

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1931, Nr. 3.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

4. März.

73. Lennart Smith und Johan Lindberg: Aceton-Kondensation mit Phosphorpentoxyd.

(Eingegangen am 1. Dezember 1930.)

I. Einleitung.

Das klassische Verfahren zur Kondensation von Aceton mit mehrwertigen Oxy-Verbindungen ist die von Emil Fischer aufgefundene Chlorwasserstoff-Methode¹⁾, die in den Jahren 1895—1920 ausschließlich dem erwähnten Zweck diente. 1920 wurde dann die Kupfersulfat-²⁾, 1922³⁾ die Schwefelsäure- und schließlich 1927⁴⁾ die Zinkchlorid-Methode veröffentlicht. Die hier beschriebenen Versuche mit Phosphorpentoxyd wurden schon im Jahre 1924 begonnen, die ersten Resultate aber erst 1926 in einem Vortrage vor der Chemischen Gesellschaft zu Lund mitgeteilt⁵⁾.

Für spezielle Zwecke, die unten erörtert werden, brauchte der eine von uns (Smith) ein Verfahren, das sowohl schneller als auch mit besserer Ausbeute kondensierte, als dies mit den erwähnten Methoden möglich war. Phosphorpentoxyd erwies sich in beiden Hinsichten als zufriedenstellend. Trotz der großen Schnelligkeit der Kondensation konnten die Produkte in großer Reinheit isoliert werden. Auch der Rückstand war leicht zu reinigen. In Betracht dieser Umstände fanden wir es zweckmäßig, eine Reihe von Verbindungen mit mehreren Hydroxylen auf ihr Kondensations-Vermögen in Gegenwart von Phosphorpentoxyd zu prüfen, vor allem die gewöhnlichen Zucker. Es zeigte sich auch hier, daß in manchen Fällen die neue Methode den älteren vorzuziehen oder jedenfalls im allgemeinen den besten von den älteren Methoden an die Seite zu stellen war.

Bei Versuchen mit den beiden Chlorhydrinen des Glycerins: $\text{CH}_2(\text{Cl})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ und $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{Cl})\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ machten wir die Beobachtung, daß auch das letztere, welches ja ein 1,3-Glykol ist, sich mit Aceton in Gegenwart von Phosphorpentoxyd verhältnismäßig leicht kondensierte, so daß wir das Verhältnis der Kondensations-Geschwindigkeiten der beiden Chlorhydrine bestimmen konnten. Wir haben dann dasselbe Verhältnis auch bei der Kondensation in Gegenwart von Chlorwasserstoff untersucht, weil die Vorstellung in der Zucker-Chemie üblich ist, daß dieses Kondensationsmittel praktisch ausschließlich in 1,2-Stellung kondensiert.

¹⁾ B. 28, 1145 [1895].²⁾ B. 57, 1566 [1924].³⁾ B. 55, 3758 [1922].⁴⁾ B. 60, 485 [1927].⁵⁾ Am 4. Dezember 1926; vergl. Svensk kem. Tidskr. 38, 377 [1926]. — Das experimentelle Material dieser Abhandlung lag schon im Frühling 1927 praktisch vollständig vor; äußere Umstände haben jedoch die Niederschrift verzögert.

Alle Formelbilder der Zucker-Aceton-Verbindungen sind unter dieser Annahme aufgestellt worden.

Die Ansicht, daß in einer und derselben Verbindung 1.2-Hydroxyle mit Aceton sehr viel schneller reagieren als 1.3-Hydroxyle, ist sicher praktisch richtig. Untersuchungen über die quantitative Reichweite dieser Annahme liegen aber bei Zucker-Arten nicht vor. Für Glycerin haben Irvine, Macdonald und Souter⁶⁾ präparativ den Beweis zu liefern versucht, daß die Reaktion zwischen Aceton und Glycerin ausschließlich zur 1.2-Kondensation führt. Dieser Beweis ist jedoch nicht so streng erbracht worden, daß die Anwesenheit kleiner Mengen der 1.3-Verbindung vollkommen ausgeschlossen erscheint.

Bei unseren Kondensationsversuchen mit Aceton und Glycerin bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bzw. Phosphorpentoxyd unter wechselnden Bedingungen konnten wir zwar (s. S. 510) Verschiedenheiten in den Kondensationsprodukten konstatieren, welche auf die Anwesenheit auch des anderen Isomeren hindeuteten, diese Verschiedenheiten (im spezif. Gewicht und Brechungsindex) waren indessen so klein, daß unsere Versuche die praktische Richtigkeit des Beweises von Irvine bestätigen⁷⁾.

Vergleicht man andererseits verschiedene Verbindungen untereinander in bezug auf die Geschwindigkeit, mit welcher zwei Hydroxyle in 1.2- bzw. 1.3-Stellung mit Aceton reagieren, so findet man, daß die Verhältnisse ziemlich kompliziert liegen. Hydroxyle in 1.3-Stellung können bisweilen sehr leicht, z. B. beim Anhydro-enneaheptit sogar ohne Kondensationsmittel, reagieren, andererseits können 1.2-Glykole bisweilen schwer in Reaktion treten: das Äthylenglykol z. B. läßt sich erst mit Hilfe von Schwefelsäure kondensieren. Hier ist nach Böeseken und dessen Schülern die Stellung der Hydroxyle im Raum ausschlaggebend für das Kondensationsvermögen.

Hermans⁸⁾ hat für einige umkehrbare Reaktionen vom Typus Diol + Aceton \rightleftharpoons Aceton-Verbindung + Wasser die Gleichgewichts-Konstanten ermittelt. Diese Konstanten werden durch das Verhältnis der Bildungs-Geschwindigkeit zur Hydrolysen-Geschwindigkeit bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß die Hydrolysen-Geschwindigkeiten einer 1.2- und einer 1.3-Aceton-Verbindung etwa gleich sind⁹⁾, können die Gleichgewichts-Konstanten dieser Verbindungen als ein ungefähres relatives Maß für deren Bildungs-Geschwindigkeiten dienen. Für Propylenglykol und Trimethylenglykol hat Hermans bei der Reaktion mit Aceton die Gleichgewichts-Konstanten 0.44 und 0.026 festgestellt, aus welchen sich unter dieser Voraussetzung für das Geschwindigkeits-Verhältnis die Zahl 17 ergibt.

