

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.

ist. Durch Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Säure läßt sich die in Wasser sehr schwer lösliche Substanz reinigen. Der Schmelzpunkt ändert sich dabei gewöhnlich nicht, wohl aber zeigt ein solches Produkt nach dem Umkrystallisieren äußerst charakteristische, doppelkeilförmige Aufsätze auf den jetzt langgestreckten, regelmäßig rechteckigen Platten . Die Analysen-Ergebnisse sind die gleichen wie bei der nicht aus Alkali umgelösten Verbindung. Unsere Abbau-Versuche sind mit nur aus Wasser umkrystallisierten Präparaten durchgeführt.

Harries hatte für das „Lävulinaldehyd-diperoxyd“, $C_6H_8O_4$, die Werte C 45.32, 45.42, H 6.63, 6.26 (ber. C 45.45, H 6.06) gefunden. Wir konnten sie an nur umkrystallisierten, sowie vorher aus Natronlauge umgelösten Präparaten bestätigen: C 45.78, 45.42, 45.76, 45.41, H 6.86, 6.26, 6.36, 6.12.

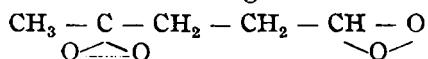
0.0516 g Sbst. verbrauchten 3.90 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, entspr. 0.0156 g NaOH oder einem Äquivalentgewicht von 132.5 (ber. für $C_6H_8O_4$ 132).

Die Molekulargewichts-Bestimmung in siedendem Alkohol (Querberitz) ergab 272.5; 0.0194 g Sbst. in 3.164 g Alkohol: $\Delta = 0.027^\circ$. Diese Bestimmung deutet auf das doppelte Molekulargewicht (ber. für $[C_6H_8O_4]_2$ 264) hin, wenn auch bei Peroxyden Assoziation nicht ausgeschlossen ist. Bei längerem Kochen in Alkohol zersetzte sich die Substanz. Die kryoskopische Bestimmung in Dioxan ($K=4.950$) ergab die Werte 262.2 und 256.

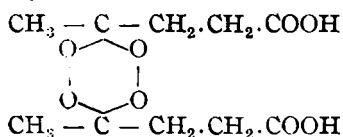
Der Oxydationswert wurde mit Titantrichlorid in heißer wäßriger Lösung (I) oder bei 3-stdg. Einwirkung in kalter alkoholisch-wäßriger Lösung (II), endlich nach kurzer Erwärmung in alkoholisch-wäßriger oder acetonisch-wäßriger Lösung (III) ermittelt. Die nach Verfahren II und III erhaltenen Werte lagen bei ungefähr 1.8 Atomen aktiven Sauerstoffs pro Doppelmolekül; nach I wurden 1.9 Atome pro $[C_6H_8O_4]_2$ erreicht:

0.0385, 0.0610, 0.0635 g Sbst. verbr. 5.47, 8.79, 9.23 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Titantrichlorid-Lösung, entspr. 4.376, 7.032, 7.384 mg aktiven Sauerstoffs oder 1.87, 1.90, 1.92 Atomen aktiven Sauerstoffs im Doppelmolekül.

Säure-Natur, Konstitution: Harries suchte die Alkali-Löslichkeit der Verbindung, die auch ein Silbersalz gibt, durch den sauren Charakter des Aldehyd-Wasserstoffatoms in der folgenden Formel:



zu erklären. Die Verbindung löst sich aber schon in kaltem Bicarbonat und läßt sich scharf titrieren, wobei das der obigen Formel entsprechende Äquivalentgewicht 132 erhalten wird. Die Reaktion ist stark sauer, so daß wir es zweifellos mit einer freien Carbonsäure, aber schwerlich mit einer Persäure zu tun haben. Dazu verläuft die Einwirkung von Jodwasserstoff wie von Titanchlorid viel zu träge. Die Harriessche Feststellung, daß Fehlingsche Lösung von dem Peroxyd reduziert werde, trifft wohl für die meisten Rohprodukte, für reine umkrystallisierte Präparate aber nicht zu, womit auch die Annahme einer — wenn auch peroxydischen — Aldehydgruppe entbehrlich wird. Dagegen liefert die Substanz rasch und sehr kräftig die Jodoform-Reaktion. Wir schlagen folgende Formel eines Keton-peroxyds der Lävulinsäure vor:



Daß die Ketogruppen peroxydisch festgelegt sind, nehmen wir wegen ihrer Reaktions-Trägheit gegenüber 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin an, das, wie wir fanden, mit Lävulinsäure in 50-proz. Essigsäure sofort die

orange gelben Nadeln des Dinitrophenyl-hydrazons liefert, einer sehr schwer löslichen Verbindung, die sich trefflich zum Nachweis und zur Bestimmung²⁾ der Lävulinsäure eignet, Schmp. 203° aus Alkohol. Die Mutterlaugen vom Umkrystallisieren des Peroxyds ergeben allerdings auch Dinitrophenyl-hydrazon, aber wohl nur wegen vorhergegangener Zersetzung des Peroxyds zu Lävulinsäure. Die Bestimmungen des Oxydationswertes des Peroxyds mit warmem Titantrichlorid stimmen mit obiger Formel befriedigend überein³⁾ und liegen nur halb so hoch, wie sie nach der alten Harriesschen Formel liegen würden.

Synthetische Versuche zum Aufbau des Peroxyds aus Lävulin-aldehyd oder Lävulinsäure und Ozon oder Hydroperoxyd und Salzsäure (analog Aceton-peroxyd) hatten bisher keinerlei Erfolg, auch nicht, wenn mit Hydroperoxyd in Äther gearbeitet wurde. Dies gilt aber gleicherweise von den Versuchen, das dimolekulare Aceton-peroxyd unter den Bedingungen der Ozonid-Spaltung aus Aceton und Hydroperoxyd darzustellen, während es bei Ozonisierungen häufig auftritt. Ebenso wenig konnte das Peroxyd des Azelainsäure-halbaldehyds, das bei der Ozonisierung der Ölsäure auftritt, bisher synthetisch erhalten werden⁴⁾. Man braucht also in dem Scheitern der synthetischen Versuche keinen Beweis gegen unsere Formulierung zu erblicken.

Reduktionsversuche.

Von den mannigfachen ausgeführten Reduktionsversuchen wollen wir denjenigen vorwegnehmen, der die von uns angenommene Konstitution beweist.

a) Reduktion mit Aluminium-amalgam in alkalischer Lösung zu Lävulinsäure: Läßt man in schwach alkalischer Lösung Aluminium-amalgam solange auf das Peroxyd einwirken, bis die Titan-Schwefelsäure-Reaktion negativ verläuft, so sind in der Flüssigkeit über 90% d. Th. an Lävulinsäure mittels Dinitrophenyl-hydrazins fällbar.

Versuch: 1 g Peroxyd vom Schmp. 192° (aus Wasser umkryst.) wurde in 30 ccm Wasser und 1 g Kaliumhydroxyd aufgelöst und mit 2 g Aluminium-amalgam reduziert. Nach 24 Stdn. war kein Peroxyd mehr nachweisbar. Es wurde vom Tonerde-Schlamm abfiltriert, nachgewaschen und auf 100 ccm aufgefüllt. Nun wurden noch 25 ccm Essigsäure zugesetzt und mit einer 10-proz. Lösung von 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin in Eisessig das Dinitrophenyl-hydrazon der Lävulinsäure gefällt. Die Rohfällung betrug 3.23 g, wovon aber 1.0852 g in 20-proz. Soda unlöslich waren (Dinitrophenyl-hydrazin), während aus der Soda-Lösung das Dinitrophenyl-hydrazon mit 10-proz. Schwefelsäure ausgefällt wurde. Ausbeute 2.130 g, entspr. 0.835 g Lävulinsäure, was 95% d. Th. entspricht. Das Roh-hydrazon schmolz bei 182°, nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 201°; nochmals umkrystallisiert, schmolz es konstant bei 203° und gab keine Depression mit dem Dinitrophenyl-hydrazon aus reiner Lävulinsäure.

4.810 mg Sbst.: 7.906 mg CO₂, 1.95 mg H₂O. — 0.154 g Sbst.: 26.55cc m N (22°, 729 mm).

Ber. C 44.50, H 4.05, N 18.95. Gef. C 44.91, H 4.54, N 18.94.

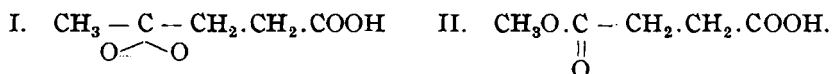
Ein früherer Versuch, der, in etwas verdünnterer Lösung angesetzt, länger gelaufen war, hatte nur 84% d. Th. an Lävulinsäure ergeben. Ein dritter Versuch verlief analog.

²⁾ Die Ausbeute an Dinitrophenyl-hydrazon beträgt 98—99% d. Th.

³⁾ s. oben.

