

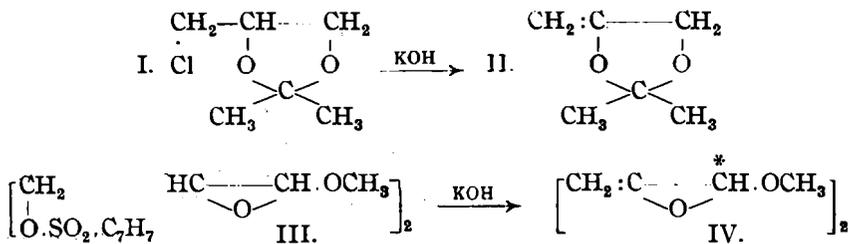
259. Hermann O. L. Fischer, Erich Baer und Leonhard Feldmann: Über Enolderivate des Acetols und Methyl-glyoxals (experimentell mitbearbeitet von Lucie Ahlström).

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

(Eingegangen am 15. Mai 1930; vorgetragen in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 16. Juni 1930.)

Enole oder Enolderivate des Acetols und Methyl-glyoxals konnten bisher nicht dargestellt werden. Wir haben acetal-artige Verbindungen des enolisierten Acetols (Propen-2,3-diols mit Aldehyden und Ketonen und ein Cyclo-methylacetal des Methyl-glyoxal-Enols dadurch bereitet, daß wir aus halogen-haltigen Abkömmlingen des Glycerins und dem Toluol-sulfonat des Glycerinaldehyd-methyl-cycloacetals Halogenwasserstoff bzw. Toluol-sulfonsäure durch Destillation mit Ätzkali abspalteten.

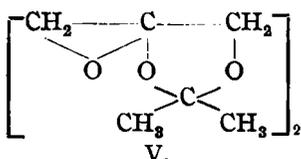
So ließ sich z. B. das Aceton-glycerin- α -monochlorhydrin (I)¹⁾ überführen in das acetonierte Acetol-Enol (II) und das toluol-sulfonierte Cyclo-methylacetal des Glycerinaldehyds (III) in das Cyclo-methylacetal eines enolisierten Methyl-glyoxals (α -Oxy-acroleins) (IV).



Im Falle des Acetols konnten statt des acetonierten Chlorhydrins auch das Jodhydrin sowie das Toluol-sulfonat für die Reaktion verwendet werden; und an Stelle des Aceton-Restes konnte der Rest des Formaldehyds, Acetaldehyds und Benzaldehyds treten. Die entstehenden ungesättigten Verbindungen — am genauesten wurde das acetonierte Propen-2,3-diol untersucht — ließen sich sehr leicht durch ganz verdünnte Säuren zu freiem Acetol verseifen und zeigen alle Eigenschaften von Äthylenderivaten: so entfärbten sie Kaliumpermanganat-Lösung, addieren Brom, lassen sich durch katalytisch erregten Wasserstoff leicht reduzieren und durch Oxydationsmittel, wie Benzopersäure oder Bleitetraacetat, in α, α' -Dioxy-aceton bzw. dessen Derivate überführen. Wir haben die Formaldehyd-Verbindung des Propen-2,3-diols in ein wohlcharakterisiertes Dibromid, das auch eine schön kristallisierte Pyridiniumverbindung liefert, übergeführt und die Aceton-Verbindung mit Nickel und Wasserstoff unter Druck zum Propylenglykol reduziert, wobei sich die intermediär entstehende Aceton-Verbindung des Propylenglykols wegen ihres ungünstigen Siedepunktes nicht isolieren ließ. Wir haben

¹⁾ Emil Fischer u. Pfahler, B. 53, 1608 [1920].

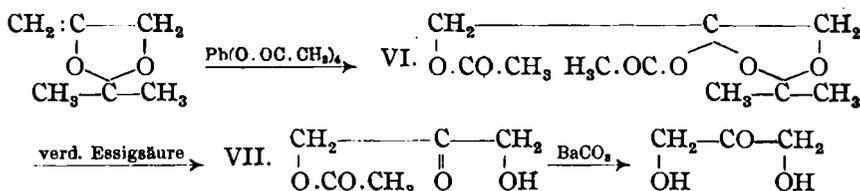
weiter aus der Aceton-Verbindung des Propen-2.3-diols durch Benzopersäure α, α' -Dioxy-aceton erhalten²⁾. Leider konnten wir das bei dieser



Reaktion vermutlich entstehende Zwischenprodukt (V) nicht isolieren. Es hätte eine interessante Parallele zu der Bergmannschen Oxydation des Vinyl-äthyl-äthers mit Benzopersäure^{3a)} ergeben und wäre auch hinsichtlich seines evtl. doppelten Molekulargewichts beachtlich gewesen.

Präparativ günstiger gestaltete sich die Oxydation der Doppelbindung mit Bleitetraacetat nach Dimroth und Schweizer³⁾. Diese Forscher haben seinerzeit schon aus Aceton durch Einwirkung von Bleitetraacetat Acetol und bei längerer Einwirkung des Oxydationsmittels Dioxy-aceton in Form ihrer Acetate erhalten. In unserem Falle erfolgte die Einwirkung des Tetraacetats sehr viel glatter, offenbar weil die Doppelbindung im acetonierten Propen-2.3-diol schon präformiert ist, während sie sich bei der Oxydation von Acetol-acetat zu Dioxy-aceton-diacetat erst durch Enolisierung nachbilden muß, ein Vorgang, der in Eisessig-Lösung langsam verläuft. Wir erhielten in einer Ausbeute von 80% aus dem acetonierten Propen-2.3-diol das 1.2-Diacetyl-2.3-isopropyliden-propan-1.2.2.3-tetrol (VI) und mit 71% aus der Formaldehyd-Verbindung des Propen-2.3-diols das entsprechende Formaldehydderivat.

Die Verseifung der Isopropylidenverbindung (VI) mit verd. Essigsäure führte ebenfalls mit über 90% zum Monacetyl- α, α' -dioxy-aceton (VII), so daß hier eine sehr glatte Reaktionsfolge vom α -Chlorhydrin zum Dioxy-aceton vorliegen würde, wenn nicht die letzte Stufe, die Verseifung des Monacetyl-dioxy-acetons zum freien Dioxy-aceton, Schwierigkeiten böte. Diese Verseifung ist uns bisher nur mit Bariumcarbonat unter bestimmten Bedingungen in schlechter Ausbeute geglückt.



