

**261. Hermann O. L. Fischer und Erich Baer:
Über Acetonieren mit Aceton und Zinkchlorid (II.¹) Mittel.):
Aceton-glycerinaldehyd.**

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

(Eingegangen am 15. Mai 1930;

vorgetragen in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 16. Juni 1930.)

Glycerinaldehyd läßt sich mit Aceton und Zinkchlorid unter bestimmten Bedingungen zum Aceton-glycerinaldehyd acetonieren. Alle Acetonierungs-Methoden, die mit Mineralsäuren arbeiten, führen nicht zum Ziel, da durch diese Säuren der Glycerinaldehyd allzu leicht in Methyl-glyoxal verwandelt wird. Wir geben im experimentellen Teil eine sehr detaillierte Vorschrift, nach der wir unseren Versuch in einem von Säure-Dämpfen freien Arbeitsraum stets reproduzieren konnten. Im allgemeinen Arbeitssaal unseres Institutes gelang die Darstellung nie.

Der Aceton-glycerinaldehyd läßt sich schon durch ganz verdünnte Essigsäure zu freiem Glycerinaldehyd verseifen. Durch Ortho-ameisensäure-ester und Ammoniumchlorid wird er in das schon bekannte Diäthylacetal des Aceton-glycerinaldehyds²⁾ übergeführt.

Ein Glycerinaldehyd, dessen beide Hydroxylgruppen durch Acetalisierung alkalifest gesperrt waren, lud ein zu Kondensationsversuchen mit Alkali, wie sie vor Jahren Ernst Schmitz³⁾ mit freiem Glycerinaldehyd angestellt hat. Schmitz erhielt im wesentlichen ein Gemisch von *d, l*-Fructose (Acrose) und *d, l*-Sorbose. Wir haben frisch hergestellten Aceton-glycerinaldehyd mit einer 0.1-proz. Barytlösung bei 16° 40 Stdn. stehen lassen, also unter ähnlichen Bedingungen wie Schmitz kondensiert, die Lösung dann vorsichtig eingeengt, mit Pottasche ausgesalzen und mit Äther gründlich extrahiert. Der Äther hinterließ nach dem Verdunsten ein im Hochvakuum destillierbares Öl, aus dem sich nach der Destillation alsbald Krystalle vom Schmp. 89.5° ausschieden. Die Paste aus Öl + Krystallen, sowie die durch Ligroin gut abtrennbaren Krystalle gaben beide Kohlenwasserstoff-Zahlen und Aceton-Werte, die auf eine Diaceton-hexose stimmten. Aus der Paste lassen sich durch Verseifung, die offenbar schon durch die schwache Acidität des als Lösungsmittel verwendeten Äthylenchlorids bewirkt wurde, Krystalle vom Schmp. 160—161.5 gewinnen, die Elementarzusammensetzung und Acetonwerte einer Monoaceton-hexose geben.

Die freien Zucker haben wir noch nicht krystallisiert erhalten. Über ihre Konstitution können wir noch nichts Bestimmtes sagen; auf Grund der Beobachtung, daß wir mit essigsauerm Phenyl-hydrazin kein Osazon aus ihnen erhielten, können wir höchstens vermuten, daß es sich um Zucker mit verzweigter Kohlenstoffkette handelt, vielleicht von der Art, wie sie kürzlich Otto Th. Schmidt⁴⁾ aus dem Hamamelitannin gewinnen konnte.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ I. Mittel.: H. O. L. Fischer u. C. Taube, B. 60, 485 [1927].

²⁾ H. O. L. Fischer, C. Taube u. E. Baer, B. 60, 484 [1927].

³⁾ B. 46, 2327 [1913].

⁴⁾ A. 476, 250 [1930].

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Firma Schering-Kahlbaum A.-G. in Berlin, insbesondere Hrn. Prof. Dr. Walter Schoeller für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterialien für die drei voranstehenden Arbeiten verbindlichst zu danken.

Beschreibung der Versuche.

Aceton-Glycerinaldehyd (monomeres 2.3-Isopropyliden-2.3-dioxy-propan-1-al).