⁴⁾ A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, S. 154, Steinkopff, 1931.

b) Reduktionsversuche mit Titantrichlorid: Spaltung zu Bernsteinsäure. Titantrichlorid in stark salzsaurer Lösung reduziert das Peroxyd merkwürdig träge, in der Wärme allerdings rasch⁵⁾, dabei sind freilich geringe Nebenreaktionen (Geruch nach Fettsäure, Valeriansäure?) nicht ausgeschlossen. Deshalb wurde für präparative Zwecke kalt gearbeitet und Alkohol zugesetzt, um das Peroxyd in Lösung zu halten. In diesem Fall muß man aber wochenlang stehen lassen, bis die Peroxyd-Reaktion völlig verschwunden ist. Das Ergebnis ist dann keine Reduktion des Peroxyds, sondern eine Spaltung und Umlagerung, wohl hauptsächlich durch die anwesende Salzsäure. Es entstehen aus 1 g Peroxyd 0.42 g Lävulinsäure, sowie sehr erhebliche Mengen Bernsteinsäure (0.33 g) und Ameisensäure (0.28 g). Das bedeutet, daß vom Kohlenstoffskelett (0.45 g) aus 1 g Peroxyd 48% in Form von Lävulinsäure, 29.5% in Form von Bernsteinsäure und 16.2% in Form von Ameisensäure wiedergefunden werden. Bei Zugrundelegung der dimolaren Formulierung des Peroxyds kann man sagen, daß etwa die Hälfte des Moleküls in Lävulinsäure übergeht, während die andere Hälfte unter Aufnahme des aktiven Sauerstoffs zu Bernsteinsäure und Ameisensäure verändert wird. Die Umlagerung von Keton-peroxyden zu Säure-estern ist zuerst von Baeyer und Villiger⁶⁾ am Menthon-peroxyd beobachtet worden. Analog könnte aus einem Peroxyd der Formel I durch Säure-Wirkung der Monomethylester der Bernsteinsäure (II) entstehen.



Wenn man das Peroxyd mit Wasser am absteigenden Kühler kocht, läßt sich auch tatsächlich im Destillat Methylalkohol in geringer Menge durch den Geruch und den seines Benzoesäure-esters nachweisen. Die Hauptmenge des Methylalkohols wird aber anscheinend durch den Peroxyd-Sauerstoff der anderen Molekülhälfte zu Ameisensäure oxydiert. Der Peroxyd-Sauerstoff reicht aber dazu nicht aus, auch entstehen auf 1 Mol. des (dimolar gerechneten) Peroxyds statt 1 Mol. 1.6 Mol. Ameisensäure, so daß die Zersetzung der einen Molekülhälfte wohl noch komplizierter verläuft als es durch die obige Umlagerung dargestellt ist. Vor allem kommt beim Kochen mit Wasser und besonders bei verd. Säure nicht nur Umlagerung, sondern Hydrolyse zu Hydroperoxyd und Lävulinsäure in Betracht. Sekundär oxydiert dann das Hydroperoxyd die Lävulinsäure in verschiedenartiger Weise. Wie Hr. cand. chem. Matthäus, ausgehend von Lävulinsäure und Hydroperoxyd, gefunden hat, entstehen beim Kochen daraus Bernsteinsäure, Formaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure (wenig).

Schon Tollens⁷⁾ hat nachgewiesen, daß Lävulinsäure mit anderen Oxydationsmitteln diese Säuren liefern kann. So ist es leicht begreiflich, wenn sie bei langer Wasserdampf-Destillation des Kautschuk-ozonids entstehen, das immer Lävulinsäure-peroxyd liefern kann. Die Hydrolyse des Peroxyds durch kochendes Wasser und etwas organische Säure geht allerdings

⁵⁾ s. oben Titration des aktiven Sauerstoffs.

⁶⁾ B. 32, 3625 [1899].

⁷⁾ A. 206, 260 [1881].

sehr langsam vor sich⁸⁾, ziemlich rasch dagegen bei Zusatz von etwas Mineralsäure, wobei man das Hydroperoxyd abdestillieren kann (Matthäus).