Die guten präparativen Erfahrungen bei der Kali-Destillation des Aceton- α -chlorhydrins und seiner Homologen veranlaßten uns, das gleiche Verfahren auf Derivate des Glycerinaldehyds zu übertragen. Hier standen zwar keine Halogenderivate zur Verfügung, wohl aber das in der nachstehenden Arbeit von H. O. L. Fischer und E. Baer beschriebene Toluol-sulfonat des Glycerinaldehyd-cyclo-methylacetals. In der Tat konnte aus diesem Körper durch Ätzkali Toluol-sulfonsäure abgespalten werden, und es entstand in einer Ausbeute von 48% das eingangs erwähnte Cyclo-methylacetal des Methyl-glyoxal-Enols in schönen rhombischen Krystallen vom Schmp. 55–56°.

²⁾ Wir sind damit beschäftigt, auf einem ähnlichen Wege den isomeren Glycerinaldehyd darzustellen. ^{3a)} Max Bergmann u. Miekeley, B. 54, 2150 [1921].

³⁾ B. 56, 1375 [1923].

Es läßt sich schon durch $\frac{1}{100}$ -n. Schwefelsäure bei 60° in 40 Min. zu freiem Methyl-glyoxal verseifen und durch katalytisch erregten Wasserstoff leicht zum Methyl-cycloacetal des Milchsäurealdehyds reduzieren. Da dieses letztere noch nicht bekannt war, haben wir es zum Vergleich aus Milchsäurealdehyd-acetat⁴⁾ über den Brom-milchsäurealdehyd in der üblichen Weise durch Einwirkung von Silbercarbonat und Methylalkohol auf den Brom-aldehyd dargestellt. Beide Cyclo-acetale erwiesen sich nach Elementaranalyse, Löslichkeit, Flüchtigkeit, Geruch, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als identisch; ferner gaben sie beide bei der Verseifung Milchsäurealdehyd, nachgewiesen als [*p*-Nitro-phenyl]-hydrazon vom Schmp. 127°:



Die Doppelbindung im Methyl-cycloacetal des enolisierten Methyl-glyoxals läßt sich auch nach Kurt H. Meyer⁵⁾ mit gekühlter alkohol. Bromlösung titrieren, sie verbraucht hierbei 2 Atome Brom.

Das Methyl-cycloacetal des Methyl-glyoxal-Enols verdient vielleicht ein gewisses biochemisches Interesse, weil es das erste einfache, chemisch wohlcharakterisierte Derivat einer Form des Methyl-glyoxals ist, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (in der Formel IV mit * bezeichnet) enthält. Bekanntlich diskutiert Carl Neuberg in seinen Arbeiten, die die zentrale Rolle des Methyl-glyoxals in der Gärung sichergestellt haben, auch die Möglichkeit des Vorkommens von Modifikationen des Methyl-glyoxals mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Einer von diesen gibt er die Formel $\text{CH}_2 : \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$. Unser neues Cyclo-acetal stellt den Methyläther dieser Modifikation dar.

Leider ist es der biochemischen Untersuchung wegen seiner verhältnismäßigen Schwerlöslichkeit in Wasser schlecht zugänglich. Von Emulsion wird es nicht gespalten; Versuche, ob es von Hefe oder Milchsäure-Bakterien angegriffen wird, sind im Gange.

Wir haben das Cyclo-methylacetal des Methyl-glyoxals entsprechend den älteren Anschauungen von Max Bergmann als Assoziat von 2 Molekülen formuliert; natürlich kann man es auch als Dioxan-Derivat formulieren; diese Frage ist in der nachstehenden Arbeit von H. O. L. Fischer und E. Baer näher erörtert.

Hrn. Hans Wegner in unserem Laboratorium danken wir bestens für die Ausführung von Aceton- und Acetyl-Bestimmungen.

Beschreibung der Versuche.

Aceton-Verbindung des Propen-2,3-diols (II).

50 g Aceton-glycerin- α -monochlorhydrin (I)⁶⁾ werden mit 125 g technischem gepulvertem Ätzkali 2 Stdn. unter Rückfluß im Ölbad auf 125° erwärmt. Zweckmäßig geschieht dies in einem Claisen-Kolben, aus

⁴⁾ H. O. L. Fischer, C. Taube u. E. Baer, B. 60, 484 [1927].

⁵⁾ A. 380, 212 [1911].

⁶⁾ E. Fischer u. Pfähler, B. 53, 1608 [1920].

dem nachher das entstandene Aceton-propen-2.3-diol im Wasserstrahl-Vakuum unter allmählicher Steigerung des Unteindrucks abdestilliert und in einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage aufgefangen wird. Ausbeute 30 g oder 80 % d. Th. Sdp.₇₆₀ 104–106°. $n_D^{20} = 1.4221$.

0.1454 g Sbst.: 0.3352 g CO₂, 0.1142 g H₂O.

C₆H₁₀O₂ (114). Ber. C 63.16, H 8.8. Gef. C 62.87, H 8.8.

Die Aceton-Verbindung stellt eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit dar, die wegen ihrer Säure-Empfindlichkeit zweckmäßig über festem Ätzkali aufgehoben wird. Geruch schwach aromatisch. Die Substanz entfärbt chloroformische Bromlösung momentan. In Wasser ist sie schwer löslich, mit organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbar.

Die gleiche ungesättigte Verbindung läßt sich durch Kali-Destillation von Acetonglycerin- α -jodhydrin^{*)} und von *p*-Toluolsulfo-aceton-glycerin^{*)} darstellen.

Verseifung der Aceton-Verbindung des Propen-2.3-diols zu Acetol.

10 g Aceton-propen-2.3-diol werden mit 100 ccm $n/_{10}$ -Schwefelsäure durch Schütteln gemischt; nachdem die trübe Mischung 2 Tage gestanden hat, wird die Schwefelsäure mit Barytlösung unter Tüpfeln neutralisiert. Hiernach wird vom Bariumsulfat abfiltriert, die wasser- und acetonhaltige Lösung destilliert und im Destillat nach möglichster Abtrennung des Acetons das Acetol als Methyl-glyoxal-Phenylosazon bestimmt. Es wurden etwa 90 % des theoretisch zu erwartenden Osazons vom Schmp. 145° gefunden.

Um das Acetol in Substanz nachzuweisen, verfahren wir folgendermaßen: 30 g Aceton-Körper wurden mit 50 ccm 12.5-proz. Essigsäure 40 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert und 2-mal mit reichlich Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Es ließen sich 3–4 g reines Acetol vom Sdp.₇₆₁ 144.5° isolieren.

Katalytische Reduktion des Aceton-propen-2.3-diols mittels Wasserstoffs unter Druck.