Bei den beiden oben erwähnten Chlorhydrinen des Glycerins haben wir den Versuch gemacht, das Verhältnis der Reaktions-Geschwindigkeiten mit Aceton zu bestimmen, und zwar in beiden Fällen unter Anwendung von Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel. Hierbei fanden

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **107**, 343 [1915].

⁷⁾ Neuerdings hat N. M. Carter, B. **63**, 2399 [1930], die beiden Aceton-Verbindungen des Glycerins dargestellt; ihre physikalischen Eigenschaften sind deutlich verschieden.

⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. **113**, 337 [1924].

⁹⁾ Hermans findet für *cis*- und *trans*-Dirole, daß auch bei erheblicher Verschiedenheit der Bildungs-Geschwindigkeiten für die isomeren Verbindungen die Hydrolysen-Geschwindigkeiten ziemlich die gleichen sein können.

wir für das Geschwindigkeits-Verhältnis die Zahl 13, d. h. das α -Chlorhydrin kondensiert sich 13-mal schneller mit Aceton als das β -Chlorhydrin. Da ersteres ein 1.2-, letzteres aber ein 1.3-Glykol ist, deutet die gefundene Zahl 13 darauf hin, daß das oben für die einfachsten Glykole berechnete Geschwindigkeits-Verhältnis von der richtigen Größenordnung ist.

Die verschiedenen Kondensations-Geschwindigkeiten der 1.2- und 1.3-Glykole haben wir präparativ dazu benutzt — und dies war der erste Zweck der Untersuchung —, um die beiden Glycerin-monochlorhydrine voneinander zu trennen. Das Kondensationsprodukt des α -Chlorhydrins (des 1.2-Glykols) ist durch seine größere Flüchtigkeit von noch unverändertem β -Chlorhydrin leicht scheidbar. Diese Methode ist analog der von van Loon¹⁰⁾ für die Trennung von *cis*- und *trans*-Diolen¹¹⁾.

II. Die Methode.

Die ersten Versuche mit der Phosphorpentoxyd-Methode wurden unter Zuhilfenahme von Glycerin-monochlorhydrin bzw. Gemischen der isomeren Chlorhydrine ausgeführt, wobei die experimentelle Arbeit von A. af Ekens-tam geleistet wurde. Schon damals erkannten wir die Bedeutung der Reaktions-Temperatur (s. unt.); näher ausgearbeitet wurde die Methode jedoch erst in Gemeinschaft mit J. Lindberg.

Die Kondensation wird etwa wie folgt ausgeführt: Ein dickwandiger Becher mit äußerer Kühlung dient als Reaktionsgefäß. Er ist mit einer Scheibe bedeckt. Durch die Scheibe gehen Rührer, Thermometer, ein Rohr, das zum Einleiten von trockner Luft dient, und ein anderes, weiteres Rohr, durch welches das Pentoxyd eingefüllt wird. Das Aceton wird zuvor durch Kochen mit Pottasche getrocknet, das Pentoxyd mit der 2—3-fachen Menge Sand oder Quarzpulver in einer trocknen Glasbüchse gut vermischt. Die zu kondensierende Substanz wird zusammen mit dem Aceton in den Becher eingeführt, der Rührer mit großer Geschwindigkeit in Bewegung gesetzt und dann das Pentoxyd-Gemisch in kleinen Portionen hinzugesetzt. Bei jedem Zusatz steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches ein wenig, und es ist leicht, durch Regelung dieser Zusätze die Temperatur auf der gewünschten Höhe zu halten.

Das Aceton kam in etwa dem 5—10-fachen der theoretischen Menge zur Anwendung. Schon bei den ersten Versuchen rechneten wir mit der Bildung von Orthophosphorsäure aus dem Pentoxyd, und die so berechnete kleine Menge Oxyd hat sich merkwürdigerweise als genügend erwiesen. Bei flüssigen Substanzen haben wir uns im allgemeinen mit dieser Menge begnügt, bei festen erhöhte indessen bisweilen eine Vermehrung der Pentoxyd-Menge die Ausbeute sehr wesentlich. Die Zeit, in welcher das Pentoxyd zugesetzt wurde, betrug etwa $\frac{2}{3}$ der ganzen Reaktions-Zeit.

Reaktions-Zeit und Reaktions-Temperatur wurden je nach Bedarf verschiedenartig geregelt. Erstere wurde in der Regel zwischen den Grenzen $\frac{1}{2}$ —1 Stde. gehalten, letztere zwischen -10° und $+30^{\circ}$. Die Temperatur ist von großer Bedeutung; am besten ist es, sie niedrig zu halten, denn in diesem Falle hat man nach beendigter Kondensation zwei Schichten: eine obere Aceton-Schicht, welche das Kondensationsprodukt gelöst enthält, und eine untere Phosphorsäure-Schicht. Mit steigender Reaktions-Temperatur

¹⁰⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 41, 722 [1922].

¹¹⁾ Zu erwähnen ist, daß während der letzten Jahre sich mehrere Verfasser (H. S. Hill, H. Hibbert, Böeseken) mit den isomeren cyclischen Acetalen des Glycerins und den relativen Mengen, in welchen sie sich bilden, beschäftigt haben.

— und verlängerter Reaktions-Zeit — wird die erstere stärker sauer und ist dann schwieriger zu neutralisieren; gleichzeitig werden die beiden Schichten immer besser miteinander mischbar, und schließlich erhält man nur eine einzige Schicht, was für ein schnelles Neutralisieren noch unvorteilhafter ist. Bei festen Substanzen war indessen eine erhöhte Temperatur oft nötig, um gute Ausbeuten zu liefern.

