst reinen, aus krystallisiertem Chlor-paraldehyd gewonnenen monomeren Chlor-aldehyd. Die Darstellung dieses krystallisierten Chlor-paraldehyds konnten wir etwas verbessern und haben nach dieser verbesserten Methode auch den bisher noch unbekanntem krystallisierten Brom-paraldehyd dargestellt und seine Eigenschaften kurz untersucht.

<sup>1)</sup> A. 334, 85 [1904].

<sup>2)</sup> M. 3, 442 [1882].

Wir fanden dann, daß es erheblich vorteilhafter ist, den durch Spaltung des Chlor-acetals direkt gewonnenen rohen Chlor-acetaldehyd zur Reaktion mit der Grignard-Verbindung zu verwenden, wenn man nur für einen genügenden Überschuß an dem letzteren Reagens sorgt.

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy-butan (II.) reagiert mit Natrium-malonester unter Austritt von Kochsalz und gleichzeitiger Abspaltung von Alkohol entsprechend dem von W. Traube in ähnlichen Fällen<sup>1)</sup> aufgefundenen Reaktionsverlauf. Der so entstandene *n*-Capro- $\gamma$ -lacton- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester (III.) läßt sich glatt zu dem  $\alpha$ -Bromderivat (IV.) bromieren. Verseifen dieser Substanz mit konz. Bromwasserstoff führte zwar zu einem bromierten Capro-lacton, aus dem jedoch durch Verseifung kein Oxy-lacton erhalten werden konnte. Dagegen gelang dies, als die Verseifung mit Kalilauge oder Barytwasser in der Hitze vorgenommen wurde, so daß gleichzeitig Aufspaltung der Lactongruppe, Abspaltung der Estergruppe und Austausch des Broms gegen Hydroxyl erfolgte. Die [ $\beta$ -Oxy-*n*-butyl]-oxy-malonsäure geht beim Erhitzen und Destillieren unter vermindertem Druck unter Abspaltung von Kohlensäure und von Wasser in das gesuchte  $\alpha$ -Oxy-caprolacton (V.) über.

Auch dieses  $\alpha$ -Oxy-lacton läßt sich in schwach sauer gehaltener Lösung mit Natrium-amalgam in eine Substanz überführen, die Fehlingsche Lösung in der Hitze, ammoniakalische Silberlösung in der Kälte reduziert und Fuchsin-schweflige Säure bei Zimmertemperatur allmählich rot färbt. Zu ihrer näheren Untersuchung mangelte es vorläufig noch an Material.

### Versuche.

Zur Darstellung des krystallisierten Chlor-paraldehyds wurde nach der Vorschrift von Natterer<sup>2)</sup> Chlor-acetal<sup>3)</sup> durch Destillation mit wasserfreier Oxalsäure gespalten und das Destillat nochmals fraktioniert. Wesentlich ist nun, daß die Fraktion von 87—91° nicht sofort, sondern erst nach 3—4-tägigem Aufbewahren bei 0° tropfenweise mit dem halben Volumen konz. Schwefelsäure versetzt wird. Man kommt auf diese Weise in besserer Ausbeute zu dem reinen krystallisierten Chlor-paraldehyd.

Auf die gleiche Weise wurde aus Brom-acetal durch Destillation mit wasserfreier Oxalsäure (Sdp. 100—165°) und 4-tägigem Aufbewahren des Destillats im Eisschrank durch tropfenweises Zufügen von  $\frac{3}{4}$  Vol. konz. Schwefelsäure unter dauernder guter Kühlung

<sup>1)</sup> B. 32, 720 [1899]; 34, 1971 [1901].      <sup>2)</sup> M. 3, 442 [1882].

<sup>3)</sup> Dargestellt nach Freundler und Ledru, Bl. [4] 1, 70 [1907].

der krystallisierte Brom-paraldehyd gewonnen. Die Krystalle werden durch Abstreichen auf Ton gereinigt und durch Umkrystallisieren aus  $2\frac{1}{2}$  Tln. heißem Alkohol in schönen langen weißen, geruchlosen Nadeln erhalten. Ausbeute 12.5 g aus 79 g Brom-acetal.

0.1457 g Sbst.: 0.1056 g CO<sub>2</sub>, 0.0322 g H<sub>2</sub>O. — 0.1292 g Sbst.: 0.1977 g AgBr.

[C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OBr]<sub>3</sub> (368.83). Ber. C 19.53, H 2.46, Br 65.00.  
Gef. » 19.77, » 2.47, » 65.12.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde mit Hilfe der Gefrierpunkts-Erniedrigung in Äthylbromid festgestellt.