Darstellung des zur Verwendung gelangenden Katalysators: 10 g bas. Nickelcarbonat (Niccolum carbonic. oxydulat. basic. puriss. E. Merck) wurden zusammen mit 40 g geglähter Kieselgur und Wasser aufgeschlämmt, der dünnflüssige Brei auf dem Wasserbade bis zum Krümeligwerden eingengt und das Nickelsalz in einem elektrisch geheizten Porzellanrohr unter Durchleiten eines kräftigen Stroms von gewaschenem Bomben-Wasserstoff bei 300–310° im Verlauf von 2½–3 Stdn. reduziert. Die Abkühlung und die Überführung des Katalysators in die in einem Druck-Autoklaven befindliche alkohol. Lösung der zu reduzierenden Substanz geschah unter ständigem Überleiten von Kohlensäure über das pyrophore Metall.

Zur Reduktion wurden 28 g Isopropyliden-propen-2.3-diol in 400 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst, mit einer geringen Menge Magnesia versetzt und der Nickel-Katalysator im Kohlensäure-Strom schnell in die Lösung überführt. Dann wurde der Autoklav mit Wasserstoff bis zum Druck von 22 Atm. aufgefüllt und unter sehr kräftigem Rühren auf 70–85° angeheizt. Die Aufnahme des Wasserstoffs begann bereits bei ungefähr 50° und war in 2 Min. beendet; die aufgenommene Menge Wasser-

*) Freudenberg u. Hess, A. 448, 126 [1926].

stoff entsprach der Theorie (berechnet aus dem Anfangs- und Enddruck im Autoklaven bei gleicher Temperatur).

Nach dem Abkühlen des Autoklaven wurde nach Abblasen des überschüssigen Wasserstoffs geöffnet, filtriert und die alkohol. Lösung ohne vorherige Isolierung des durch Reduktion erhaltenen Aceton-Körpers des Propylenglykols sofort auf freies Propylenglykol verarbeitet, da sich trotz des zu erwartenden großen Siedepunkts-Unterschiedes zwischen dem Aceton-Körper und seinem Lösungsmittel Äthylalkohol diese auch bei Anwendung einer Perlen-Kolonnen nicht gut voneinander trennen ließen.

Zu diesem Zweck wurde die alkohol. Lösung mit verd. Salzsäure versetzt, 30 Min. auf dem Dampfbad schwach erwärmt, die Salzsäure mit Bleicarbonat entfernt, filtriert, der Alkohol unter Anwendung einer Kolonne abgetrieben und der Rückstand im Wasserstrahl-Vakuum destilliert. Die Hauptmenge des Rückstandes destillierte unter 17 mm Hg und 110–120° Badtemperatur bei 90.5–92.5° über. Das Gewicht des erhaltenen Propylenglykols betrug 10.7 g = 57% d. Th. Zur Entfernung der letzten Spuren Wasser wurde das Destillat mit wenig Kaliumcarbonat versetzt und nach einiger Zeit das Propylenglykol bei 1–0.8 mm Hg aus einem 90–100° warmen Bade abdestilliert. Sdp. 61–62°; $n_D^{18} = 1.4319$, $n_D^{20} = 1.4310$.

4.969 mg Sbst.: 8.570 mg CO₂, 4.70 mg H₂O.

C₃H₈O₂ (76). Ber. C 47.4, H 10.5. Gef. C 47.1, H 10.59.

Oxydation der Aceton-Verbindung des Propen-2.3-diols mit Benzopersäure.

5.7 g Aceton-propen-2.3-diol werden mit 0.8 g aktivem Sauerstoff in Chloroform-Lösung oxydiert. Nach 40 Min. langem Stehen bei Zimmer-Temperatur ist die Persäure in der Regel verbraucht; man schüttelt die Chloroform-Lösung mit kalt gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung aus, trocknet sie mit Natriumsulfat und dampft sie an der Wasserstrahl-Pumpe aus einem Bade von 30–35° ein. Als Rückstand hinterließ ein gelbliches Öl, das Fehlingsche Lösung schon in der Kälte reduziert. Das Öl wurde zwecks Verseifung mit 10 ccm 12.5-proz. Essigsäure 20 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Es ging dabei völlig in Lösung. Dann wurde mit etwas Wasser verdünnt und die gebildete Benzoesäure mit reichlich Äther ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht wurde im Vakuum von 4 mm aus einem Bade von 30° zur Sirup-Konsistenz eingedampft und der Sirup im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd und Ätzkali aufbewahrt, wobei er nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Die Krystalle erwiesen sich als reines α, α' -Dioxy-aceton vom Schmp. 79–81°. Ausbeute an reinem Dioxy-aceton wechselnd, meist etwa 25% d. Th.

Das Dioxy-aceton wurde weiter identifiziert als Glycerosazon vom Schmp. 132°, als Dibenzozat⁸⁾ vom Schmp. 120.5–121° und als Aceton-Verbindung⁹⁾ vom Schmp. 168–169°.

1.2-Diacetyl-2.3-isopropyliden-propan-1.2.2.3-tetrol.

Zu einer in einem zweifach tubulierten Rundkolben befindlichen Lösung von 11.6 g Aceton-propen-2.3-diol in 100 ccm absol. Benzol werden

⁸⁾ H. O. L. Fischer, C. Taube u. E. Baer, B. 60, 481 [1927].

⁹⁾ H. O. L. Fischer u. C. Taube, B. 60, 487 [1927].

unter starkem Rühren unter Feuchtigkeits-Ausschluß im Verlauf von 20 Min. 44.3 g gut getrocknetes und essigsäure-freies Bleitetraacetat¹⁰⁾ in kleinen Portionen hinzugefügt. Hierbei steigt die Temperatur der Lösung auf 50°. Nach dem Wiedererkalten auf 20° wird von dem quantitativ abgeschiedenen Bleidiacetat abfiltriert, mit Benzol nachgewaschen und die Benzollösung im Wasserstrahl-Vakuum bei 40–45° Badtemperatur eingengt. Der wasserhelle Rückstand, dessen Gewicht 21.5 g (91% d. Th.) beträgt, destilliert bei 1.4 mm Hg von 105–107°, bei 0.8 mm von 98–103°. Ausbeute 19 g = 80.5% d. Th.

Das Aceton-propen-2.3-diol läßt sich unter denselben Bedingungen mit Bleitetraacetat auch in Eisessig-Lösung oxydieren, doch beträgt in diesem Falle infolge teilweiser Verseifung und Methyl-glyoxal-Bildung die Ausbeute an Acetylkörper nur 33% d. Th. Die Substanz ist wasserhell, von mittlerer Beweglichkeit und reduziert schon in der Kälte stark Fehlingsche Lösung. $n_D^{18.5} = 1.4327$, $n_D^{20.5} = 1.4320$.