Nach Beendigung der Reaktion wird die obere Schicht abgehoben, die untere mit ein wenig Aceton gewaschen und das Wasch-Aceton mit der oberen Schicht vereinigt. Zum Neutralisieren der Aceton-Lösung wurde gewöhnlich geglühte Pottasche benutzt¹²⁾.

Oft zeigten die Kondensationsprodukte im Rohzustande eine Ähnlichkeit in bezug auf den Geruch, welche darauf hindeuten konnte, daß Selbstkondensationsprodukte des Acetons anwesend waren. Wir untersuchten deshalb die Bedingungen, unter welchen solche Produkte gebildet wurden, mittels besonderer Blindversuche. Diese wurden in der soeben beschriebenen Weise und unter den in der Tabelle (s. unt.) angegebenen Bedingungen ausgeführt. Das Aceton wurde mit einem gut wirkenden Dephlegmator abdestilliert, wobei der in der letzten Kolonne verzeichnete Rückstand hinterblieb. Für diesen wurde $n^{15} = 1.44$ und der Sdp. 130° gefunden. Für Mesityloxyd sind die entsprechenden Ziffern 1.443 und 130° .

Wir ersehen aus der Tabelle, daß die Menge des Mesityloxyds im Versuch 4 am geringsten ist. Dieser Versuch soll eine Art Nachahmung der gewöhnlichen Versuche bei Gegenwart von Glykolen usw. sein, bei welchen ja allmählich Wasser abgespalten wird. Durch das abgespaltene Wasser wird somit die selbstkondensierende Wirkung des Pentoxyds stark herabgesetzt. Die Menge des entstehenden Oxyds wird also in Wirklichkeit viel kleiner als bei den Versuchen 1—3 sein.

Tabelle 1.

Nr.	Aceton	P ₂ O ₅	Reaktionszeit	Temp.	Rückstand
1	300 ccm	15 g	30 Min.	16—20°	1—2 g
2	500 ..	40 g	60 ..	8—11°	2—3 g
3	500 ..	60 g	180 ..	0°	3.5 g
4	{ 300 .. + 9 g H ₂ O	25 g	30 ..	8—12°	0.5 g

Es bietet keine Schwierigkeit, das Mesityloxyd zu entfernen; im allgemeinen bemerkt man dessen Gegenwart überhaupt nicht. In einigen Fällen haben wir das Reaktionsprodukt mit Hilfe von Phenyl-hydrazin gereinigt. Bei anderen Kondensations-Verfahren entstehen Selbstkondensationsprodukte des Acetons oft in viel größerer Menge.

Zu der Beschreibung der Kondensations-Methodik mag noch hinzugefügt werden, daß bei festen Substanzen die Kondensations-Möglichkeiten oft in hohem Grade von der mehr oder weniger feinen Verteilung abhängen; die festen Stoffe wurden daher häufig mit Quarzpulver vermahlen.

Da es uns wichtig schien, eine ganze Reihe von Substanzen in bezug auf Kondensations-Möglichkeit zu prüfen, haben wir nicht bei allen die

¹²⁾ Es ist sicher immer vorteilhaft, die abgehobene und neutralisierte Schicht besonders zu trocknen, was wir indessen nicht immer getan haben. Die Phosphorpenoxyd-Menge ist zum Trocknen meistens nicht ausreichend.

bestmöglichen Reaktions-Bedingungen ausprobieren können. In einigen Fällen, wo die vollständige Reinigung der Produkte besonders schwierig war, mußten wir aus denselben Gründen auch auf Analysen-Reinheit verzichten.

III. Versuche mit zwei- und mehrwertigen Alkoholen.

1. Kondensation von Äthylenglykol: Diese Kondensation ist zum ersten Male mit Hilfe der Schwefelsäure-Methode durchgeführt worden. Böeseken und Hermans¹³⁾ erhielten hierbei das Kondensationsprodukt in einer Ausbeute von 28%.

34.0 g Äthylenglykol (Kahlbaum), 300 ccm Aceton, 25 g Pentoxyd, die in 5 Portionen zugesetzt wurden; Reaktions-Zeit 20 Min. 1. Versuch: Temperatur 8—10°, 8 g Kaliumcarbonat zur Neutralisation. 2. Versuch: Temperatur 18—22°, 15 g Carbonat waren erforderlich. Wir haben hier ein Beispiel für die Zunahme der Säure-Konzentration im Aceton bei erhöhter Reaktions-Temperatur.

Nach Entfernung der Hauptmenge des Acetons wurde der Rückstand sorgfältig fraktioniert. Die Hauptfraktion zwischen 90—94° mit einem Aceton-Gehalt von 1% (nach Messinger bestimmt) entsprach im ersten Versuch 44% der theoret. Ausbeute, die Gesamt-Ausbeute war 48%. Im zweiten Versuch war die Gesamt-Ausbeute 50%.

Zur vollständigen Reinigung wurde schließlich mit Phenyl-hydrazin usw. (nach Böeseken) gekocht. Das schließlich erhaltene Präparat, mit vielleicht noch Spuren (0.1%) Aceton, ergab: Sdp. 92—92.5°; $d_4^{17} = 0.9458$; $n_D^{17} = 1.4009$ (Böeseken: Sdp. 92.5—92.7°; $d = 0.9469$; $n_D = 1.40024$). Die durch die Flüchtigkeit des Produktes verursachten Verluste waren sicherlich groß; die gefundenen Ausbeuten sind deshalb kein wahres Maß des in Reaktion getretenen Glykols.

Unter etwa denselben Bedingungen haben wir auch Propylenglykol (Ausbeute 50% d. Th.) und Glycerin- α -monochlorhydrin (siehe S. 511 ff.) kondensiert.