Lösungsmittel 60.24 g, Konstante 118. — I. 0.1884 g Sbst.: Depr. 0.105°. — II. 0.1852 g Sbst.: Depr. 0.100°.

Mol.-Gew. Ber. 368.83. Gef. I. 351.5, II. 362.8.

Der krystallisierte Brom-paraldehyd geht beim langsamen Destillieren im Kohlensäurestrom ohne scharfen Siedepunkt in ein wasserklares schweres Öl über, das, wenn man es bei 120° über entwässertem Kupfersulfat trocknet, kurze Zeit haltbar ist. Ziemlich bald geht es aber in eine andere feste Modifikation über, die noch nach Bromacetaldehyd riecht und Aldehyd-Eigenschaften zeigt, sich also dadurch scharf von dem Ausgangsmaterial, dem krystallisierten Brom-paraldehyd, unterscheidet.

#### $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy-butan (II).

Das nicht weiter gereinigte Rohprodukt, das bei der Spaltung von 60 g Chlor-acetal mit 36 g wasserfreier Oxalsäure zwischen 90—150° überdestilliert, wird sofort nach der Destillation in 1 Vol. absol. Äther gelöst und zur Entfernung von Alkohol und Wasser mit 40 g fein gepulvertem Chlorcalcium auf der Maschine geschüttelt. Nach 4 Stdn. wird die ätherische Lösung filtriert und unter Kühlung mit einer Kältemischung zu einer Auflösung von 14 g Magnesiumspänen in 60 g Bromäthyl und 100 ccm. absol. Äther getropft. Man bewahrt das Reaktionsprodukt etwa 12 Stdn. bei Zimmertemperatur auf und zersetzt es dann durch Aufgießen auf Eis. Der gelblich gefärbte Äther wird von der Masse der Magnesiumsalze abgossen, mit verd. Salzsäure, dann mit Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen und mit festem Kaliumcarbonat getrocknet. Aus den Magnesiumsalzen kann man durch Auflösen in Salzsäure und Ausäthern noch eine weitere Portion gewinnen. Die vereinigten getrockneten Ätherlösungen werden verdampft und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Bei 52° und 15 mm Druck (Badtemperatur 65—70°) gehen 13 g  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy-butan als klare Flüssigkeit über.

0.1728 g Sbst.: 0.2803 g CO<sub>2</sub>, 0.1235 g H<sub>2</sub>O. — 0.1983 g Sbst.: 0.2568 g AgCl.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCl (108.55). Ber. C 44.24, H 8.36, Cl 32.67.

Gef. » 44.25, » 8.00, » 32.04.

$n_D^{18.0} = 1.4353$ .  $d_4^{18.0} = 1.040$ .

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O'Cl. Ber. M<sub>D</sub> 27.06. Gef. M<sub>D</sub> 27.25.

Die Substanz ist unmittelbar nach der Destillation eine wasserhelle, in Wasser mäßig lösliche, fettartig riechende Flüssigkeit. Einige Stunden nach der Destillation wird sie blaß rötlich und färbt sich bei längerem Stehen immer dunkler. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erfolgt teilweise Zersetzung unter Abspaltung von Salzsäure. Beim Kochen mit Kalilauge geht sie in eine ätherisch riechende Flüssigkeit ( $\alpha$ - $\beta$ -Butylenoxyd?) über.

#### *n*-Capro- $\gamma$ -lacton- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester (III).

22 g  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy-butan werden bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 2 Mol. Natrium-malonester in 200 ccm absol. Alkohol vermischt. Um die sofort beginnende Abscheidung von Chlornatrium zu vervollständigen, wird 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und dann unter vermindertem Druck der Alkohol abgedampft. Durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure unter guter Kühlung scheidet sich ein rotes Öl ab, das mit Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird mit schwach angesäuertem Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Bei 12 mm Druck gehen von 144—158° unter dauerndem Schäumen (Wasser-Abspaltung) 22 g eines dicken Öles über (Badtemperatur 180—190°). Zur Analyse wurde es nochmals destilliert. Sdp.<sub>s</sub> 144° ohne Zersetzung.

0.1327 g Sbst.: 0.2813 g CO<sub>2</sub>, 0.0887 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (186.15). Ber. C 58.04, H 7.58.

Gef. » 57.83, » 7.48.

$n_D^{18.0} = 1.4463$ .  $d_4^{18.0} = 1.1119$ .

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>'O<sub>2</sub>'. Ber. M<sub>D</sub> 44.87. Gef. M<sub>D</sub> 44.67.

