

**87. Hermann O. L. Fischer, Lucie Ahlström
und Hans Richter: Über ein Enolderivat des β -Oxy-propion-
aldehyds; zugleich eine neue Darstellungsweise
des Glycerinaldehyds.**

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

(Eingegangen am 15. Januar 1931.)

Die Darstellungsweise eines Enolderivats des Acetols haben wir vor einigen Monaten in diesen Berichten beschrieben¹⁾. Wir gingen aus von einem Aceton-glycerin- α -chlorhydrin (I), führten es durch Chlorwasserstoff-Abspaltung mittels Ätzkali-Destillation in die Aceton-Verbindung des Propendiols-(2.3) (II) über und erhielten aus dieser ungesättigten Verbindung durch Oxydation mit Benzopersäure und Verseifung des — nicht in völlig reinem Zustande isolierten — Zwischenprodukts III²⁾ Dioxo-aceton (IV).

Der eine von uns (E. Baer) schlug vor, auf einem analogen Wege den isomeren Glycerinaldehyd zu bereiten, indem man von der 1.3-Isopropyliden-Verbindung des β -Chlorhydrins³⁾ ausgehen, aus ihr Chlorwasserstoff abspalten und durch Benzopersäure-Oxydation der Aceton-Verbindung des Propendiols-(1.3) und nachträgliche Verseifung die Aldotriose erhalten sollte. Wegen der schweren Zugänglichkeit des reinen β -Chlorhydrins wurde diese Versuchsreihe nicht durchgeführt, wohl aber eine andere, die zur Bereitung reiner β -Substitutionsprodukte des Glycerins vom 1.3-Benzyliden-glycerin ausgeht⁴⁾.

1.3-Benzyliden-glycerin wurde in die Toluolsulfoverbindung V verwandelt, diese mit Ätzkali unter bestimmten Bedingungen destilliert⁵⁾, die Benzylidenverbindung des Propendiols-(1.3) (VI) mit Benzopersäure oxydiert und das nicht isolierte Zwischenprodukt, dem die Formel VII zukommen dürfte, mit verd. Essigsäure zu Glycerinaldehyd (VIII) verseift, der in schön krystallisierter Form isoliert wurde⁶⁾.

Die Konstitution der ungesättigten Verbindung VI wurde durch Hydrierung zur lange bekannten Benzylidenverbindung des Trimethylenglykols (IX)⁷⁾ sichergestellt. Die in VI enthaltene Doppel-

¹⁾ H. O. L. Fischer, E. Baer u. L. Feldmann, B. **63**, 1732 [1930].

²⁾ Wir vermuten jetzt, daß diesem Zwischenprodukt die Formel III zukommt, da es reichliche Mengen offenbar ester-artig gebundener Benzoesäure enthält. — Neuerdings hat Choji Tanaka, Bull. chem. Soc. Japan **5**, 214; C. **1930**, II 2765, eine ähnliche Anlagerung von Benzopersäure an die Doppelbindung des Triacetyl-glucals beobachtet.

³⁾ Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 931 [1929].

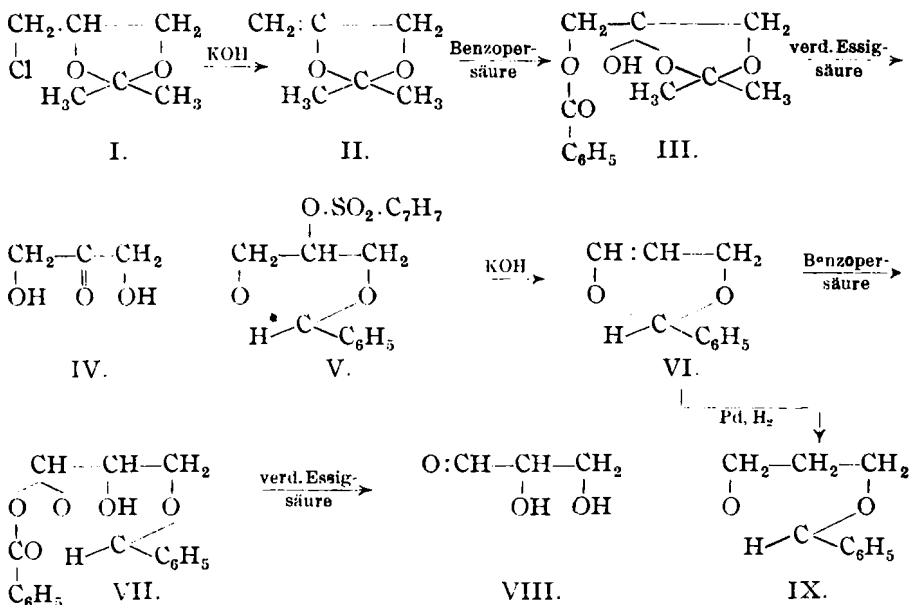
⁴⁾ Hibbert u. Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2235 [1928], **51**, 1601 [1929].