2. Kondensation von Glycerin- β -monochlorhydrin¹⁴⁾: Über die Darstellung des Präparates siehe S. 514. Diese Kondensation bot insofern ein besonderes Interesse, als das β -Monochlorhydrin ein 1.3-Glykol ist. Vollkommen frei von dem Isomeren war unser Präparat nicht; es enthielt aber, nach der kinetischen Analyse zu schließen, sicher so wenig von diesem, daß die Beimischung ohne jede Einwirkung auf die mitgeteilten Tatsachen und Ziffern ist.

25.0 g Chlorhydrin, 130 ccm Aceton, 12 g Pentoxyd; Reaktionszeit 60 Min. bei einer Temperatur von 2—7°. Die farblose Aceton-Schicht wurde mit 10 g Carbonat neutralisiert. Ausbeute, aus dem Gewichte des destillierten Produktes berechnet, 57%; 71% aber, wenn die Ausbeute mit Hilfe des zurückgewonnenen Chlorhydrins bestimmt wird.

¹³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 42, 1104 [1923].

¹⁴⁾ Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 931 [1929], bemerkt, daß „ β -Bromhydrin und β -Chlorhydrin sehr leicht eine cyclische Aceton-Verbindung liefern“, führt aber keine Einzelheiten an. Der eine von uns (Smith) hat jetzt das β -Bromhydrin rein dargestellt.

0.1680 g Sbst. (3-mal destilliert): 0.2939 g CO₂, 0.1116 g H₂O. — 0.1436 g Sbst. nach Hydrolyse 9.60 ccm 0.0997-*n*. AgNO₃. — 0.3768 g Sbst.: 25.14 ccm d. AgNO₃-Lösung. C₆H₁₁O₂Cl. Ber. C 47.82, H 7.37, Cl 23.55. Gef. C 47.71, H 7.43, Cl 23.63, 23.59.

Sdp.₇₅₇ (korr.) = 161.5—162.2° (α -Verbindung: Sdp.₇₅₇ = 157.5—158.5°).

Mol.-Refrakt.: $n_D^{15} = 1.4487$, $d_4^{15} = 1.1344$; M.-R. ber. 35.65, gef. 35.58.

Für die isomere Verbindung sind die entsprechenden Ziffern: $n_D^{15} = 1.43750$; $d_4^{15} = 1.109$ (Fischer)¹⁵⁾.

Unter ähnlichen Bedingungen wurde auch Trimethylenglykol kondensiert. Die Gesamt-Ausbeute betrug 35%; Böeseken und Hermans erhielten eine „sehr schlechte Ausbeute“. Unser Produkt wurde wie beim Äthylenglykol gereinigt, enthielt aber schließlich doch noch 0.10% Aceton; inwieweit dieser Gehalt scheinbar oder wirklich ist, lassen wir unentschieden. Die Substanz ist, wie Böeseken und Hermans bemerken, gegen Wasser sehr empfindlich und wird bei der Aceton-Bestimmung möglicherweise schon in der alkalischen Wasser-Jod-Lösung spurenweise gespalten.

3. Kondensation von Glycerin¹⁶⁾: Die Kondensation geht sehr leicht vonstatten. Für jedes halbe Molekül brauchten wir 300 ccm Aceton und 25 g Pentoxyd. Reaktionszeit etwa 20 Min. Die physikalischen Konstanten der Produkte variieren ein wenig mit der Reaktions-Temperatur. Bei niedriger Temperatur (etwa 0°) resultieren Werte, die vollkommen mit den Konstanten des nach der Chlorwasserstoff-Methode dargestellten Acetonglycerins übereinstimmen ($d_4^{18} = 1.0695$ und $n_D^{18} = 1.4358$). Bei höherer Temperatur (bis zu 30°) weichen sie deutlich ab: höchste Werte $d = 1.0712$ und $n = 1.4372$. Es liegt vor der Hand am nächsten, anzunehmen, daß die Anwesenheit kleiner Mengen α, α' -Isopropyliden-aceton das Ansteigen der Konstanten verursacht. Irvines¹⁷⁾ Werte für seine „HCl-Verbindung“ liegen noch höher und sind bis auf weiteres unerklärlich.

IV. Versuche mit Zuckern: Die Methode wurde bei 6 Zucker-Arten geprüft; bei allen wurden die Kondensationsprodukte in reinem Zustande isoliert. Hier war es oft nötig, die Reaktionszeit zu verlängern und mehr Pentoxyd zu benutzen als bei den mehrwertigen Alkoholen. Was die Größe der Ausbeuten betrifft, so ist die Pentoxyd-Methode hier wohl meistens den besten von den älteren Methoden unterlegen; sie hat jedoch bestimmte Vorteile in der großen Einfachheit und der zumeist großen Schnelligkeit der Arbeit.

In der Regel wurde bei einer Temperatur von 0—15° eine Reaktionszeit von 2—3 Stdn. innegehalten. Die Substanzen wurden über Schwefelsäure getrocknet und fein gepulvert, sehr oft im Gemisch mit Sand oder Glaspulver. Das Aceton wandten wir meist in der 20-fachen Gewichtsmenge des Zuckers an, oft nahmen wir jedoch viel mehr.

Diaceton-arabinose: aus 4.5 g Arabinose, 200 ccm Aceton und 12 g Pentoxyd; Temp. +2°; Ausbeute 70% an kristallisiertem Rohprodukt.

Monoaceton-rhamnose: aus 5 g Rhamnose (α -Form), 170 ccm Aceton und 4 g Pentoxyd; Temp. +10°, Reaktions-Zeit $\frac{1}{2}$ Stde., Ausbeute 85% (flüssiges Produkt).

¹⁵⁾ Fischer u. Pfähler, B. 53, 1608 [1920].

¹⁶⁾ Den Triaceton-mannit haben wir in einer Ausbeute von 72% dargestellt.

¹⁷⁾ Irvine, Macdonald u. Souther, loc. cit.

Diaceton-mannose: aus wasser-freier β -Form. Ausbeute an reinem Produkt 64%.

Diaceton-galaktose: aus 20 g wasser-freier α -Form, 500 ccm Aceton und 35 g Peroxyd.

