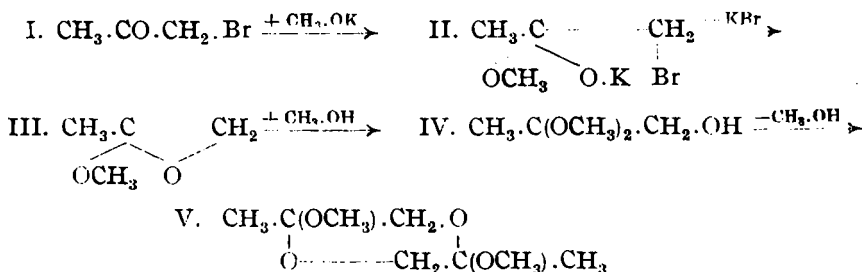


118. Max Bergmann und Arthur Miekeley: Neue Darstellungsverfahren der Lactolide aliphatischer Oxy-aldehyde und Oxy-ketone.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]
(Eingegangen am 2. Februar 1931.)

I. Die Oxy-ketone vom Typus des Acetols lassen sich mit Alkoholen in Gegenwart von Säure leicht in ihre dimolekularen Lactolide umwandeln. Da andererseits die Oxy-ketone aus den Brom-ketonen bereitet werden, haben wir mit Erfolg versucht, von den Halogen-ketonen in einer Operation zu den Lactoliden zu gelangen. Aus Brom-aceton (I) erhielten wir mit Kaliummethylat das dimolekulare Acetol-methylactolid (V). Als Zwischenprodukt trat dabei das Acetol-dimethylacetal (IV) auf, das unschwer in reinem Zustande zu isolieren war und beim Erhitzen in das Lactolid (V) überging.

Die Umsetzung des Brom-ketons stellen wir uns so vor, daß es zunächst an seine Carbonylgruppe Kaliummethylat anlagert, daß Verbindung II dann Kaliumbromid abspaltet unter vorübergehender Bildung des monomolekularen Lactolids III, das unter Öffnung seines unbeständigen Drei-Ringes Methylalkohol anlagert zum Diacetal IV. Die Zwischenstufen II und III sind hypothetischer Natur.



Wir unterscheiden also zwischen dem mono- und dimolekularen Lactolid III und V und betrachten das monomolekulare als Zwischenprodukt der Acetal-Bildung. Das dimolekulare Lactolid kommt als Zwischenprodukt nämlich nicht in Frage, weil es nicht gelingt, es unter unseren Versuchs-Bedingungen durch Anlagerung von Methylalkohol bei alkalischer oder neutraler Reaktion in IV umzuwandeln.

In der aromatischen Reihe hat A. M. Ward¹⁾ aus Desylchlorid mit Natriumäthylat Benzoin-diäthylacetal erhalten und intermediäre Lactolid-Bildung angenommen. Eine Umwandlung des Diäthylacetals in ein Lactolid ist beim Benzoin noch nicht beobachtet worden²⁾.

II. Bei den einfachsten Oxy-aldehyden (Glykolaldehyd und Glycerinaldehyd) hat man bisher vergeblich³⁾ versucht, durch Einwirkung von Alkohol und Chlorwasserstoff zu den Lactoliden zu gelangen. Vielmehr wurde dabei stets sofort das Dialkylacetal erhalten. Nachdem wir in den

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 1541; C. 1929, II 2559.

²⁾ Das erste Lactolid des Benzoin ist erst neuerdings (B. 63, 1911 [1930]) von M. Bergmann u. G. Weil bei anderer Gelegenheit aufgefunden worden.

³⁾ E. Fischer u. G. Giebe, B. 30, 3055 [1897].

Methyl-lactolid des Glykolaldehyds.

2 g Glykolaldehyd-dimethylacetal, welches nach einer etwas abgeänderten Vorschrift von Fischer und Giebe⁶⁾ bereitet war, wurden 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die etwas gelb gefärbte Flüssigkeit wurde alsdann im Vakuum fraktioniert. Bei einer Badtemperatur von 100–110° und unter einem Druck von 13 mm ging das Methyl-lactolid bei 74–75° über. Die Ausbeute betrug nach 2-maliger Destillation 0.7 g (50% d. Th.). Als Rückstand blieb etwa die gleiche Menge an höher siedenden Kondensationsprodukten zurück, die wir noch nicht untersucht haben. Das Lactolid erstarrte beim Kühlen in der Vorlage. Nach dem Abpressen auf Ton schmolz die Substanz bei 72° genau wie das von H. O. L. Fischer aus dem Glykolaldehyd-lactolacetat über das Lactolbromid hergestellte Präparat⁷⁾.

Die Abspaltung des Methylalkohols aus dem Glykolaldehyd-dimethylacetal erfolgt ziemlich leicht. Bei jeder Destillation des Dimethylacetals findet man deshalb einen Rückstand, der etwas Methyl-lactolid enthält. Als wir z. B. 4 g reinen Glykolaldehyd acetalisierten, den Chlorwasserstoff mit Silbercarbonat entfernten und nach E. Fischer und Giebe aufarbeiteten, erhielten wir nach dem Übertreiben des Dimethylacetals eine zweite Fraktion von 0.15 g, die in der Vorlage krystallisierte und Methyl-lactolid war.

119. Rudolf Pummerer, Georg Ebermayer und Karl Gerlach:

Über das Lävulinsäure-peroxyd aus Kautschuk (XII. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. Januar 1931.)

Bildungsweise: Das schon von Harries beobachtete sog. „Lävulin-aldehyd-diperoxyd“, das wir besser gleich „Lävulinsäure-peroxyd“ nennen, bildet sich nicht nur beim „Über-ozonisieren“ von Kautschuk-ozonid, sondern immer dann, wenn Kautschuk-ozonid-Lösungen längere Zeit, auch z. B. im Eisschrank, verschlossen stehen bleiben. Während zunächst nach der Ozonisierung häufig nur eine sehr geringe Fällung vorhanden ist, vermehrt sich diese im Lauf von 8–14 Tagen sehr bedeutend. Sie wird abfiltriert und mit Äther gewaschen; die Ausbeute kann 15–20% des Kohlenstoffskeletts des angewandten Kautschuks betragen, ist also ein indifferentes Mittel, vielleicht durch Spuren von Feuchtigkeit, entstehendes Zerfallsprodukt des Kautschuk-ozonids. Da es auch besonders bequem vorweg zu isolieren und ein geeigneter Wägungskörper für Lävulinsäure ist, haben wir versucht, uns zu vergewissern, daß der Körper noch das unveränderte Kohlenstoffskelett der Lävulinsäure enthält.

Beschreibung, Analysen, Titrations: Der Schmelzpunkt des Rohproduktes ist wechselnd und kann von 173° bis über 190° schwanken. Man krystallisiert aus heißem Wasser um, das durch Einleiten von Dampf kurze Zeit auf 100° erhitzt wird. Dann liegt der Schmelzpunkt bei 194°, in einigen Fällen wurden 196° erreicht. Derbe, unregelmäßig begrenzte, doppelbrechende Krystallplatten von der bereits durch Harries ermittelten Brutto-Zusammensetzung $C_3H_8O_4$, die aber für das Molekulargewicht zu verdoppeln

⁶⁾ B. 30, 3055 [1897]. ⁷⁾ B. 60, 1708 [1927].

¹⁾ X. Mitteil.: B. 62, 2636 [1929]; XI. Mitteil.: Kolloid-Ztschr. 53, 75, Vortrag Frankfurt 1930.