1 g des Peroxyds vom Schmp. 194° wurde in 100 ccm Alkohol in der Kälte gelöst und hierzu 50 ccm Titantrichlorid-Lösung und 50 ccm konz. Salzsäure gegeben. Dieser Ansatz blieb 50 Tage stehen, bis völlige Umsetzung eingetreten war. Dann wurde auf dem Wasserbade der Alkohol vorsichtig abdestilliert. Dabei ging Ameisensäure-äthylester mit über, was sich dadurch zeigte, daß der Siedepunkt des übergehenden Alkohols auf 63° sank, und daß das Destillat intensiv nach Arrak roch. Das Destillat reagierte neutral und wurde mit Alkohol auf 50 ccm aufgefüllt. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde das überschüssige Wasser der Titan-Lösung noch abgedampft. Dabei ging hauptsächlich Salzsäure mit über. Die eingeengte Peroxyd-Lösung wurde dann filtriert, um vom ausgeschiedenen Titanoxyd abzutrennen. Das Filtrat wurde ebenfalls auf 50 ccm aufgefüllt.

Nun wurden 10 ccm des den Ameisensäure-äthylester enthaltenden Alkohols mit 30.39 ccm n_{10} -NaOH $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 18.32 ccm n_{10} -H₂SO₄ zurücktitriert. Zur Verseifung des Esters waren also 12.07 ccm n_{10} -NaOH verbraucht worden. Auf die gesamte angefallene Menge ergibt dies 60.35 ccm = 0.2414 g NaOH und, auf Ameisensäure umgerechnet, 0.278 g Ameisensäure. Parallel dazu wurden 10 ccm der Flüssigkeit zu einer Ameisensäure-Bestimmung nach der Sublimat-Methode verwendet. Dabei fielen für die Gesamtmenge 0.576 g HgCl \times 5 = 2.88 g HgCl an. Auf Ameisensäure umgerechnet, ergibt dies im ganzen 0.281 g Ameisensäure.

Zur Bestimmung der gebildeten Lävulinsäure wurden einerseits 10 ccm der reduzierten Lösung mit 5 ccm 3-proz. 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin-Eisessig-Lösung versetzt. Es fielen dabei 0.216 g Hydrazon vom Schmp. 192° an. Auf die gesamte Menge umgerechnet, ergeben sich hieraus 0.423 g Lävulinsäure. Andererseits wurden 20 ccm der reduzierten Lösung 3 Tage im Perforator mit Äther extrahiert. Dabei fielen, auf die Gesamt-Menge gerechnet, 0.0857 g feste Bernsteinsäure nach dem Abdampfen des Äthers an. Die Lävulinsäure wurde im Filtrat davon wieder mit 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin gefällt. Für die gesamte Menge fielen 0.943 g Hydrazon an, entspr. 0.369 g Lävulinsäure. Es scheint also, daß die organischen Säuren durch den Äther noch nicht vollständig extrahiert waren. Ein Teil der Bernsteinsäure scheint auch noch in der Lävulinsäure gelöst zu sein. Deshalb wurde eine Bernsteinsäure-Bestimmung durchgeführt, bei welcher die Bernsteinsäure aus dem neutralisierten Säure-Gemisch als Ba-Salz gefällt wurde und dann von dem ausgefallenen Bariumsuccinat eine Barium-Bestimmung ausgeführt wurde. Auf die gesamte Menge gerechnet, wurden 0.655 g BaSO₄, entspr. 0.332 g Bernsteinsäure, erhalten, eine Menge, die sicher hinter der wirklich vorhandenen zurückbleibt, da das Bariumsalz nicht quantitativ ausfällt.

c) Reduktionsversuch mit Platin und Wasserstoff: Nachdem in saurer Lösung die Umlagerung zu Bernsteinsäure sogar in Gegenwart von Titantrichlorid vor sich ging, versuchten wir zunächst, neutral mit Platin und Wasserstoff in alkoholischer Lösung das Peroxyd zu Lävulinsäure zu hydrieren. In der Kälte erfolgte keine Einwirkung, in der Wärme entstand auch hier neben Lävulinsäure Bernsteinsäure. Erst nach diesem neuerlichen Fehlschlag wandten wir uns der alkalischen Reduktion mit Aluminium-amalgam (Versuch a) zu, um die Umlagerung ganz zu unterstützen.

Die katalytische Hydrierung wurde mit 1 g Peroxyd in 200 ccm absol. Alkohol mit 0.5 g Platinmohr durchgeführt. Nachdem in der Kälte kein Wasserstoff verbraucht wurde, wärmte man auf 70° an; unter Schütteln wurden in ca. 14 Stdn. 280 ccm Wasserstoff verbraucht, nachdem dazwischen 1-mal mit Luft aktiviert worden war. Beim

⁸⁾ Nach 15-stdg. Erhitzen von 0.3 g Peroxyd in 10 ccm Wasser auf 120° krystallisierten 0.21 g unverändert wieder aus.