⁵⁾ vergl. H. O. L. Fischer u. E. Baer, B. **63**, 1741 [1930].

⁶⁾ Diese Darstellungsweise hat der eine von uns (Fischer) schon in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 16. Juni 1930 vorgetragen. Inzwischen ist das 1.3-Benzyliden-glycerin auch von anderen Forschern zur Bereitung von β -Substitutionsprodukten des Glycerins benutzt worden; Carter, B. **63**, 1684 [1930], stellte daraus das Glycerin- β -glucosid her, und Max Bergmann u. Carter, Ztschr. physiol. Chem. **191**, 211 [1930], diente es zur Synthese von β -Palmitin.

⁷⁾ E. Fischer, B. **27**, 1537 [1894].

bindung läßt sich auch nach K. H. Meyer⁸⁾ mit alkohol. Brom-Lösung titrieren und verbraucht dabei 2 Atome Brom.



Aus VI läßt sich krystallisierter Glycerinaldehyd in einer Ausbeute von 47% d. Th. gewinnen; da aber die Abspaltung von Toluol-sulfonsäure mittels Kali-Destillation, die von V zu VI führt, bisher nur mit ca. 25% ausführbar war, wird man für die präparative Darstellung von Glycerinaldehyd der wohlbekannten Methode von Wohl und Neuberg⁹⁾ den Vorzug geben müssen.

Beschreibung der Versuche.

2-*p*-Toluolsulfo-1,3-benzal-glycerin (V): 20.5 g 1,3-Benzal-glycerin¹⁰⁾ werden in 60 ccm trockenem Pyridin gelöst und mit 21.6 g *p*-Toluolsulfochlorid versetzt. Nach 12 Stdn. wird das ausgeschiedene Pyridin-Chlorhydrat unter starkem Rühren in Wasser gelöst, der dabei sofort ausfallende Krystallbrei abgesaugt und bis zum Verschwinden des Pyridin-Geruches mit Wasser gewaschen. Die Substanz wurde zur Analyse aus viel heißem Alkohol unkrystallisiert. Rein-ausbeute: 33 g = 86.7% d. Th. Stäbchen, Schmp. 125°. Löslich in Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol; wenig löslich in Äthyl- und Methylalkohol; unlöslich in Wasser.

4.020 mg Sbst.: 10.360 mg CO₂, 2.30 mg H₂O. — 12.870 mg Sbst.: 9.060 mg BaSO₄ (Spur Rückstand).

C₁₇H₁₈O₅S (334). Ber. C 61.08, H 5.39, S 9.58. Gef. C 61.16, H 5.57, S 9.67.

⁸⁾ K. H. Meyer, A. 380, 212 [1911].

⁹⁾ Wohl u. Neuberg, B. 33, 3095 [1900].

¹⁰⁾ Zunächst dargestellt nach der alten Vorschrift von Hibbert u. Hill (l. c.); bei den späteren Darstellungen haben wir nach Max Bergmann u. N. M. Carter, Ztschr. physiol. Chem. 191, 215 [1930], gearbeitet; vergl. auch van Roon, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 173 [1929].