45 g wasser-freies Zinkchlorid (Merck, Zincum chloratum siccum) werden sehr schnell unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit in einen verschließbaren Rundkolben eingewogen und mit 300 ccm Aceton⁵⁾ vom Sdp. 56°, welches lange Zeit über festem Kaliumcarbonat stand und kurz vor dem Versuch filtriert wurde, übergossen, der Kolben verschlossen, einige Zeit unter öfterem Lüften des Stopfens geschüttelt und ca. $\frac{1}{2}$ Stde. aufbewahrt, bis ein kleiner, unlöslicher Rest sich in der schwach rötlich gefärbten Lösung abgesetzt hat. Jetzt werden 30 g feingepulverter und 4–5 Stdn. im Hochvakuum über siedendem Aceton und Phosphorperoxyd getrockneter Glycerinaldehyd in eine enghalsige, 500 ccm fassende und völlig trockene Flasche eingefüllt und schnell mit Aceton-Zinkchlorid-Lösung so übergossen, daß der größte Teil der ungelösten Zinksalze zurückbleibt. Diese Suspension von Glycerinaldehyd in Aceton-Zinkchlorid wird bei einer Raum-Temperatur, welche 14° nicht über-, und 10° nicht unterschreiten soll, 6 Tage auf der Maschine geschüttelt. Hierbei geht unter schwacher Gelbfärbung des Acetons der Glycerinaldehyd bis auf 4–6 g Rest in Lösung. Diese Lösung wird schnell in einem trocknen 1-l-Destillationskolben hineinfltriert und bei 20° Badtemperatur im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe auf 120–150 ccm eingengt. Die Siedecapillaren und die Verbindung vom Kondensationskolben zur Wasserstrahl-Pumpe tragen je ein Chlorcalcium-Rohr. Inzwischen wird ein 3-l-Scheidetrichter vorbereitet, welcher eine Lösung von 50 g Kaliumcarbonat in 50 ccm Wasser, überschichtet von 600 ccm Äther, enthält.

Hierzu wird die eingeengte Aceton-Zinkchlorid-Lösung so schnell gegeben, daß vom Beginn des Eingießens bis zum Ende höchstens 3–4 Sek. vergehen; man warte nicht, bis der Rest der Aceton-Lösung von den Wänden des Gefäßes abgetropft ist, und schüttele sofort kräftig ohne Unterbrechung 12 Min. lang. Das Zink wird als Zinkcarbonat in Form kleiner, rund geschliffener Kugeln abgeschieden. Die schwach gelb gefärbte Aceton-Äther-Lösung wird vom Zinkcarbonat abgegossen, mit 100 g Kaliumcarbonat versetzt und unter häufigem Umschütteln 1 Stde. aufbewahrt. Die Lösung wird dann durch ein doppeltes Faltenfilter in einen trocknen 1-l-Destillationskolben⁶⁾ hineinfltriert und unter Feuchtigkeits-Abschluß (2 Chlorcalcium-Rohre) bei 20° Badtemperatur im Wasserstrahl-Vakuum bis auf 50 ccm eingengt. Der Rückstand wird in einen 75-ccm-Säbelkolben aus Jenaer Glas überführt und nach Zugabe einer reichlichen Menge Siedesteinchen⁷⁾ zunächst

⁵⁾ Bezogen vom Verein für chemische Industrie, Mainz.

⁶⁾ Zur Darstellung der Substanz ist große Schnelligkeit, absolute Trockenheit und absolute Säure-Freiheit der zu verwendenden Gefäße notwendig. Auch die Raum-Luft soll möglichst säure-frei sein. Alle Gefäße wurden daher vor Gebrauch nochmals mit destilliertem Wasser und Alkohol gewaschen und über freier Flamme im Luftstrom getrocknet.