Diaceton-fructose: aus 10 g Fructose (Kahlbaum), 200 ccm Aceton, 8 g Peroxyd, 2 Std.; die Ausbeute an kryst. Rohprodukt betrug bei 10° 52%, bei 30° 83%.

Diaceton-glykose wurde sowohl aus der α - wie aus der β -Form dargestellt (s. Tabelle 2). Die Ausbeuten variierten sehr stark. Die Rohprodukte waren bei Versuch 1 und 3 nicht krystallisiert. Durch Umlösen aus Petroläther wurde stets ein reines Produkt erhalten: Schmp. 109—110.5°.

Tabelle 2.

Nr.	g Sbst.	ccm Aceton	g P ₂ O ₅	Zeit	Temp.	Rohprod.	Reinprod.
1	23.5 (β)	500	15	3 Stdn.	15°	8.5 = 25%	5.1 = 15%
2	19.0 (β)	475	19	1 Stde.	15°	10.7 = 39%	7.0 = 26%
3	19.5 (β)	475	31	3 Stdn.	2—3°	21.0 = 75%	15.1 = 54%
4	20 (α) (H ₂ O-frei)	475	30	3 „	2—3°	17.2 = 60%	12.9 = 45%
5	19 (α) (H ₂ O-frei)	475	30	3 „	2—3°	—	7.0 = 26%
6	20 (α) (H ₂ O-frei)	475	30	3 „	2—3°	8.0 = 30%	5.8 = 22%

V. Kondensation von Mandelsäure: α -Oxy-säuren lassen sich mit Aceton mit Hilfe von konz. Schwefelsäure¹⁸⁾ oder Zinkchlorid¹⁹⁾ kondensieren. Bei der Mandelsäure bildet sich mit Phosphorperoxyd ein Kondensationsprodukt sehr leicht. Die Ausbeute kann wahrscheinlich über die hier gefundene gesteigert werden.

7.9 g Mandelsäure, 40 ccm Aceton, 6.8 g Peroxyd, Reaktions-Temperatur 10—15°. Das Peroxyd wurde im Laufe einer halben Stunde zugesetzt, dann das Gemisch ebenso lange Zeit weiter turbiniert und die Aceton-Lösung schließlich in Soda-Lösung und Eis eingegossen. Das ausgefällte Produkt wurde mit Eiswasser gewaschen. Ausbeute 60% d. Th.

VI. Vergleichende Versuche mit Glycerin-monochlorhydrinen bezüglich der Acetonierungs-Geschwindigkeit in 1.2- und 1.3-Stellung (unter Mitwirkung von Alf af Ekenstam²⁰⁾): Bei den ersten Versuchen nach der Phosphorperoxyd-Methode wurde bei Chlorhydrin-Gemischen bald gefunden, daß nicht nur das α -, sondern auch das β -Monochlorhydrin mit Aceton reagiert, das letztere jedoch in viel kleinerer Menge. Da wir die Aceton-Kondensation zu einer Trennungsmethode für die Isomeren ausarbeiten wollten, war eine quantitative Untersuchung der Geschwindigkeits-Verhältnisse sehr wünschenswert.

¹⁸⁾ Willstätter u. Königsberger, B. 56, 3107 [1923].

¹⁹⁾ H. Fischer u. C. Taube, B. 60, 485 [1927].

²⁰⁾ Die von mir und Ekenstam benutzte Versuchs-Methodik gab nicht genügend exakte Ziffern, um sichere quantitative Berechnungen zu gestatten. Wir fanden jedoch, daß sowohl Chlorwasserstoff als Phosphorperoxyd auch Kondensation in 1.3-Stellung bewirkten. Das Verhältnis der Kondensations-Geschwindigkeiten in 1.2- und 1.3-Stellung haben wir auf 10 geschätzt, wobei wir es indessen für wahrscheinlich hielten, daß dieses Verhältnis vom Kondensations-Mittel abhängig war; vergl. Svensk kem. Tidskr. 1926, 377.

Es liege ein Isomeren-Gemisch vor, in welchem die Konzentrationen der α - und der β -Verbindung A resp. B sind. Das Gemisch reagiere mit Aceton, und nach einer bestimmten Zeit seien die Chlorhydrin-Konzentrationen (A—x) resp. (B—y). Nennen wir nun die beiden Koeffizienten der Kondensations-Geschwindigkeit c_α und c_β , so kommen wir zu den Gleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = c_\alpha \cdot (A-x) \cdot (\text{Aceton-Konzentrat.}); \quad \frac{dy}{dt} = c_\beta \cdot (B-x) \cdot (\text{Aceton-Konzentrat.}).$$

Die Reaktion wird also als nicht umkehrbar angenommen, was bei großem Überschuß von Aceton für unsern Zweck praktisch richtig ist. Durch Division und Integration erhalten wir:

$$\ln \frac{A}{A-x} = \frac{c_\alpha}{c_\beta} \cdot \ln \frac{B}{B-x}.$$

Das Verhältnis der beiden Geschwindigkeits-Koeffizienten kann somit berechnet werden, wenn die nach der Kondensation übriggebliebenen Mengen der Isomeren, also (A—x) und (B—x), bekannt sind. Diese Mengen können auf zwei Wegen bestimmt werden: durch Ermittlung der Zusammensetzung sowohl des Rückstandes als auch des Kondensationsproduktes. Letzteres wurde für diesen Zweck zuerst mit 10-proz. Salzsäure bei Zimmer-Temperatur hydrolysiert, und dann der Prozentgehalt an den Isomeren im gebildeten Chlorhydrin bestimmt. Solche Isomeren-Analysen geschahen immer mit Hilfe der „kinetischen Methode“²¹⁾, welche ja darauf gegründet ist, daß die beiden Isomeren mit verschiedener Geschwindigkeit von Alkali zersetzt werden. Die kinetische Analyse wurde jetzt so weit verfeinert (s. Smith und Lindberg, l. c.), daß die Zusammensetzung eines Gemisches durchschnittlich mit einer Genauigkeit von $\pm 1/2\%$ bestimmt werden konnte. Die Analyse wurde graphisch durchgeführt, also durch Ablesen der Kurve, die den Zusammenhang zwischen mittlerer Geschwindigkeit und Prozentgehalt vermittelt.