144.3, 220.6 mg Sbst.: 274.2, 416.2 mg CO₂, 89.6, 139.9 mg H₂O.

C₁₀H₁₈O₄ (232). Ber. C 51.72, H 6.9. Gef. C 51.82, 51.45, H 6.94, 7.1.

Monoacetyl- α , α' -dioxy-aceton.

10g 1.2-Diacetyl-2.3-isopropyliden-propan-1.2.2.3-tetrol werden mit 15 ccm 12.5-proz. Essigsäure $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 65–70° erwärmt. Die Substanz geht bei schnellem Erwärmen plötzlich bei 55–60° in Lösung. Zur Entfernung der Essigsäure wurde mehrfach nach Zugabe von Wasser im Hochvakuum abgedampft. Die so erhaltene wasserhelle, schwer bewegliche Flüssigkeit läßt sich ausgezeichnet destillieren. Sie geht unter einem Druck von 0.3–0.2 mm Hg und einer Badtemperatur von 115° bei 80–82° über. Ausbeute an analysenreiner Substanz 5.5 g = 96.6% d. Th. Fehlingsche Lösung wird in der Kälte sofort und stark reduziert. Das Monoacetyl-dioxy-aceton ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, mäßig löslich in Äther, Benzol und unlöslich in Petroläther, Xylol.

5.250, 5.271 mg Sbst.: 8.720, 8.750 mg CO₂, 2.85, 2.85 mg H₂O. — Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg: 0.2815 g Sbst.: 21.60 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

C₈H₈O₄ (132). Ber. C 45.45, H 6.06, CH₃.CO 32.6.

Gef. „ 45.30, 45.28, „ 6.08, 6.05, „ 33.0.

Verseifung des Monoacetyl-dioxy-acetons zum α , α' -Dioxy-aceton.

14 g Monoacetyl-dioxy-aceton wurden in 75 ccm Wasser gelöst, mit 12.5 g Bariumcarbonat versetzt und unter Rühren $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 75–80° erwärmt. Nach dem Filtrieren wird zunächst im Wasserstrahl-Vakuum bei 40° Badtemperatur, dann im Hochvakuum eingengt und der Rückstand 3-mal mit 40 ccm warmem absol. Alkohol ausgezogen. Die alkohol. Lösung wird so lange mit absol. Äther versetzt, bis sie völlig barium-frei ist, und dann filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahl-Vakuum eingengt und der zähflüssige, braun gefärbte Rückstand vor der Destillation durch 2-stdg. Erwärmen auf 40° im Hochvakuum vom Wasser befreit. Durch Destillation dieses Sirups in einem Säbelkolben bei 1 mm Hg und 120–130° Badtemperatur erhält man eine geringe Menge Destillat, welches entweder sofort oder nach

¹⁰⁾ O. Dimroth u. Schweizer, B. 56, 1375 [1923].

Aufnahmen mit wenig trockenem Aceton, Abkühlen und Animpfen auskrystallisiert. Der beträchtliche Rückstand riecht stark caramel-artig. Die Krystalle schmelzen bei 75–80° und geben mit essigsauerm Phenylhydrazin das in gelben, büschelförmigen Nadeln krystallisierende Glycerosazon vom Schmp. 132°.

Diacetyl- α , α' -dioxy-aceton: 5 g Monoacetyl-dioxy-aceton werden zu einer Mischung von 15 ccm absol. Pyridin mit 15 ccm Acetanhydrid gegeben. Nach kurzer Zeit tritt kräftige Erwärmung ein. Nach 2 Tagen wird die schwach gelbe Lösung im Hochvakuum bei 32° Badtemperatur eingengt, mit Wasser aufgenommen und die wäßrige Lösung mehrfach mit sehr viel Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird eingengt und der Rückstand im Hochvakuum-Exsiccator über Natronkalk aufbewahrt. Nach einiger Zeit erstarrt die Substanz strahlig. Aus Äther umkrystallisiert, zeigt das Diacetyl-dioxy-aceton den Schmp. 48–48.5° (Dimroth und Schweizer¹¹⁾ geben den Schmp. 47° an). Ausbeute 2 g analysenreines Produkt.

4.646 mg Sbst.: 8.220 mg CO₂, 2.40 mg H₂O.

C₇H₁₀O₅ (174). Ber. C 48.3, H 5.74. Gef. C 48.25, H 5.78.

Cyclo-methyl-acetal des Dioxy-acetons aus Monoacetyl-dioxy-aceton: 7 g Monoacetyl-dioxy-aceton werden in 100 ccm absol. Methylalkohol, welcher 0.5 % gasförmigen Chlorwasserstoff enthält, gelöst und 2 Tage bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Zur Entfernung der Salzsäure wird mit 5 g Silbercarbonat einige Zeit geschüttelt, filtriert und die methylalkohol. Lösung im warmen Luftstrom eingengt. Das Cyclo-acetal krystallisiert dann in schönen, langen Prismen aus. Ausbeute 0.9 g. Schmp. des Rohprodukts 91°. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 95° Badtemperatur über Phosphorpentoxyd Schmp. 131°¹²⁾.

Formaldehyd-Verbindung des Propen-2,3-diols.

75 g Glycerin- α -monochlorhydrin-formal¹³⁾ werden mit 240 g feingepulvertem technischen Ätzkali in einem Claisen-Kolben, welcher mit einer Vorlage verbunden ist, 3 Stdn. in einem Ölbade von 110–115° Temperatur unter Rückfluß gekocht. Danach läßt man das Bad auf 65° abkühlen, kühlt die Vorlage mit einer Eis-Kochsalz-Mischung und destilliert den Formalkörper zunächst bei 150 mm, zum Schluß bei 20 mm ab. Das Gewicht der übergelassenen und analysenreinen Substanz beträgt 50 g = 94 % d. Th. Geruch ätherisch-lauchartig. Die Substanz ist wasserhell, pflegt aber beim Umfüllen schwach gelb zu werden; sie wird über festem Ätzkali aufbewahrt und ist dann lange Zeit haltbar. Sie addiert im absol. Chloroform lebhaft Brom, reduziert Kaliumpermanganat-Lösung und Osmiumtetroxyd, Fehlingsche Lösung jedoch nur nach dem Verseifen mit verd. Säuren. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Ligroin, schwer löslich

¹¹⁾ Dimroth u. Schweizer, B. 56, 1379 [1923]; vergl. a. B. 57, 709 [1924], sowie H. Fischer u. L. Feldmann, B. 62, 863 [1929]. — In dieser letzten Arbeit haben wir auch ein Diacetat des Methyl-glyoxals beschrieben; wir bedauern, daß es uns damals entgangen ist, daß dieses Methyl-glyoxal-diacetat bereits von Sjollemma u. Seekles, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 654 ff. [1926], als krystallisierter Körper vom Schmp. 27° erhalten worden ist.

