

132. Hermann O. L. Fischer und Hans Mildbrand: Über Dioxy-aceton.

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

(Eingegangen am 20. März 1924.)

Reines Dioxy-aceton wurde zuerst von Piloty¹⁾ dargestellt. Er ging aus vom Nitro-isobutylglycerin, reduzierte dieses zur entsprechenden Hydroxylaminverbindung $(\text{CH}_2.\text{OH})_3\text{C.NH.OH}$ und verwandelte diese durch Einwirkung von Quecksilberoxyd in das Oxim des Dioxy-acetons. Aus dem Oxim konnte er durch wäßriges Brom die freie Triose gewinnen.

Leichter zugänglich als nach diesem mühevollen Verfahren wurde es erst durch die Untersuchungen von Bertrand²⁾, der es durch Einwirkung von Sorbose-Bacterium auf Glycerin darstellte. Bertrands krystallisiertes Dioxy-aceton ist in festem Zustande dimolekular, in wäßriger Lösung geht es bei Zimmertemperatur im Laufe von einigen Stunden in die monomolekulare Form über³⁾, und ebenso lassen sich Lösungen des monomolekularen Zuckers in Alkohol oder Aceton erzielen, wenn man das dimolekulare Produkt längere Zeit mit dem Lösungsmittel kocht.

Monomolekulares Dioxy-aceton in fester Form war bisher nicht bekannt. Wir haben es gewonnen durch Destillation des nach Bertrand dargestellten Präparates in einem Vakuum von 0.4—0.5 mm Quecksilber. Wir erhalten es so als wasserhelle Flüssigkeit, die bei kräftiger Kühlung sofort zu schönen, eisblumenartigen Krystallen erstarrt. Die Krystalle zeigen bei der Bestimmung des Molekulargewichts nach der Gefrierpunktmethode in Wasser und Anilin sofort das einfache Molekulargewicht und lösen sich im Gegensatz zum dimolekularen Körper leicht in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol und nicht unerheblich in Äther, Essigester und Bromoform.

Der Schmelzpunkt liegt bei 65—71° (korr.), ist also nicht scharf. Es ist dies höchstwahrscheinlich auf eine teilweise Dimerisation beim Erhitzen zurückzuführen, wie ja auch Bertrand⁴⁾ bei einem überschmolzenen und rasch abgekühlten Präparat ein Molekulargewicht fand, das auf ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen bei höherer Temperatur hindeutete.

Die leichte Löslichkeit unseres monomolekularen Präparates in organischen Solvenzien gestattet die Darstellung eines Diacetats⁵⁾, eines Halbacetals und einer Aceton-Verbindung, welche letztere sich allerdings auch aus dem dimolekularen Dioxy-aceton herstellen läßt. Die Acetylierung wird mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid durchgeführt, das Acetal durch die Einwirkung von Orthoameisensäure-ester mit Ammoniumchlorid als Katalysator gewonnen, und die Aceton-Verbindung erhält man durch Schütteln der in viel Aceton gelösten Triose mit entwässertem Kupfersulfat.

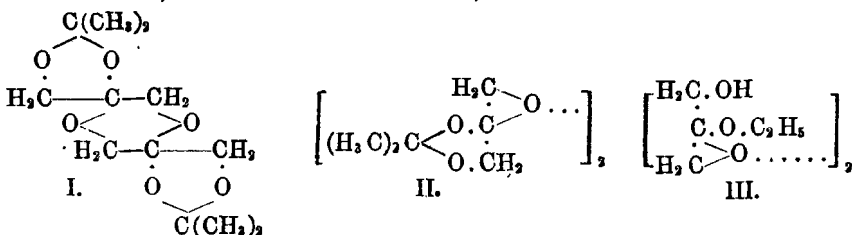
Die Aceton-Verbindung läßt sich durch $n/2$ -Salzsäure in freie Triose und Aceton spalten; sie zeigt bei der Bestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Bromoform doppeltes Molekulargewicht. Nach der älteren Auf-

¹⁾ B. 30, 3164 [1897]. ²⁾ A. ch. [8] 3, 253 [1904].