⁷⁾ Siedesteine aus hartgebrannter Tonplatte der Berliner Porzellan-Manufaktur.

im Wasserstrahl-Vakuum (Chlorcalcium-Rohr), dann unter Anwendung einer Hochvakuum-Pumpe bei Zimmer-Temperatur weiter eingengt. Ist ungefähr ein Druck von 5–6 mm erreicht, so wird das Bad angeheizt. Bei ca. 70° Bad- 45° Innentemperatur und 4 mm Hg beginnt der leichtflüssige, wasserhelle Aceton-glycerinaldehyd überzudestillieren. Man bricht die Destillation ab, wenn das Bad 100° und das Innen-Thermometer 85° erreicht haben. Rohausbeute an noch unreinem Aceton-glycerinaldehyd bis 18.5 g (berechnet auf 24 g verbrauchten Glycerinaldehyd = 53% d. Th.). Der Acetonkörper wird sofort danach noch einmal destilliert und der unter 1 mm Hg bei 45–60° Bad- und bei 30–35° Innen-Temperatur übergehende Anteil aufgefangen. Ausbeute: 14 g = 40% d. Th. (berechnet wie oben). Da der Aceton-glycerinaldehyd überaus empfindlich ist, soll man die weitere Verarbeitung sofort anschließen. Der Acetonkörper ist in Wasser löslich, schwach riechend und reduziert Fehlingsche Lösung nur nach dem Verseifen mit verd. Säuren.

166.7 mg Sbst.: 339.8 mg CO₂, 117.2 mg H₂O.

C₆H₁₀O₃ (130). Ber. C 55.4, H 7.7. Gef. C 55.6, H 7.86.

Aceton-Bestimmung nach Messinger: 69.8 mg Sbst. verbrauchen 31.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 60.9 mg Sbst. verbrauchen 28.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — Aceton ber. 44.6, gef. 43.7, 45.08.

Die Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol: $M = 51 (100 \times 0.1006) / (20 \times 0.21)$.

C₆H₁₀O₃. Ber. M 130, gef. 122.

Wie die vorstehenden Zahlen zeigen, gibt die Substanz stimmende Werte bei der Elementaranalyse und Aceton-Bestimmung. Wir halten sie trotzdem nicht für völlig rein. Denn sie könnte nach Geruch und Siedepunkt noch Kondensationsprodukte des Acetons enthalten und gibt bei der Bestimmung der Molrefraktion keinen befriedigenden Wert. Ähnliche Unstimmigkeiten zeigten sich übrigens auch bei den ersten Darstellungen des nahe verwandten Aceton-glycerins⁹⁾.

Nachweis des Glycerin-aldehyds: 3 g Aceton-glycerinaldehyd wurden mit 10 ccm 12-proz. Essigsäure übergossen. Im Verlauf von 1 Min. geht unter schwacher Erwärmung der Acetonkörper bis auf wenige Tropfen, von welchen abfiltriert wird, in Lösung. Die Lösung wird 5 Min. auf dem Wasserbade schwach erwärmt, dann im Hochvakuum bei 35–40° Bad eingengt und im Hochvakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure und festem Ätzkali nach dem Animpfen bis zur Krystallisation aufbewahrt. Ausbeute: 1.25 g Glycerinaldehyd vom Schmp. 132°. Der Schmp. seines Diacetylkörpers liegt bei 153.5°⁹⁾ und seines Osazons bei 132°¹⁰⁾.

Aceton-glycerinaldehyd-diäthylacetal.

4 ccm absol. Äthylalkohol werden mit 100 mg Ammoniumchlorid kurz aufgeköcht, abgekühlt und mit 5 g Aceton-glycerinaldehyd und 7.5 g Orthoameisensäure-äthylester versetzt. Nach 1-tägiger Aufbewahrung wird die schwach braune Lösung filtriert und fraktioniert destilliert. Der unter 18 mm Hg bei 110–125° Bad bei 85–105° Innentemperatur übergehende Anteil (1.55 g) wird erneut destilliert und diesmal der zwischen 90–95°¹¹⁾ übergehende Anteil (1.1 g) aufgefangen. Das Acetal ist schwer

⁹⁾ vergl. u. a. B. 53, 1607 [1920].

⁹⁾ H. O. L. Fischer, C. Taube u. E. Baer, B. 60, 483 [1927].

¹⁰⁾ A. Wohl, B. 31, 1800 [1898].