¹²⁾ Die Substanz wurde durch Einwirkung von methylalkohol. Salzsäure auf reines Dioxy-aceton gewonnen (H. O. L. Fischer u. C. Taube, B. 60, 1706 [1927]). P. A. Levene u. A. Walti machten die Beobachtung, daß man den gleichen Erfolg auch mit technischem Dioxy-aceton der Fa. Metz & Co. erzielen kann, was sie ganz ausführlich im Journ. biol. Chem. 84, 41 [1929] beschrieben.

¹³⁾ Verley, Bull. Soc. chim. France [3], 21, 276 [1899].

in Wasser. Reagiert mit 30 gew.-proz. Wasserstoffsperoxyd unter starker Erwärmung, Abspaltung von Formaldehyd und Bildung von Di-formal-peroxyd-Hydrat. Die Substanz wird leicht durch verd. Säuren in Formaldehyd und Acetol gespalten. Der exakte Nachweis des Acetols ist bei dem vorstehend beschriebenen Homologen, dem Aceton-Derivat des Propen-2.3-diols, geführt, weil sich die Verseifungsprodukte dieses Körpers, Aceton und Acetol, leichter trennen lassen als Formaldehyd und Acetol.

Die Formaldehyd-Verbindung des Propen-2.3-diols siedet unter 758 mm Hg bei 93–95°; $n_D^{20} = 1.4336$.

0.0973 g Sbst.: 0.1997 g CO₂, 0.0588 g H₂O.

C₄H₆O₂ (86). Ber. C 55.8, H 7.0. Gef. C 55.99, H 6.76.

Formaldehyd-Verbindung des 1.2-Dibrom-propan-2.3-diols.

Eine Lösung von 10 g Formal-propen-2.3-diol in 35 ccm absol. und alkohol-freiem Chloroform wird unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit einer Lösung von 18.6 g Brom in 35 ccm absol. Chloroform unter kräftigem Schütteln im Verlauf von 20 Min. versetzt. Das Chloroform wird unter sorgfältigem Feuchtigkeits-Ausschluß im Wasserstrahl-Vakuum bei 40° Badtemperatur beseitigt und der schwach braun gefärbte, an der Luft stark rauchende Rückstand im Vakuum destilliert. Die Substanz destilliert unter 15 mm Hg bei 85–88° und unter 20 mm Hg bei 91–93° (Bad 110–120°). Ausbeute an analysen-reiner Substanz 23 g = 80% d. Th. Die Verbindung stellt, frisch destilliert, eine ganz schwach gelbgrün gefärbte Flüssigkeit dar und ist auch im zugeschmolzenen Gefäß nicht haltbar. Der Dibromkörper läßt sich in Eisessig mit Silberacetat in das 1.2-Diacetyl-2.3-formal-propan-1.2.2.3-tetrol überführen, doch sind aus diesem die letzten Spuren Brom schwer zu entfernen. Die Darstellung des Diacetylkörpers geschieht daher besser nach dem unten beschriebenen Verfahren.

0.1991 g Sbst.: 0.1406 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.6361 g Sbst.: 0.9604 g AgBr.

C₄H₆O₂Br₂ (246.8). Ber. C 19.52, H 2.46, Br 65.04. Gef. C 19.26, H 2.56, Br 64.25.

Quart. Pyridiniumsalz des Formal-1.2-dibrom-propan-2.3-diols: 5 g Formal-propen-2.3-diol werden in 18 ccm absol. Chloroform gelöst und unter dauerndem kräftigem Schütteln und guter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung tropfenweise mit einer Lösung von 9.3 g Brom in 18 ccm absol. Chloroform versetzt. Die so erhaltene Lösung des Formal-1.2-dibrom-propan-2.3-diols wird sofort mit absol. Pyridin in geringem Überschuß versetzt. Aus der Lösung, welche zur Vermeidung starker Erwärmung mit fließendem Wasser gekühlt wird, fällt nach ganz kurzer Zeit das quart. Pyridiniumsalz des Formal-1.2-dibrom-propan-2.3-diols krystallin aus und ist nach dem Waschen mit absol. Chloroform analysenrein. Die Ausbeute ist gut. Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Wasser, warmem Alkohol und unlöslich in Aceton, Benzol. Sie reduziert nach kurzem Verseifen mit verd. siedender Salzsäure stark Fehlingsche Lösung. Aus gewöhnlichem Alkohol läßt sie sich in gut ausgebildeten, langen Prismen erhalten. Schmp. 130°.

Zur Analyse wurde das mit Chloroform gewaschene Rohprodukt einen Tag im Vakuum bei Zimmer-Temperatur über Phosphorperoxyd aufbewahrt. 5.429 mg Sbst.: 6.600 mg CO₂, 1.759 mg H₂O. — 0.1731 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 767 mm Hg). — 0.3624 g Sbst.: 0.4179 g AgBr.

C₉H₁₁O₂NBr₂ (325). Ber. C 33.23, H 3.38, N 4.3, Br 49.2.

Gef. „ 33.15, „ 3.64, „ 4.4, „ 49.1.

1.2-Diacetyl-2.3-formal-propan-1.2.2.3-tetrol.

Die Oxydation der Formaldehyd-Verbindung des Propen-2.3-diols mit Bleitetraacetat und Aufarbeitung des erhaltenen Acetylproduktes wird genau wie bei der nachstehend beschriebenen Aceton-Verbindung des Propen-2.3-diols ausgeführt. Bei Anwendung von 8.6 g Formal-Verbindung und 44.3 g trockenem und essigsäure-freiem Bleitetraacetat werden 14.4 g = 71% d. Th. an Diacetyl-Derivat erhalten. Der Propen-Körper läßt sich auch in Eisessig-Lösung darstellen, doch sind die so erhaltenen Ausbeuten infolge von Methyl-glyoxal-Bildung¹⁴⁾ wesentlich geringer und betragen ungefähr 30% d. Th. Wir erhielten das Diacetylprodukt auch durch Umsatz des 1.2-Dibrom-formalpropan-2.3-diols mit Silberacetat in Eisessig-Lösung, doch lassen sich, wie erwähnt, die letzten Spuren Brom nur sehr schwer entfernen. Der Diacetylkörper siedet unter 0.5—0.6 mm Hg aus einem 115° warmen Bad konstant bei 96.5—97.5°. Die Substanz ist wasserhell, von mittlerer Beweglichkeit und reduziert stark Fehlingsche Lösung. $n_D^{19.5} = 1.4390$, $n_D^{22} = 1.4380$, $n_D^{23} = 1.4370$.