³⁾ C. r. 129, 341 [1899]. ⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Das Diacetat wurde bereits von Dimroth und Schweizer, B. 56, 1379 [1923], auf anderem Wege dargestellt.

fassung von Wohl und Neuberg⁶⁾ über dimolekulares Dioxy-aceton müßte man seiner Aceton-Verbindung die Formel I zusprechen. Nun haben aber gerade in der neuesten Zeit Max Bergmann und seine Mitarbeiter⁷⁾ an der Hand ihrer schönen experimentellen Befunde eine sehr einleuchtende Theorie für den Übergang der α -Oxy-ketone und ihrer glucosidischen Acetale in die dimolekulare Form aufgestellt, bei der die Sauerstoff-Brücke der Träger der Polymerisationsfähigkeit ist. Danach möchten auch wir für die neue Aceton-Verbindung die Formel II für wahrscheinlich halten. Die gleiche Anschauung trifft für das von uns hergestellte Äthyl-cycloacetal des Dioxy-acetons zu, dem somit die Formel III zukommt. Formel I und II erfüllen auch die Bedingung, daß zwei Hydroxyle in 1,2-Stellung zueinander sich mit Aceton kondensiert haben. Kondensation in 1,3-Stellung, an die man hier auch denken könnte, ist nach den Versuchen von E. Fischer und Pfähler⁸⁾ und von J. Böeseken⁹⁾ unwahrscheinlich.



Bemerkt sei noch, daß der Aceton-Körper Fehlingsche Lösung auch in der Hitze nicht reduziert, gegen freies Hydrazin und Phenyl-hydrazin indifferent ist und auch von einem Gemisch von Pyridin und Acetanhydrid nicht angegriffen wird. Das Cyclo-acetal reduziert Fehlingsche Lösung ebenfalls erst nach vorherigem Erwärmen mit verd. Salzsäure.

Wir beabsichtigen, die Arbeit fortzusetzen und insbesondere die Acetalisierung mit Orthoameisensäure-ester auch auf andere Oxy-ketone bzw. Oxy-aldehyde und Zucker anzuwenden.

Beschreibung der Versuche.

Monomolekulares Dioxy-aceton.

5 g nach Bertrand dargestelltes Dioxy-aceton werden bei einem Druck von 0.4—0.6 mm in einem Säbelkolben erhitzt. Bei einer Ölbad-Temperatur von 125—130° destilliert ein wasserhelles Öl über, das in dem stark mit Wasser gekühlten Säbel des Kolbens sofort zu schönen, eisblumenartigen Kristallen erstarrt, Ausbeute ca. 4 g = 80% der Theorie.

0.1016 g Sbst.: 0.1490 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

C₃H₆O₃ (90). Ber. C 40.00, H 6.7. Gef. C 40.00, H 6.87.

Der Schmelzpunkt der Substanz ist unscharf, er schwankt zwischen 65° und 71°. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser, warmem Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, etwas weniger in den letztgenannten drei Lösungsmitteln in der Kälte, schwer löslich in Äther.

Das Molakulargewicht wurde nach der Gefrierpunktmethode in Wasser bestimmt:

$$1. M = 18.5 \times (100 \times 0.2822) / (14.45 \times 0.42) = 86.02;$$

$$2. M = 18.5 \times (100 \times 0.2410) / (13.84 \times 0.38) = 84.8.$$

C₃H₆O₃. Ber. M = 90.00.

⁶⁾ B. 33, 3097 [1900].

⁷⁾ A. 436, 173 [1924]; vergl. auch B. 54, 2150 [1921].

⁸⁾ B. 53, 1606 [1920].

⁹⁾ B. 55, 3758 [1922].