¹¹⁾ H. O. L. Fischer, C. Taube, E. Baer, loc. cit.

bzw. unlöslich in Wasser und reduziert Fehlingsche Lösung nur nach dem Verseifen mit verd. Säuren.

5.482 mg Sbst.: 11.77 mg CO₂, 4.81 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O₄ (204). Ber. C 58.8, H 9.8. Gef. C 58.6, H 9.7.

Die Aceton-Bestimmung wurde wie früher¹¹⁾ vorgenommen:

173.2 mg Sbst. verbrauchten 53.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — Aceton ber. 28.4, gef. 29.8.

Kondensation des Aceton-glycerinaldehyds.

14 g Aceton-glycerinaldehyd werden sofort nach der Darstellung zu einer Lösung von 500 mg kryst. Bariumhydroxyd (8 Mol. Krystallwasser) in 250 ccm dest. Wasser gegeben und der Ansatz in einer fest verschlossenen Flasche 40 Stdn. bei Zimmer-Temperatur (ca. 16°) aufbewahrt. Die filtrierte Lösung wird im Hochvakuum bei 30–32° Badtemperatur bis auf 60 ccm eingengt, langsam unter Kühlung mit 50 g Kaliumcarbonat versetzt und das zum Teil als Öl abgeschiedene, zum Teil noch in Lösung befindliche Gemisch der Kondensationsprodukte durch 1-stdg. Extraktion mit Äther der wäßrigen Kaliumcarbonat-Lösung entzogen. Die ätherische Lösung wird 1 Stde. über Kaliumcarbonat getrocknet, danach durch Eintropfenlassen in einen evakuierten Säbelkolben (40 ccm) der Äther bei 20° Badtemperatur entfernt und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Es geht bei 1.5 mm Hg und 40–110° Innentemperatur (Bad 60–125°) ein Vorlauf von ca. 2 g über, dem von 120–125° und 0.8–1.2 mm das Gemisch der Kondensationsprodukte als zähflüssiges, wasserhelles Öl folgt. Ausbeute: meist zwischen 2.5–3.5 g. Das Öl erstarrt nach öfterem Anreiben im Verlauf von 1 Tag, beim Animpfen mit Krystallen früherer Darstellung meist in 2–3 Min. zu einer halbsteifen Paste. Das Gewichtsverhältnis der Krystalle zum Öl ist schwankend und beträgt bei gutgelungener Kondensation ungefähr 1:1. Die an frisch gewonnener Paste ausgeführte Elementaranalyse und Aceton-Bestimmung zeigen, daß sowohl das Öl, wie auch die Krystalle die Zusammensetzung einer Diaceton-hexose haben.

4.469 mg Paste: 8.945 mg CO₂, 3.15 mg H₂O.

C₁₂H₂₀O₆ (260). Ber. C 55.4, H 7.7. Gef. C 54.6, H 7.8.

Aceton-Bestimmung: 100 mg Paste werden mit $\frac{1}{5}$ -n. Schwefelsäure verseift und das abgespaltene Aceton abdestilliert. Zur Überführung des Acetons in Jodoform werden 45.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung verbraucht. Aceton ber. 44.65, gef. 43.8.

Die Trennung der Krystalle vom Öl kann durch längeres, 5–10-stdg. Zentrifugieren oder durch Umkrystallisieren aus hochsiedendem Benzin (Sdp. 120–130°) geschehen. Der krystallisierte Anteil der Paste wird nach 2-maligem Umlösen aus hochsiedendem Benzin in großen, büschelförmig angeordneten, schief abgeschnittenen Prismen vom Schmp. 89.5° erhalten. Die Substanz reduziert nach dem Verseifen mit verd. Säuren Fehlingsche Lösung in der Wärme stark, doch gibt sie mit Phenyl-hydrazin kein Osazon.

Zur Analyse wurde 2-mal aus Benzin umkrystallisiert und im Hochvakuum über siedendem Aceton getrocknet.

4.918 mg Sbst.: 9.990 mg CO₂, 3.44 mg H₂O.

C₁₂H₂₀O₆ (260). Ber. C 55.4, H 7.7. Gef. C 55.4, H 7.8.