0.1419 g Sbst.: 0.2455 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg: 0.4098 g Sbst. verbrauchten 39.70 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

C₈H₁₈O₆ (204). Ber. C 47.06, H 5.9, CH₃.CO 42.15. Gef. C 47.19, H 6.08, CH₃.CO 41.67.

Äthylidenverbindung des Propen-2.3-diols.

Das Ausgangsmaterial, der Glycerin- α -chlorhydrin-äthylidenäther¹⁵⁾, wurde nach folgender neuer Vorschrift, die eine Übertragung der Verleyschen darstellt¹⁶⁾, gewonnen: 80 g Glycerin- α -chlorhydrin werden mit 90 g 84-proz. Phosphorsäure, sowie einer kalten Lösung von 95 g Acetaldehyd in 100 ccm Wasser übergossen und kräftig durchgeschüttelt. Es erfolgt sofort klare Lösung. Nach kurzer Zeit tritt unter Erwärmung auf 25° eine Trübung der klaren Lösung durch Ölabscheidung ein. Nach 1 Stde. wird die ölige Schicht (113 g) abgehoben, mit 10 g Kaliumcarbonat 1 Stde. geschüttelt, filtriert und destilliert. Auf einen geringen Vorlauf von 70—140° folgt bei 180—200° Badtemperatur der Äthylidenäther bei einer Innentemperatur von 148—155°¹⁵⁾. Ausbeute 55 g.

Zur Darstellung des Äthylidenäthers des Propen-2.3-diols werden 55 g Glycerin- α -chlorhydrin-äthylidenäther mit 90 g gepulvertem Kaliumhydroxyd 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und die ungesättigte Substanz in schwachem Vakuum abdestilliert. Ausbeute 20 g (= 50% d. Th.) einer wasserhellen Flüssigkeit, welche unter 766 mm Hg von 99—103° siedet. $n_D^{20} = 1.4226$.

3.980 mg Sbst.: 8.710 mg CO₂, 2.89 mg H₂O.

C₅H₈O₂ (100). Ber. C 59.69, H 8.13. Gef. C 60.0, H 8.0.

Benzalverbindung des Propen-2.3-diols: 10 g Benzal-glycerin- α -chlorhydrin¹⁷⁾ wurden mit 30 g gepulvertem technischen Ätzkali bei 125° Badtemperatur in einem Claisen-Kolben erhitzt. Nach 3-stdg. Erwärmen wurde das gebildete Benzalpropen-2.3-diol unter 11 mm und 130—150° Badtemperatur vom festen Rückstand abdestilliert. Die Rohausbeute betrug 6 g oder 73% d. Th. Da mit der Beilstein-Probe noch Spuren von Halogen nachgewiesen werden konnten, wurde noch einmal mit 10 g Ätzkali bei 14 mm und 135° Badtemperatur destilliert. Es resultierte nun ein vollkommen halogen-freies Produkt. Brom in auf —5° abgekühltem absol. Alkohol wurde

¹⁴⁾ Das Methyl-glyoxal läßt sich in dem abdestillierten, grün gefärbten Eisessig, dessen Farbe auf Zusatz von Wasser sofort verschwindet, durch sein Osazon (Schmp. 145°) nachweisen.

¹⁵⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 271381; C. 1914, I 1316.

¹⁶⁾ vergl. Methylenverbindung.

¹⁷⁾ W. Gerhardt, Dtsch. Reichs-Pat. 253083.

stark absorbiert und so die Doppelbindung nachgewiesen. Die Flüssigkeit siedet unter 16 mm bei 106—107°, unter 0.8 mm bei 73—74°.

$$n_D^{17.5} = 1.5341.$$

5.140 mg Sbst.: 13.890 mg CO₂, 2.88 mg H₂O.

C₁₀H₁₀O₂ (162). Ber. C 74.07, H 6.17. Gef. C 73.70, H 6.27.

Cyclo-methyl-acetal der Enolform des Methyl-glyoxals (Cyclo-methyl-acetal des α -Oxy-acroleins, [dimer. 1-Methoxy-1,2-Glycido-2,3-propen]).

10 g feingepulvertes und gut getrocknetes *p*-Toluolsulfo-cyclo-methyl-acetal des Glycerinaldehyds und 13 g gepulvertes Ätzkali werden in einem Rundkolben von 100 ccm Inhalt gut gemischt. Der Kolben wird mit einem Saugglas von 45 ccm durch einen möglichst kurzen und weiten Vorstoß verbunden und das Saugglas mit flüssiger Luft gekühlt. Die gut schließende Apparatur wird mit der Wasserstrahl-Pumpe evakuiert und der Kolben mit der Mischung im Laufe von 15 Min. in einem Ölbad auf 130° erwärmt. Bei dieser Temperatur des Bades setzt eine lebhaftere Reaktion ein, und der entstehende schwefelfreie Körper destilliert als wasserhelle Flüssigkeit in wenigen Minuten in Vorstoß und Vorlage, wo sie alsbald in schönen, rhombischen Krystallen erstarrt. Um die Ausbeute zu verbessern, wird die Apparatur mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe auf ca. 1 mm evakuiert und die Temperatur des Ölbad auf 145—150° gesteigert. Den Krystallen haftet mitübergegangenes Wasser und wenig Methylalkohol an, von denen sie durch Abpressen auf der Tonplatte befreit werden. Ausbeute 1.6 g = 48% d. Th. Zur völligen Reinigung destilliert man sie noch einmal im Säbelkölbchen bei 18 mm Hg aus einem Bade von 100—115°. Die Substanz ist dann analysenrein. Es tritt durch die letztgenannte Destillation nur ein Verlust von etwa 0.15 g ein.

4.242 mg Sbst.: 8.700 mg CO₂, 2.66 mg H₂O. — 3.294 mg Sbst.: 9.030 mg AgJ.

(C₄H₆O₂)₂ (172). Ber. C 55.8, H 7.0, OCH₃ 36.1. Gef. C 55.93, H 7.0, OCH₃ 36.2.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde in Benzol bestimmt: $M = 50 (100 \times 0.1787) / (16.526 \times 0.323)$.

(C₄H₆O₂)₂. Ber. M 172. Gef. M 167.4.