Bei diesen Bestimmungen erfolgte die erste Ablesung der Depression bereits 10 Min., nachdem die Substanz in das kryoskopische Gefäß eingeschüttet war, so daß man nicht annehmen kann, daß das Wasser eine etwa dimolekulare Substanz depolymerisiert hätte.

Weitere Molekulargewichtsbestimmungen wurden in Anilin als Lösungsmittel ausgeführt.

$$1. M = 58.7 \times (100 \times 0.2504) / (12.99 \times 1.49) = 75.9;$$

$$2. M = 58.7 \times (100 \times 0.2126) / (16.65 \times 0.922) = 81.3.$$

Auch aus wenig Alkohol umkrystallisiert, kann man die Substanz in hübschen Nadeln und Rhomben von einfachem Molekulargewicht erhalten. Von einem solchen Präparat wurde eine Bestimmung in Wasser ausgeführt:

$$M = 18.5 \times (100 \times 0.1352) / (14.84 \times 0.188) = 89.7.$$

Diacetyl-dioxyaceton.

0.75 g frisch destilliertes Dioxy-aceton wurden mit einem Gemisch von je 15 ccm trockenem Pyridin und Essigsäure-anhydrid geschüttelt. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. war alles gelöst, und das Gemisch blieb 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Man zerstört dann durch Einwerfen von Eisstückchen das überschüssige Acylierungsmittel, schüttelt mit Äther aus und wäscht den Äther mit verd. Schwefelsäure. Die ätherische Lösung wurde vorsichtig verdampft und das noch anhaftende Essigsäure-anhydrid im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand erstarrt alsbald krystallinisch und läßt sich leicht aus Äther und Petroläther umkrystallisieren. Lange, biegsame Nadelchen vom Schmp. 42—45°. Dimroth und Schweizer¹⁰⁾ geben 46—47° an.

0.1116 g Sbst.: 0.1970 g CO₂, 0.0552 g H₂O.

C₇H₁₀O₅ (174). Ber. C 48.3, H 5.7. Gef. C 48.14, H 5.54.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde nach der Gefrierpunktmethode in Bromoform bestimmt:

$$M = 143 \times (100 \times 0.2076) / (39.95 \times 0.45) = 165.2.$$

C₇H₁₀O₅. Ber. M = 174.00.

Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Benzol, etwas schwerer in Äther, schwer löslich in Petroläther und kaltem Wasser. Da die Substanz ein Semicarbazon bildet und einfaches Molekulargewicht zeigt, kommt ihr die Formel eines normalen 1.3-Diacetates zu.

Dimolekulare Aceton-Verbindung des Dioxy-acetons (I bzw. II).

7 g frisch destilliertes Dioxy-aceton werden in 150 ccm trockenem Aceton gelöst und 6 Tage mit 50 g fein gepulvertem entwässerten Kupfersulfat auf der Maschine geschüttelt. Dann wird das schwach blau gefärbte Kupfersulfat abzentrifugiert und die klare Lösung bei 40—50° im Vakuum auf etwa 50 ccm eingengt. Gibt man jetzt viel Wasser hinzu, so fällt das Kondensationsprodukt, zum größten Teil amorph, aus. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt nur 4.5—5 g = 40—45% der Theorie, wird sich unseres Erachtens aber noch verbessern lassen. Bei kürzerem Schütteln mit Kupfersulfat erhält man leicht nicht vollständig acetonierte Produkte. Der Schmelzpunkt der mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisierten Substanz ist 165.5—167.5° (korr.).

0.1006 g Sbst.: 0.2037 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₆ (260). Ber. C 55.35, H 7.75. Gef. C 55.23, H 7.72.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Bromoform ausgeführt:

$$1. M = 143 \times (100 \times 0.1354) / (48.36 \times 0.145) = 276;$$

$$2. M = 143 \times (100 \times 0.1844) / (42.39 \times 0.216) = 288.$$

C₁₀H₂₀O₆. Ber. M = 260.