Die Substanz ist eine dicke klare Flüssigkeit, die Lackmuspapier schwach rötet. Sie ist in Wasser merklich löslich, schwerer in ganz verdünnten Säuren, mit Alkohol und Äther ist sie mischbar.

#### $\alpha$ -Brom-*n*-capro- $\gamma$ -lacton- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester (IV.).

In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben (mindestens 200 ccm Inhalt) werden 20 g Caprolacton-carbonester in 30 g Chloroform gelöst und unter guter Kühlung mit einer Lösung von 17.5 g Brom

in 10 g Chloroform vermischt. Wird nun die Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt, oder mit der Hand vorsichtig erwärmt, so beginnt plötzlich eine stürmische Bromwasserstoff-Entwicklung, die durch sofortiges Einstellen des Kolbens in Eis gemäßigt wird. Nach etwa 1 Stde. wird die nur noch ganz schwach rote Lösung auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand unter stark vermindertem Druck fraktioniert. Aus einem Bad von 185° geht die Hauptmenge bei 5 mm Druck und 148° über. Auch hierbei treten geringe Zersetzungsdämpfe (Abspaltung von Wasser?) auf, die bei nochmaliger Destillation der Substanz nicht wiederkehren.

0.1695 g Sbst.: 0.2532 g CO<sub>2</sub>, 0.0770 g H<sub>2</sub>O. — 0.1232 g Sbst.: 0.0876 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Br (265.47). Ber. C 40.70, H 4.93, Br 30.11.

Gef. » 40.75, » 5.07, » 30.26.

$$n_D^{20.0} = 1.4767. \quad d_4^{20.0} = 1.427.$$

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>'O<sub>2</sub>"Br. Ber. M<sub>D</sub> 52.63. Gef. M<sub>D</sub> 52.54.

Die Substanz ist eine gelbe schwere Flüssigkeit, die Lackmuspapier schwach rötet.

#### ?-Brom-caprolacton.

20 g  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -caprolacton- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester werden in einem Kolben mit Rückflußrohr mit 60 ccm. Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.49 übergossen und auf dem Wasserbad gekocht. Unter Entweichen von Bromwasserstoff und Alkohol-Dämpfen geht das zuerst oben schwimmende Öl teils in Lösung, teils sinkt es zu Boden. Nach 2 Stdn. werden Wasser und Bromwasserstoff unter vermindertem Druck abdestilliert; der ölige Rückstand wird in 120 ccm Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers verbleibt eine dunkelrote schwere Flüssigkeit, die beim Erhitzen auf 120—150° Kohlensäure abspaltet. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Sdp.<sub>18</sub> 142°. Ausbeute 9 g.

Zur Analyse wurde ein doppelt destilliertes Produkt verwandt.

0.1554 g Sbst.: 0.2143 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.1307 g Sbst.: 0.1274 g AgBr.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br (193.02). Ber. C 37.32, H 4.70, Br 41.41.

Gef. » 37.62, » 5.04, » 41.48.

$$n_D^{20.0} = 1.4841. \quad d_4^{20.0} = 1.4826.$$

Ber. M<sub>D</sub> 37.13. Gef. M<sub>D</sub> 37.25.

Da die Substanz bei ihrer Verseifung mit Kälilauge nicht zu dem erwarteten  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -caprolacton führte, ist auch die Konstitution des Brom-capro-

lactons nicht sicher. Vielleicht sind bei dem Erhitzen mit der starken Bromwasserstoffsäure Verschiebungen des Bromatoms oder der Oxygruppe im Molekül eingetreten.

$\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -*n*-caprolacton (V.).

15 g  $\alpha$ -Brom-capro- $\gamma$ -lacton- $\alpha$ -carbonester werden mit 4 Mol. Kaliumhydroxyd (13 g) in 100 ccm Wasser durch Schütteln gelöst und die gelblichrote Lösung 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Ein zunächst auftretender ester-artiger Geruch verschwindet dabei. Die Lösung wird dann, unter guter Kühlung in Kältemischung, mit konz. Salzsäure angesäuert und mehrere Male ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand in einem geräumigen Kolben unter vermindertem Druck langsam erwärmt. Schon bei 50° beginnt eine lebhaftere Entwicklung von Kohlensäure. Die Badtemperatur wird langsam weiter gesteigert bis auf 130°. Hat die Kohlensäure-Entwicklung aufgehört, wird der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Sdp.<sub>s</sub> 127°. Ausbeute 2.4 g.

Zur Analyse wurde nochmals destilliert.

0.0974 g Sbst.: 0.1962 g CO<sub>2</sub>, 0.0681 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (130.11). Ber. C 55.36, H 7.75.