Die Substanz schmilzt bei 55—56°. Sie ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter löslich in Wasser von 37°. Sie wird von 1/100-% Schwefelsäure bei 55—60° im Verlauf von 40 Min. gespalten; das gebildete freie Methyl-glyoxal ließ sich zu 95% als Bis-[2,4-Dinitro-phenyl]-hydrazon vom Schmp. 296° isolieren. Das bei der Verseifung entstandene Methyl-glyoxal wurde auch noch in der üblichen Weise als Phenylsazon vom Schmp. 144° nachgewiesen. Die Verseifung der Substanz wurde wegen der Flüchtigkeit des Cycloacetals im verschlossenen Rohr ausgeführt. Die Einwirkung von Emulsin wurde unter folgenden Bedingungen geprüft: 95 mg Cycloacetal wurden durch Erwärmen in 100 ccm Wasser gelöst, auf 30° abgekühlt, mit 0.1 g Emulsin „Merck“ versetzt und die Lösung 24 Stdn. bei 34.2° aufbewahrt. Nach dieser Zeit war mit [2,4-Dinitro-phenyl]-hydrazin in essigsaurer Lösung kein Methyl-glyoxal nachweisbar. Die Substanz entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung und verbraucht, nach K. H. Meyer¹⁸⁾ mit alkohol. Bromlösung titriert, 2 Atome Brom.

¹⁸⁾ loc. cit.

Reduktion des Cyclo-methyl-acetals des Enol-Methyl-glyoxals zum Cyclo-methyl-acetal des Milchsäurealdehyds.

1.3 g frisch destilliertes enolisches Cycloacetal werden in 12 ccm Eisessig, der vorher mit Chromsäure gekocht und dann abdestilliert war, gelöst, mit 0.4 g in Eisessig aufgeschlammtem Palladium-Bariumsulfat-Katalysator¹⁹⁾ versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Die H-Aufnahme erfolgt so begierig, daß sie auch noch bei Unterdruck stattfindet. Meist ist sie nach 15 Min. unter Verbrauch von 356 ccm H₂ = 96% d. Th. [767 mm Hg — 17.5 mm Hg (H₂O), 20°] beendet. Die Eisessig-Lösung wird zentrifugiert und im Wasserstrahl-Vakuum bei 30–35° Badtemperatur eingengt. Das Milchsäurealdehyd-cyclo-methyl-acetal krystallisiert während des Einengens im Siedekolben in schönen, langen Prismen aus. Die Ausbeute beträgt, da die Substanz mit Lösungsmitteln sehr leicht flüchtig ist, nur 0.45 g = 33.8% d. Th.; Schmp. der tonplatten-trockenen Substanz 112°.

Das Milchsäurealdehyd-cyclo-methyl-acetal besitzt einen angenehmen, schwach aromatischen Geruch, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer löslich in Wasser und reduziert nach dem Verseifen mit verd. siedender Schwefelsäure Fehlingsche Lösung in der Kälte stark. Die Substanz läßt sich bei 17 mm Hg und 53–60° Bad leicht sublimieren, wobei man große, gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 112.5° erhält, die analysenrein sind.

4.657 mg Sbst.: 9.270 mg CO₂, 3.71 mg H₂O. — 3.345 mg Sbst.: 8.850 mg AgJ.
(C₄H₈O₂)₂ (176). Ber. C 54.54, H 9.1, OCH₃ 35.2. Gef. C 54.3, H 8.92, OCH₃ 34.9.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde nach Rast in Campher ausgeführt:
M = 400 (100 × 2.800) / (2.930 × 22).

(C₄H₈O₂)₂. Ber. M 176. Gef. M 174.

Verseifung des Milchsäurealdehyd-cyclo-methyl-acetals: 180 mg Cycloacetal werden mit 2 ccm ¹/₁₀-n. Schwefelsäure im Einschmelzrohr ³/₂ Stdn. in einem Bad von 90–95° aufbewahrt. Nach dieser Zeit dürfen sich beim Abkühlen der Lösung in Eis keine Krystalle der unveränderten Substanz mehr abscheiden. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird mit 30 mg kryst. Natriumacetat, 1 ccm Eisessig, sowie einer filtrierten Lösung von 342 mg [*p*-Nitro-phenyl]-hydrazin in 5 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt, 2 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt und mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt. Das [*p*-Nitro-phenyl]-hydrazon des Milchsäurealdehyds scheidet sich in großen, gelben Nadeln ab, welche nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 25-proz. Alkohol bei 127–128° (unkorr.) schmelzen. Schmp. des [*p*-Nitro-phenyl]-hydrazons aus Milchsäurealdehyd 127°²⁰⁾, Misch-Schmp. beider Substanzen 127°.

3.112 mg Sbst.: 0.550 ccm N (21°, 739 mm Hg).

C₉H₁₁O₃N₂ (209). Ber. N 20.1. Gef. N 20.0.

Brom-milchsäurealdehyd.

Das als Ausgangsmaterial benötigte Acetat des dimer. Milchsäurealdehyds wurde im Gegensatz zu früher²¹⁾ folgendermaßen bereitet: 1 g

¹⁹⁾ Darstellung siehe Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 21. Aufl., S. 360, sowie Friedl. Teerfarb.-Fabrikat 10, 1205 oder Dtsch. Reichs-Pat. 252136.

²⁰⁾ H. O. L. Fischer, C. Taube u. E. Baer, B. 60, 484 [1927], geben den Schmp. 128° an.

²¹⁾ B. 60, 484 [1927].

Milchsäurealdehyd werden mit einem Gemisch von 1.3 ccm trockenem Pyridin und 1.3 ccm Acetanhydrid übergossen. Nach 10 Min. tritt Lösung ein. Man läßt 2 Tage bei 25° stehen und filtriert dann die gebildeten Krystalle ab: 380 mg vom Schmp. 128—130°. Weitere 110 mg lassen sich gewinnen, indem man das Filtrat mit 15 ccm Wasser verdünnt und die sich langsam bildenden Krystalle abfiltriert. Wir haben damals für das Acetat des Milchsäurealdehyds, der nach Wohl und Lange²²⁾ dargestellt war, den Schmp. 185.5° angegeben, wobei versehentlich die Tatsache nicht erwähnt wurde, daß die Ausbeute an diesem hochschmelzenden Präparat sehr gering war, und daß man aus den Mutterlaugen Krystallisationen vom Schmp. 133—134° erhalten kann. Die Elementaranalyse der Acetate zeigt keine Unterschiede; diesmal, als wir von einem Milchsäurealdehyd nach Dworzak²³⁾ ausgingen, konnten wir nur das niedrigschmelzende Acetat gewinnen, das aber, wie nachstehend beschrieben, einen Bromkörper gibt, der sich durch Silbercarbonat und Methylalkohol leicht in das Cyclo-methyl-acetal des Milchsäurealdehyds verwandeln läßt. Wegen der Schmelzpunkts-Unstimmigkeit wurde das Acetat vom Schmp. 132—134°²⁴⁾ nochmals analysiert.