Benzalverbindung des Propendiols-1.3 (VI): Man erhitzt 20 g 2-*p*-Toluolsulfo-1.3-benzal-glycerin mit der gleichen Menge technischem, gepulvertem Ätzkali in einem 750-ccm-Destillierkolben mit weitem Ansatzrohr in einem Glycerin-Bade bei ca. 1 mm; das Vakuum wird durch eine sehr leistungsfähige Pfeiffersche Ölpumpe unter Vorlage von flüssiger Luft aufrecht erhalten. Man heizt zunächst im Laufe einer halben Stunde auf 110° an; beim langsamen Weitererhitzen tritt bei ca. 125° plötzliche Gasentwicklung ein, und das ungesättigte Produkt, sowie reichliche Mengen Wasser, die offenbar aus dem Ätzkali stammen, destillieren über. Das Thermometer (i. D.) zeigt die Höchsttemperatur 97°, und der Druck steigt bis auf 20 mm. Das Destillat fängt man in einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage auf, Rohausbeute: 4.8 g; diese vereinigt man, um beim Destillieren Verluste zu vermeiden, nach dem Ausäthern und Trocknen mit geglühtem Kaliumcarbonat mit 4.8 g aus einem zweiten gleichen Ansatz und destilliert bei 0.2 mm. Die Fraktion 70–90° destilliert man noch einmal und erhält ein wasser-helles, unbeständiges Öl von charakteristischem Geruch (4.7 g = 24% d. Th.). Sdp._{0.1} 72–75°. Sehr wenig löslich in Wasser, mischbar mit allen organischen Lösungsmitteln.

5.255 mg Sbst.: 14.320 mg CO₂, 2.85 mg H₂O. — 4.681 mg Sbst.: 12.735 mg CO₂, 2.58 mg H₂O.

C₁₀H₁₀O₂ (162). Ber. C 74.10, H 6.2. Gef. C 74.32, 74.2, H 6.07, 6.17.

$n_D^{20} = 1.5408$; $d^{19.8} = 1.126$; Mol.-Refrakt. ber. 45.40, gef. 45.24.

Bei der Brom-Titration nach K. H. Meyer verbraucht die Substanz 2 Atome Brom. Läßt man sie einige Tage stehen, so ändern sich die Werte für Refraktion und Brom-Titration, und es tritt Geruch nach Benzaldehyd auf.

Glycerinaldehyd.

4.6 g der frisch dargestellten Benzalverbindung des Propendiols-1.3 oxydiert man mit der 0.5 g aktivem Sauerstoff (1 Mol) entsprechenden Menge Benzopersäure in 173 ccm Chloroform bei 0° und läßt über Nacht bei Zimmer-Temperatur stehen. Man destilliert das Chloroform im Vakuum ab und erhitzt den Rückstand zur Verseifung mit 15 ccm 12.5-proz. Essigsäure 45 Min. auf dem Wasserbade. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther entfernt man Benzaldehyd und Benzoessäure, durch 3-maliges Abdampfen mit Wasser im Hochvakuum die Essigsäure und dunstet schließlich die konzentrierte wäßrige Lösung des Glycerinaldehyds im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd und Ätzkali ein. Den durch Impfen erhaltenen Krystallbrei (1.2 g = 47% d. Th.) verreibt man mit etwas Methanol und streicht auf Ton: weiße Krystalle, Schmp. 142°.

Der so gewonnene Glycerinaldehyd wurde noch weiter identifiziert durch das Dinitrophenyl-hydrason (Schmp. 167°, korr.¹¹), die Kondensationsverbindung mit Dimeдон (Schmp. 203°¹²) und das Diacetat (Schmp. 153°¹³).

1.3-Benzal-trimethylenglykol (IX): 2.15 g der frisch dargestellten Benzalverbindung des Propendiols-(1.3) schüttelt man in 30 ccm

¹¹) C. Neuberg u. H. Collatz, *Biochem. Ztschr.* **223**, 500 [1930].

¹²) D. Vorländer u. Mitarbeiter, *Ztschr. analyt. Chem.* **77**, 256 [1929].

¹³) H.-O. L. Fischer, C. Taube u. E. Baer, *B.* **60**, 483 [1927].