¹⁰⁾ loc. cit.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Aceton, leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich leicht löslich in Bromoform und Äther, sehr schwer löslich in Wasser. Aus Methylalkohol krystallisiert sie in büschelförmig angeordneten, biegsamen Nadelchen. Kocht man die Substanz in alkohol. Lösung mit Hydrazin oder Phenyl-hydrazin, so kann man sie unverändert zurückgewinnen. Ebenso ist sie indifferent gegen ein Pyridin-Essigsäureanhydrid-Gemisch.

Zur Abspaltung des Aceton-Restes werden 0.8 g Acetonkörper 30 Min. mit 30 ccm $n/2$ -Salzsäure auf dem Wasserbad behandelt. Es geht fast alles in Lösung, die filtriert und im Vakuum auf dem Wasserbade zur Entfernung des Acetons auf etwa 10 ccm eingeengt wird. Nach Zugabe von 2 g Natriumacetat fügt man 5 g Phenyl-hydrazin, gelöst in 12 g 50-proz. Essigsäure, hinzu. Die Lösung trübt sich alsbald, und nach 24-stdg. Stehen kann man 1 g (62% der Theorie) Phenylglycerosazon abfiltrieren. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol zeigt dasselbe den Schmp. 132—132.5° (korr.) und gibt bei einer Mischprobe mit aus reinem Dioxy-aceton dargestellten Phenylglycerosazon keine Schmelzpunkts-Depression.

Schüttelt man dimolares Dioxy-aceton, das in Aceton von Zimmertemperatur recht schwer löslich ist, lange genug mit Aceton und Kupfersulfat, so kann man auch auf diese Weise die Aceton-Verbindung erhalten.

Äthyl-cycloacetyl des Dioxy-acetons (III).

5 g destilliertes Dioxy-aceton werden in 15 ccm trockenem Alkohol gelöst und mit 8.5 g orthoameisensaurem Äthyl versetzt. Dann werden 0.25 g fein gepulvertes Ammoniumchlorid mit 15 ccm Alkohol 10 Min. gekocht, so daß ein großer Teil davon in Lösung ging. Beide Lösungen werden vereinigt und 4 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Sodann wird die Lösung in viel Äther gegossen und die ätherische Lösung mit möglichst wenig Wasser, das mit ein paar Tropfen Ammoniak schwach alkalisch gemacht war, gewaschen, um das Ammoniumchlorid zu entfernen. Nach dem Trocknen mit viel gegülhtem Natriumsulfat wird im Vakuum verdamft. Der ölige Rückstand erstarrt alsbald krystallinisch und wird zur Analyse 2-mal aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 126° (korr.).

0.1108 g Subst.: 0.2064 g CO₂, 0.0860 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₆ (236). Ber. C 50.8, H 8.5. Gef. C 50.81, H 8.69.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde in Wasser bestimmt:

$$M = 13.5 \times (100 \times 0.2024) / (14.43 \times 0.113) = 230.$$

(C₅H₁₀O₃)₂. Ber. M = 236.

Da die Analysenzahlen für ein normales Diäthylacetal und ein Halbacetal sehr nahe aneinander liegen, wurde der Äthoxyl-Gehalt der Substanz nach Zeisel festgestellt. Aus Mangel an Material konnte nur eine Bestimmung ausgeführt werden, die keine scharfen Zahlen lieferte, aber einwandfrei zeigte, daß es sich nur um das Halbacetal handeln kann:

0.1248 g Subst.: 0.2170 g AgJ. — Ber. für C₅H₁₀O₃ (Halbacetal) 38.14% Äthoxyl; ber. für C₇H₁₆O₄ (Acetal) 54.87% Äthoxyl. Gef. 33.36% Äthoxyl.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich leicht löslich in Essigester, etwas schwerer in Äther und Bromoform. Sie krystallisiert aus Essigester in feinen, sternförmig angeordneten Nadelchen. Ihre wäßrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung auch in der Hitze nicht. Erwärmt man sie aber zuvor kurze Zeit mit verd. Salzsäure, so tritt schon in der Kälte starke Reduktion ein.