Die Genauigkeit der Resultate wird also nicht durch die Analysen-Methode, wohl aber durch die präparative Arbeitsweise beeinträchtigt. Denn trotz aller Sorgfalt ist die Summe der im Kondensationsprodukt und im Rückstand enthaltenen Chlorhydrine immer etwas kleiner als das Gewicht der in Arbeit genommenen Menge. Diese Verluste entstehen vor allem bei der Destillation infolge der Flüchtigkeit des Kondensationsproduktes mit den Aceton-Dämpfen, resp. infolge der Flüchtigkeit des Chlorhydrins mit den Dämpfen des Kondensationsproduktes. Der Verlust wechselte etwas mit den Reaktions-Bedingungen, war jedoch im allgemeinen 5.5%. Durch Destillations-Versuche mit eingewogenen Mengen der genannten Substanzen konnten wir feststellen, daß die Destillation tatsächlich Verluste von dieser Größe verursacht. Wir konnten durch diese blinden Versuche auch die Einzelverluste an Kondensationsprodukt und an Rückstand bestimmen. Da das Kondensationsprodukt bei seiner Isolierung höchst wahrscheinlich nur Destillationsverluste erleidet, der Rückstand möglicherweise aber auch andere Verluste, haben wir das korrigierte Gewicht des erstgenannten als richtig angesehen und daraus das Gewicht des Rückstandes berechnet.

Kennt man die Isomeren-Prozente sowohl für kondensiertes als für unkondensiertes Chlorhydrin, so kann das Verhältnis c_α/c_β auf zwei von-

²¹⁾ Smith, Ztschr. physikal. Chem. **95**, 69 [1920]; Smith u. Lindberg, B. **61**, 1709 [1928].

einander unabhängigen Wegen berechnet werden. Hierdurch gewinnt man teils eine Kontrolle, teils eine Auskunft über die Verwendbarkeit der Methode. In der untenstehenden Tabelle ist c_α/c_β I aus dem Kondensationsprodukt, c_α/c_β II dagegen aus dem Rückstand berechnet worden; im übrigen mag noch erwähnt werden, daß die direkte Berechnung aus den unkorrigierten Gewichten für jeden Versuch etwa dasselbe Mittel ergibt wie die oben angegebene Berechnungsweise.

Wie die Tabelle 3 zeigt, haben wir Versuche sowohl mit Chlorwasserstoff als auch mit Phosphorperoxyd als Kondensationsmittel angestellt. Die ersten Versuche wurden nach Fischer²²⁾ ausgeführt, die späteren wie oben beschrieben. Die Aceton-Lösung wurde mit Hilfe eines Vigreux-Aufsatzes fraktioniert, wobei der Hauptteil des Kondensationsproduktes unter einem Drucke von etwa 80 mm abdestilliert wurde; die letzten Rückstände wurden aus dem Chlorhydrin-Rest bei etwa 10 mm entfernt. Das Kondensationsprodukt schüttelten wir mit seinem gleichen Volumen 10-proz. Salzsäure bei Zimmer-Temperatur, bis Lösung eintrat, wonach die Lösung 48 Stdn. sich selbst überlassen wurde. Aceton, Wasser und Chlorwasserstoff wurden dann in Vakuum (15–20 mm) entfernt. Das nun zurückgebliebene Chlorhydrin wurde zuerst mit Wasser versetzt, die wäßrige Lösung mit Äther extrahiert, um Verunreinigungen zu entfernen, und dann durch doppelte Vakuum-Destillation vollständig gereinigt. Bei diesen letzteren Destillationen muß dafür gesorgt werden, daß keine Trennung der beiden Isomeren stattfindet. Die bei den Kondensationen nicht in Reaktion getretenen Chlorhydrine wurden auch durch Behandlung mit Äther und doppelte Vakuum-Destillation gereinigt.

Tabelle 3.

Kondensat.- Methode	Ausgangs- Chlorhydrin		Kondensiert. Chlorhydrin		Chlorhydrin- Rückstand		c_α/c_β		Temp. d. Kondensat.
	% β		% β		% β		I	II	
HCl I	43.0	35	23.8	6	19.2	69	17 ²³⁾	12	
HCl II	45.0	35	26.1	8	18.9	75	12	18	
HCl III	31.0	51	14.3	15	16.7	82	11	11	
P ₂ O ₅ I	57.5	35	41.8	15.5	15.7	82	7.3	5.9	—10 bis —5°
P ₂ O ₅ II	52.0	35	40.7	21.5	11.3	86	4.4	4.8	+10 „ +15°

Im Mittel resultiert für die Kondensation mit Chlorwasserstoff das Geschwindigkeits-Verhältnis 13 und für diejenige mit Pentoxyd 5.6. Daß ein Unterschied zwischen diesen beiden Kondensationsmitteln vorliegt, ist als sicher festgestellt zu betrachten, die Größe des Unterschiedes ist dagegen weniger sicher. Da es unwahrscheinlich erscheint, daß unter gleichen Bedingungen das Aceton unter der Einwirkung von verschiedenen Kondensationsmitteln 1.2- und 1.3-Glykole verschiedenartig angreift, wird man am einfachsten als Erklärung für die konstatierte verschiedenartige Wirkung die Ungleichheit in den Reaktions-Bedingungen suchen, die zwischen einer Reaktion in einem homogenen und in einem heterogenen Medium obwalten. Die Abspaltung von Wasser geht bei Gegenwart

²²⁾ E. Fischer u. M. Pfähler, loc. cit.