4.757 mg Sbst.: 9.035 mg CO₂, 2.73 mg H₂O. — 2.831 mg Sbst.: 5.350 mg CO₂, 1.74 mg H₂O.

(C₈H₈O₃)₂ (232). Ber. C 51.7, H 6.9. Gef. C 51.8, 51.54, H 6.42, 6.88.

305 mg Acetyl-milchsäurealdehyd werden mit 2 ccm Bromwasserstoff-Eisessig „Kahlbaum“ übergossen, durchgerührt und unter Feuchtigkeits-Abschluß 1/2 Stde. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Dann wird die breiige Masse ebenfalls unter Ausschluß von Feuchtigkeit schnell durch ein Glasfilter filtriert. Rohausbeute an den farblosen, auf der Tonplatte getrockneten Krystallen 220 mg = 61% d. Th. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Äther. Zur Analyse wird sie durch Lösen in wenig alkohol-freiem Chloroform und Einengen der Lösung von Bromwasserstoff und mechanischen Verunreinigungen befreit. Die Verbindung krystallisiert in langen Spießen, deren Schmp. unter völliger Zersetzung je nach Art des Erhitzens bei 76—77° oder 79—81° liegt. Bei der Darstellung und Analyse der Substanz ist große Schnelligkeit notwendig, da sie gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich und auch im Exsiccator in reinem Zustande nur kurze Zeit haltbar ist.

4.743 mg Sbst.: 4.700 mg CO₂, 1.68 mg H₂O. — 2.924 mg Sbst.: 1.675 mg Br.

(C₃H₅OBr)₂ (274). Ber. C 26.27, H 3.65, Br 58.39. Gef. C 27.03, H 3.96, Br 57.28.

Milchsäurealdehyd-cyclo-methyl-acetal.

100 mg Brom-milchsäurealdehyd werden mit 1 ccm absol. Methylalkohol und 200 mg Silbercarbonat geschüttelt. Hierbei geht in kurzer Zeit der Bromkörper unter Kohlensäure-Entwicklung in Lösung. Die Lösung wird unter häufigem Schütteln und öfterem schwachen Erwärmen 1 Stde. aufbewahrt. Nach dem Filtrieren wird das Silbercarbonat noch 2-mal mit je 1/2 ccm absol. Methylalkohol ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden

²²⁾ Wohl u. Lange, B. 41, 3609 [1908].

²³⁾ Dworzak, Monatsh. Chem. 48, 260 [1927], 50, 459 [1928].

²⁴⁾ Diesen etwas höheren Schmelzpunkt erhält man, wenn man das oben erwähnte Acetat vom Schmp. 128—130° im Vakuum von 0.3 mm auf 80° erhitzt, bis etwa 1/3 der Substanz fortsublimiert ist.

mit einem Föhn eingengt, den man jedoch nur vorsichtig benutzen darf, da die Substanz sehr flüchtig ist. Das Cycloacetal scheidet sich in großen, schönen Prismen ab. Ausbeute: 85% d. Th. Es besitzt den gleichen Geruch und die gleiche Löslichkeit wie das weiter oben beschriebene Milchsäurealdehyd-cyclo-methyl-acetal aus dem Cyclo-methyl-acetal der Enolform des Methyl-glyoxals. Nach 2-maligem Sublimieren (17 mm Hg, Bad 55–60°) liegt der Schmp. bei 105–108°. Der Misch-Schmp. mit dem Milchsäurealdehyd-cyclo-methyl-acetal aus dem Methyl-glyoxal-cyclo-methyl-acetal (Schmp. 112°) liegt bei 107–111°.

4.734 mg Sbst.: 9.410 mg CO₂, 3.83 mg H₂O.

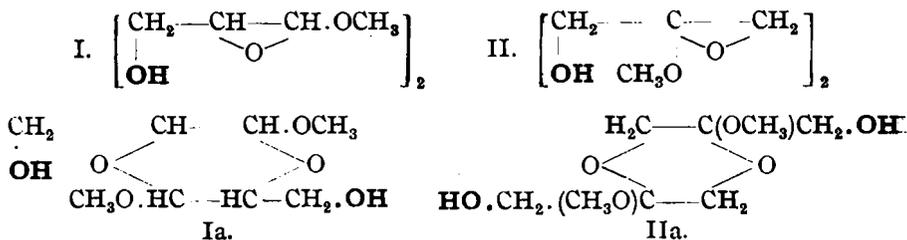
(C₄H₈O₂)₂ (176). Ber. C 54.54, H 9.09. Gef. C 54.22, H 9.06.

260. Hermann O. L. Fischer und Erich Baer: Über Hydrazinoderivate des Glycerinaldehyds und Dioxy-acetons.

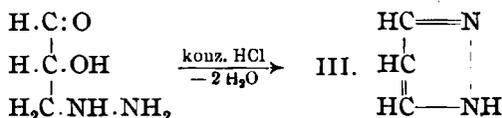
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Mai 1930; vorgetragen in der Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 16. Juni 1930.)

In den Cyclo-methyl-acetalen des Glycerinaldehyds¹⁾ (I und Ia) und α, α' -Dioxy-acetons¹⁾ (II und IIa) lassen sich die freien Hydroxylgruppen durch *p*-Toluol-sulfochlorid in Pyridin-Lösung leicht toluol-sulfonieren. Die toluol-sulfonierten Hydroxyle werden durch längeres Kochen mit wasser-freiem Hydrazin in die Hydrazinogruppe verwandelt (in den Formeln I und Ia, sowie II und IIa sind die Hydroxylgruppen, die durch den Rest —NH.NH₂ ersetzt werden, fett gedruckt).



Behandelt man nun die beiden Hydrazino-Derivate mit konz. Salzsäure, so verhalten sie sich durchaus verschieden: das Hydrazino-Derivat des Glycerinaldehyd-cyclo-methyl-acetals gibt in einer Ausbeute von fast 50% Pyrazol (III), das des Dioxy-aceton-cyclo-methyl-acetals dagegen nur undefinierbare Zersetzungsprodukte. Die Pyrazol-Bildung stellen wir uns so vor, daß zuerst der Hydrazino-methyl-cyclo-acetal-glycerinaldehyd zum freien Hydrazino-oxy-aldehyd verseift wird und dann unter doppeltem Wasser-Austritt die Ringbildung eintritt:



¹⁾ H. O. L. Fischer u. C. Taube, B. 60, 1706 [1927].