Aceton-Bestimmung nach Messinger: 57.9 mg Sbst. verbrauchen 26.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. Aceton ber. 44.65, gef. 44.15.

Das Molekulargewicht wurde in Benzol bestimmt: M = 51 (100 × 0.1231) / (15.669 × 0.164).

C₁₂H₂₀O₆. Ber. M 260. Gef. M 244.3.

Läßt man die Diaceton-hexosen-Pasten oder die nach Umkrystallisieren dieser Pasten aus Benzin erhaltene Mutterlauge längere Zeit stehen, so spalten sie langsam Aceton ab. Durch Aufnehmen dieser alten Pasten mit Äthylencchlorid läßt sich daraus eine in diesem Lösungsmittel schwer lösliche, krystallisierte Monoaceton-hexose abscheiden, welche durch Umlösen in langen, sternförmig angeordneten Nadeln erhalten wird, die scharf bei 160—161.5⁰ schmelzen. Die Krystalle reduzieren Fehlingsche Lösung erst nach dem Verseifen mit verd. Säuren.

4.402 mg Sbst.: 7.770 mg CO₂, 2.94 mg H₂O (0.025 mg unverbrennbarer Rückstand).
C₆H₁₈O₆ (220). Ber. C 49.09, H 7.3. Gef. C 49.1, H 7.5.

Aceton-Bestimmung nach Messinger: 32.7 mg Sbst. verbrauchen 8.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

C₆H₁₈O₆. Aceton ber. 26.4, gef. 24.6.

262. Artur Kutzelnigg: Zur Kenntnis der sauerstoff-übertragenden Wirkung von Stoffen mit großer spezifischer Oberfläche.

[Aus d. Technolog. Institut d. Hochschule für Welthandel, Wien.]

(Eingegangen am 26. Mai 1930.)

Daß Kohlepulver oxydierend zu wirken vermag, ist seit langem bekannt¹⁾, indes ist der Mechanismus derartiger Reaktionen noch nicht einwandfrei geklärt. Einerseits denkt man an eine reine Oberflächen-Wirkung — Verdichtung des Luft-Sauerstoffs —²⁾, andererseits versucht man, den Vorgang chemisch zu deuten, etwa durch Annahme von superoxyd-artig gebundenem Sauerstoff³⁾. Wenn die erstere Auffassung zutreffend ist, so braucht eine derartige oxydierende Wirkung nicht auf Kohlepulver beschränkt zu bleiben, sondern es könnte eine allgemeine Eigenschaft von Stoffen mit großer spezifischer Oberfläche sein, Sauerstoff zu übertragen.

Der Verfasser hat sich nun die Aufgabe gestellt, pulverige Substanzen verschiedenster chemischer Natur in dieser Hinsicht zu untersuchen und glaubt zeigen zu können, daß in der Tat nicht nur Kohle, sondern auch andere oberflächen-reiche Pulver zu oxydieren vermögen, und daß es sich demnach lediglich um die Wirkung des adsorbierten Sauerstoffs handeln dürfte.

Die Veranlassung zu dieser Untersuchung war die Beobachtung, daß Kalium-eisen(II)-cyanid sowohl durch Tierkohle, als auch durch Fuller-Erde zu Kalium-eisen(III)-cyanid oxydiert werden kann, welche Reaktion sich durch jodometrische Titration bequem verfolgen läßt.

I. Versuchs-Bedingungen.

Als Stammlösung diente eine $\frac{1}{6}$ -molare Lösung von K₄Fe(CN)₆ (Merck, pro anal.). Da Eisen(II)-cyankalium-Lösung beim Erhitzen an der Luft, sowie bei Licht-Einwirkung leicht chemischen Veränderungen

¹⁾ C. Calvert, C. 1867, 828 (SO₂, PH₃, C₂H₅.OH). — A. W. Hofmann, B. 7, 530 [1874] (Leukanilin). — F. Feigl, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 119, 305 [1921] (Na₂S, CuS, Cr(III) usw.).

²⁾ Calvert, loc. cit.

³⁾ Vaubel, C. 1906, II 1638.