Gef. > 54.95, > 7.82.

$n_D^{24.0} = 1.4517$ .  $d_4^{24.0} = 1.1454$ .

Ber. M<sub>D</sub> 30.88. Gef. M<sub>D</sub> 30.63.

Das  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -*n*-caprolacton ist in Wasser und in organischen Lösungsmitteln löslich. Die wäßrige Lösung färbt zwar Lackmus schwach rot, entwickelt aber aus Bicarbonat in der Kälte kein Kohlendioxyd.

Als Zwischenprodukt bei der Darstellung des  $\alpha$ -Oxy-caprolactons ist die [ $\beta$ -Oxy-*n*-butyl]-oxy-malonsäure, HOOC.C(OH)(COOH).CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>, anzunehmen. Kocht man zur Verseifung des Brom-lactonesters statt mit Kalilauge mit Barytwasser, so scheidet sich ein schwach gelb gefärbter, amorpher Niederschlag, das Bariumsalz dieser Säure ab. Durch Zersetzen dieses Salzes mit eiskalter 50-proz. Schwefelsäure unter Kühlung mit Kältemischung und Ausäthern läßt sich die freie Säure als dicke, schwach rötlich gefärbte Flüssigkeit gewinnen. In der Kälte wurden bei Titration mit Baryt (Phenol-phthalein) 0.0514 g Barium, in der Wärme 0.0534 g Barium bis zur Neutralisation für 0.0733 g Säure verbraucht, während sich 0.0524 g Ba berechnen. Die Abspaltung von Kohlensäure und Wasser durch Erwärmen und Destillieren unter vermindertem Druck führt ebenfalls zu dem oben beschriebenen  $\alpha$ -Oxy-caprolacton.

Das Bariumsalz der  $\alpha, \gamma$ -Dioxy-*n*-capronsäure,  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ , wird durch einstündiges Kochen einer wäßrigen Lösung von 0.5 g des Oxy-caprolactons mit 1.5 g Bariumcarbonat und Eindampfen der filtrierten Lösung dargestellt. Es ist in absol. Alkohol löslich und kann daher durch Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, Klären dieser Lösung mit Tierkohle und Eindampfen als amorph-hygroscopische Masse, aber in einigermaßen analysenreiner Form, erhalten werden.

0.1326 g Sbst.: 0.0728 g  $\text{BaSO}_4$ .

Ber. Ba 31.83. Gef. Ba 32.31.

**294. Burckhardt Helferich und Max Gehrke:**  
 $\gamma$ -Oxy-aldehyde mit tertiärem Hydroxyl [ $\gamma$ -Oxy-aldehyde, IV].

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. August 1921.)

Während die bisher dargestellten  $\gamma$ -Oxy-aldehyde<sup>1)</sup> sekundäre Hydroxyle enthalten, sind in der folgenden Arbeit solche mit tertiärem Hydroxyl beschrieben. Ihre Darstellung schließt sich an die der früher dargestellten Aldehyde an.

Läßt man auf Methyl-heptenon (I) Halogenmagnesiumalkyl einwirken, so erhält man die entsprechenden tertiären Alkohole (II). Daraus lassen sich durch Spaltung mit Ozon und Reduktion der entstandenen Ozonide die gesuchten  $\gamma$ -Oxy-aldehyde (III. bzw. IV.) darstellen.

In der vorliegenden Arbeit werden 4 solche Aldehyde beschrieben, und zwar die, die in den allgemeinen Formeln III. und IV. als Radikal (R) Äthyl, *n*-Propyl, Phenyl und Benzyl enthalten. Nach ihren Eigenschaften sind die neuen Aldehyde gerade so wie die bisher beschriebenen ganz oder wenigstens vorwiegend in der Cycloform (IV.) anzunehmen. Dafür spricht zunächst ihre Molekularrefraktion. Weiter färben sie Fuchsin-schwellige Säure nur langsam, reduzieren ammoniakalische Silberlösung allmählich und geben mit methylalkoholischer Salzsäure Methyl-halbacetale (V.), die durch verdünnte Säuren (nicht durch Emulsin) gespalten werden.

Zum Unterschied von den  $\gamma$ -Oxy-aldehyden mit sekundärem Hydroxyl tritt bei denen mit tertiärem Hydroxyl die Neigung, intramolekular Wasser abzuspalten, erheblich stärker hervor. Der Phenylaldehyd läßt sich nur bei einem Druck von 2 mm einigermaßen un-

<sup>1)</sup> B. 52, 1123, 1800 [1919]; 54, 930 [1921].