²³⁾ Kondensat.-Prod. bei 70° hydrolysiert. Bei dieser Temperatur wird möglicherweise, wie später gefunden worden ist, ein wenig β -Chlorhydrin zerstört.

von Phosphorpentoxyd in der Nähe der Oberfläche des Oxyds vonstatten und ist wohl so lebhaft, daß hier trotz guten Rührens eine höhere Temperatur herrscht als in der Umgebung. Die unzweifelhaft vorhandene Verschiedenheit zwischen den Geschwindigkeits-Verhältnissen in den beiden Versuchen mit Pentoxyd kann auch am besten als eine Temperatur-Wirkung erklärt werden. Daß bei erhöhter Temperatur die günstige Lage der 1.3-Hydroxyle durch die größere Wärme-Bewegung mehr beeinflußt wird als diejenige der 1.2-Hydroxyle ist auch natürlich; denn dies ist ja andererseits nur ein Spezialfall der allgemeinen Regel ist, daß bei analogen Reaktionen diejenige mit kleinerer Geschwindigkeit den größeren Temperatur-Koeffizienten hat. Die Gültigkeit dieser Regel gerade bei Glycerin-Derivaten hat der eine von uns (Smith) für die Reaktionen zwischen Chlorwasserstoff mit Glycerin und von Chlorwasserstoff mit Glycerin-glycid²⁴⁾ nachgewiesen.

Der Befund van Roons²⁵⁾, daß im Gleichgewicht zwischen den cyclischen Acetalen des Glycerins die Konzentration des 6-Ringes mit steigender Temperatur vermindert, diejenige des 5-Ringes vergrößert wird, ist nicht unvereinbar mit unseren Resultaten. Wir wollen versuchen, dies experimentell zu zeigen.

VII. Über die Isolierung von Glycerin- β -monochlorhydrin: Der eine von uns (Smith) hat früher²⁶⁾ das β -Chlorhydrin durch Destillation aus einem Gemisch mit 85% α -Chlorhydrin in annähernd reinem Zustande isoliert. Da diese Destillation bei dem kleinen Unterschiede in den Siedepunkten sehr zeitraubend ist, haben wir den Versuch gemacht, das Chlorhydrin-Gemisch in bezug auf die β -Verbindung anzureichern²⁴⁾, indem wir die α -Verbindung in das Aceton-Derivat überführten, welches dann sehr leicht und vollständig vom nicht in Reaktion getretenen Chlorhydrin getrennt werden kann. Die Aceton-Verbindung hat nämlich einen viel niedrigeren Siedepunkt als das Chlorhydrin. Da diese Methode, 1.2- und 1.3-Glykole zu trennen, vielleicht von allgemeiner Verwendbarkeit ist, geben wir eine kurze Beschreibung unseres Verfahrens.

Das Chlorhydrin-Gemisch wurde aus Glycerin und rauchender Salzsäure dargestellt (92 g gewöhnl. Handels-Glycerin mit 9 % Wasser, 150 g konz. Salzsäure), 5-stdg. Erhitzen im Autoklaven auf 120°. Ausbeute 30 % an doppelt destilliertem Produkt. Wir stellten so 5.1 kg her. Die kinetische Analyse ergab 13 % β -Verbindung.

Um so schnell wie möglich den größten Teil des α -Chlorhydrins zu entfernen, machten wir zuerst von der Pentoxyd-Methode Gebrauch. Bei dieser geht zwar verhältnismäßig mehr β -Verbindung in das Kondensationsprodukt über, bei den großen Substanzmengen war die bequeme Arbeitsmethodik jedoch ein sehr großer Vorteil. Das Chlorhydrin-Gemisch wurde in Portionen von 250 g in Arbeit genommen (450 ccm Aceton, 100 g Pentoxyd, Temp. 0–5°). Ausbeute 85–90%. Der Rückstand hatte nach der Vakuum-Destillation ein Gewicht von 590 g und zeigte einen Gehalt von 49% β -Verbindung. Eine starke Anreicherung an dieser hatte also stattgefunden, doch war mehr als die Hälfte „wegkondensiert“ worden.

²⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. **94**, 691 [1920].

²⁵⁾ Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 931 [1929].

²⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. **94**, 723 [1920].

²⁷⁾ Erste Versuche von Smith u. Ekenstam.

Der erwähnte Rückstand wurde nach Fischer-Pfähler kondensiert, und zwar in Portionen von etwa 100 g. Nach dem Abdestillieren des Acetons und des Kondensationsproduktes blieb ein brauner Sirup zurück, welcher ohne weitere Reinigung nochmals mit Chlorwasserstoff, Aceton usw. behandelt wurde. Als Rest von dieser letzten Kondensation erhielten wir insgesamt 165 g einer Substanz, die etwa 95% β -Verbindung enthielt; somit war in diesem Rest kaum $\frac{1}{4}$ des ursprünglich anwesenden symm. Chlorhydrins vorhanden.

Dieses hochprozentige Gemisch wurde zuerst mit Äther gereinigt²⁸⁾. Die weitere Entfernung der α -Verbindung geschah durch fraktionierte Destillation bei einem so niedrigen Drucke (1–2 mm), daß der Siedepunkt etwa 85° betrug (Metallbad, Vigreux-Aufsatz von 45 cm wirksamer Höhe). Es war jetzt verhältnismäßig leicht, ein vollkommen reines Produkt zu erhalten (die Chlor-Bestimmungen ergaben 31.98, 32.08, 32.10%; ber. 32.09%). Da das von Smith (l. c.) dargestellte Chlorhydrin nicht vollständig frei von den Isomeren war, haben wir einige Konstanten der reinen Verbindung bestimmt. Das beste Reinheits-Kriterium ist die Zersetzungs-Geschwindigkeit in alkalischer Lösung. Diese wurde mit Baryt in 0.104-n. Lösung teils bei 18°, teils bei 25° bestimmt: Alkali und Chlorhydrin waren in äquivalenten Mengen vorhanden. In Tabelle 5 bedeutet „c“ die bimolekulare Geschwindigkeits-Konstante, „%“ die prozentische Umsetzung.