Alkohol mit 500 mg Palladium-Bariumsulfat¹⁴⁾ in Wasserstoff-Atmosphäre. In 25 Min. werden 322 ccm Wasserstoff absorbiert (22°, 765.5 mm; berechnet für eine Doppelbindung 327 ccm). Das hydrierte Produkt filtriert man vom Katalysator ab, schüttelt über Nacht mit festem Natriumbicarbonat und engt das Filtrat im Wasserstrahl-Vakuum bei 35° Bad-Temp. ein. Der Rückstand erstarrt beim Abkühlen. Ausbeute quantitativ. Aus Petroläther umkristallisiert und durch Sublimation bei 0.1 mm gereinigt, zeigt die Substanz den Schmp. 49.5°. Misch-Schmp. mit Benzaltrimethylenglykol¹⁵⁾ 49—50°.

4.910 mg Sbst.: 13.140 mg CO₂, 3.22 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O₂ (164). Ber. C 73.17, H 7.32. Gef. C 72.99, H 7.34.

Trimethylenglykol, CH₂(OH).CH₂.CH₂(OH): Das 1,3-Benzaltrimethylenglykol (2.2 g) behandelt man 20 Min. auf dem Wasserbade mit 10 ccm 12.5-proz. Essigsäure. Den abgespaltenen Benzaldehyd, am Geruch deutlich erkennbar, schüttelt man nach Beendigung der Verseifung mit reichlich Äther aus; die wäßrige Schicht engt man bei 0.5 mm und 45° Bad-Temperatur ein. Der Rückstand wurde als Trimethylenglykol identifiziert durch sein Di-*p*-nitrobenzoat. E. Fischer und Pfähler¹⁶⁾ geben als Schmp. 120° an, wir konnten nur 118—119° erzielen; Misch-Schmp. beider Präparate 118—119°.

88. Bruno Blaser: Die Autoxydation des Phosphors in Kohlenstofftetrachlorid-Lösung (Vorläufige Mitteilung).

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

(Eingegangen am 6. Januar 1931; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar 1931.)

A. Besson¹⁾ hat 1897 gefunden, daß Lösungen oder Suspensionen von farblosem Phosphor in Kohlenstofftetrachlorid beim Durchleiten trockner Luft einen weißgelblichen Niederschlag abscheiden. Nach Behandlung dieses Niederschlages mit Schwefelkohlenstoff, heißem und kaltem Wasser ergab sich eine gelbrote Masse, die Besson als ein Phosphorsuboxyd P₂O ansprach.

Ich habe den Oxydations-Vorgang quantitativ untersucht. Zunächst wurden die Sauerstoff-Mengen gemessen, die von bestimmten Mengen Phosphor aufgenommen werden. Da die Löslichkeit des Phosphors in Kohlenstofftetrachlorid ziemlich gering ist, wurden in Anlehnung an die Versuche von Willstätter und Sonnenfeld²⁾ über die Oxydation des Phosphors in Gegenwart ungesättigter Verbindungen Suspensionen von fein verteiltem Phosphor unter dem Lösungsmittel verwandt. Auch die Apparatur war der von Willstätter beschriebenen ähnlich. Eine mit Kühlmantel ver-

¹⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 252136; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **10**, 1205. — Unter den genannten Bedingungen, in Alkohol als Lösungsmittel, und bei der geringen Menge des Katalysators wird die Benzylidengruppe nicht durch Reduktion entfernt, wie es z. B. bei der Reduktion des β -Benzoyl- α,α' -benzyliden-glycerins nach Bergmann u. Carter (l. c.) der Fall ist.

¹⁵⁾ W. Gerhardt, Dtsch. Reichs-Pat. 253083; vergl. auch E. Fischer, B. **27**, 1537 [1894].

¹⁶⁾ E. Fischer u. E. Pfähler, B. **53**, 1643 [1920].

¹⁾ A. Besson, Compt. rend. Acad. Sciences **125**, 1033 [1897].

²⁾ R. Willstätter u. E. Sonnenfeld, B. **47**, 2801 [1914].