Tabelle 4.

I	18°	%	21.3	30.7	40.9	50.6	60.9	71.6	
		c	0.317	0.319	0.321	0.318	0.319	0.321	
II	18°	%	14.0	16.3	26.1	33.2	43.4	53.2	64.1
		c	0.322	0.322	0.322	0.319	0.319	0.320	0.319
III	25°	%	21.3	29.8	40.2	50.1	60.7	69.9	
		c	0.799	0.794	0.790	0.789	0.803	0.795	

Mittel: 0.319 \pm 0.001; 0.320 \pm 0.002 und 0.795 \pm 0.002²⁹⁾.

Die Eigenschaften der beiden Glycerin-monochlorhydrine, mit denselben Apparaten gemessen, zeigt die

Tabelle 5.

	η^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	M.-R. _D ²⁰ (gef.)	(ber.)	Sdp. ₁₄
α -Chlorhydrin	1.59	1.3214	1.4811	23.81	23.97	119°
β -Chlorhydrin	3.00	1.3219 ³¹⁾	1.4831	23.88	23.97	124°

Da schon früher die Beobachtung gemacht worden war³⁰⁾, daß Gemische mit größerem Gehalt an der β -Verbindung viscoser waren, führten wir genaue Viscositäts-Bestimmungen (η in der Tabelle in cgs-Einheiten) mit den beiden Isomeren aus. Das Viscosimeter (nach Ostwald) hatte für das

²⁸⁾ Dieser Kunstgriff ist wichtig. Das Chlorhydrin wird in seinem 4-fachen Volumen Wasser gelöst und die Lösung einige Male mit wenig Äther extrahiert.

²⁹⁾ Die Zersetzungs-Geschwindigkeit für die α -Verbindung ist bei 18° 4.78 \pm 0.02, bei 25° 11.10 \pm 0.03. Die Bestimmung bei 25° für die β -Verbindung wurde ausgeführt, um einen Vergleich mit der früher von Smith gemachten Bestimmung zu erhalten; damals wurde 0.8 für die vollkommen reine Substanz geschätzt.

³⁰⁾ Smith, loc. cit.

als Vergleichs-Substanz benutzte Glycerin ($\eta^{20} = 10.69$ cgs) eine Auslauf-Geschwindigkeit von etwa 4000 Sek. Der Unterschied in den Viscositäten ist in der Tat so groß, daß man darauf eine Unterscheidungs-Methode der beiden Verbindungen gründen könnte, wenn nicht der Einfluß von Verunreinigungen zu erheblich wäre. Bei der sonst großen Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften der Isomeren hat dieses Verhalten aber immerhin Interesse. Der gefundene Unterschied findet möglicherweise eine Analogie in der Tatsache, daß von Kohlenwasserstoffen mit offenen Ketten diejenigen mit höherer molekularer Symmetrie eine größere Viscosität haben³²⁾.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode beschrieben, um mit Hilfe von Phosphorpentoxyd als wasser-bspaltendem Mittel Aceton mit mehrwertigen Hydroxylverbindungen zu kondensieren. Die Verwendung der Methode wurde an einer Reihe von mehrwertigen Alkoholen und Zucker-Arten, sowie an der Mandelsäure erläutert. Im allgemeinen konnten reine Produkte sehr leicht in guter Ausbeute gewonnen werden. — 2. Die relativen Geschwindigkeiten, mit welchen Aceton mit den beiden Monochlorhydrinen des Glycerins reagiert, wurden bestimmt. Bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd reagiert das β -Monochlorhydrin verhältnismäßig schneller als bei Gegenwart von Chlorwasserstoff. — 3. Auf die verschiedene Acetonierungs-Geschwindigkeit der Glycerin-monochlorhydrine wurde eine Trennungsmethode dieser beiden Verbindungen gegründet. Das β -Chlorhydrin wurde in dieser Weise rein dargestellt, und einige wichtige physikalische Eigenschaften desselben wurden beschrieben.

Lund, Organ.-chem. Laborat. d. Universität, November 1930.

74. Otto Dimroth und Wilhelm Bockemüller: Versuche zur Fluorierung organischer Verbindungen, I.: Die Einwirkung von Blei(IV)-fluorid auf einige organische Verbindungen.

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

(Eingegangen am 10. Januar 1931.)

Die Beschreibung, welche Moissan¹⁾ von der Einwirkung des Fluors auf organische Verbindungen gab, ermutigte wenig zur Fortsetzung dieser Versuche. Die Reaktion war stets außerordentlich heftig, mit sehr starker Wärme-Entwicklung, meist mit Feuer-Erscheinung verknüpft, sehr häufig explosiv. Er erhielt deshalb nur letzte Endprodukte, neben Fluorwasserstoff, Kohlenstofftetrafluorid oder kompliziertere, nicht näher untersuchte Kohlenstofffluoride, sowie häufig Kohlenstoff, aber keine Substitutions- oder Additionsprodukte. Selbst bei tiefer Temperatur war die Einwirkung nicht gemäßigter; festes Methan reagierte mit flüssigem Fluor

³¹⁾ Smith (loc. cit.) hatte hier $d_4^{20} = 1.3207$ gefunden; dies ist indessen ein aus Versehen hingeschriebener unkorrigierter Wert. Der korrigierte Wert ist praktisch identisch mit dem hier neu bestimmten, also 1.3217. Read u. Hirst, Journ. chem. Soc. London 121, 989 [1922], haben das spez. Gewicht für ein „ β -Monochlorhydrin“ bestimmt, das sie aus Chlorwasser und Allylalkohol hergestellt hatten; aber ein so dargestelltes Chlorhydrin ist ein Gemisch der Isomeren mit vorwiegend α -Verbindung; das Präparat war auch nicht vollkommen rein.

³²⁾ Chavanne u. van Risseghem, C. 1922, III 241.

¹⁾ Das Fluor und seine Verbindungen, deutsch von Zettel, Berlin 1900.