

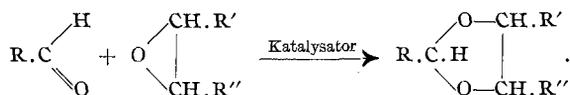
# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

70. Jahrg. Nr. 11. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 2167–2343 — 3. November.

## 374. Theodor Bersin und Georg Willfang: Über die Darstellung einiger cyclischer Acetale.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Physiolog. Instituts d. Universität Marburg a. L.]  
(Eingegangen am 29. September 1937.)

Bis in die jüngste Zeit hat es nicht an zahlreichen Versuchen gefehlt, die auch in biochemischer Hinsicht interessanten und wertvollen Cycloacetale von Polyoxy-Verbindungen, insbesondere von solchen des Glycerins und seiner Derivate, darzustellen<sup>1)</sup>. Es wurde fast ausschließlich die unter Wasser-Abspaltung verlaufende Darstellung aus den Polyoxy-Verbindungen und Aldehyden oder Ketonen benutzt, da die direkte Bildung aus den Alkylenoxyden als unmöglich<sup>2)</sup> oder mit schlechter Ausbeute<sup>3)</sup> verlaufend angesehen wurde. Uns ist es nun gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, welches diese letztere Umsetzung, wenigstens bei den bis jetzt untersuchten Körpern, rasch und mit guter Ausbeute im Sinne folgender Bruttogleichung durchzuführen gestattet:



Für diese Untersuchungen verwendeten wir die uns am meisten interessierenden Paraffinaldehyde, welche nach den Angaben von Bogert und Roblin<sup>4)</sup> die schlechtesten Ausbeuten liefern sollten, sowie Epichlor-

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. **27**, 1524 [1894]; **28**, 1979 [1895]; E. Fischer u. E. Pfähler, B. **53**, 1606 [1920]; J. C. Irvine u. J. P. Scott, Journ. chem. Soc. London **103**, 575 [1913]; J. C. Irvine, J. L. A. Macdonald u. C. W. Soutar, Journ. chem. Soc. London **107**, 337 [1915]; H. Hibbert u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 734, 3108 [1923] u. später; H. Hibbert, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 557 [1930]; van Roon, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 173 [1929]; Meerwein u. Sönke, B. **64**, 2375 [1931]; H. Hibbert, B. **65**, 199 [1932]; H. Hibbert u. Mitarb., Canad. Journ. Res. **2**, 35, 131, 214 [1930]; **14**, Sect. B 415 [1936]; M. T. Bogert u. R. O. Roblin jr., Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3741 [1933]; Franz. Pat. 755143 [1933].

<sup>2)</sup> Wurtz, A. **120**, 328 [1861]; Lochert, Ann. Chim. Physique [6] **16**, 56 [1889]; R. R. Read, H. Lathrop u. H. L. Chandler, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 3116 [1927].

<sup>3)</sup> M. T. Bogert u. R. O. Roblin jr., Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3741 [1933].

<sup>4)</sup> a. a. O.

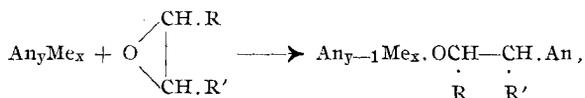
hydrin und erhielten durchgehends Ausbeuten von 65—70%, die sich noch entsprechend erhöhen, wenn man berücksichtigt, daß die Aldehyde zur Stabilisierung den entsprechenden Alkohol in Mengen von 5—10% enthielten.

Wie Vorversuche zeigten, erwies sich die Anordnung von Bogert und Roblin in Übereinstimmung mit unseren auf theoretischen Überlegungen fundierten Erwartungen als durchaus ungeeignet.

Wir mischten zunächst wenig Caprinaldehyd und Epichlorhydrin in äquimolekularen Mengen und setzten vorsichtig wenige Tropfen Zinntetrachlorid hinzu, worauf rasche Temperatursteigerung und explosionsartiges Aufsieden unter Rotfärbung und Dickflüssigwerden der vorher farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit erfolgte. Wie die Geruchsveränderung anzeigte, waren Epichlorhydrin und Aldehyd umgesetzt worden, jedoch hatten sich reichliche Mengen polymerer Anteile gebildet.

Auch das Auftropfen von Epichlorhydrin auf die Additionsverbindung des Aldehyds mit dem Katalysator erwies sich als ungeeignet, zumal zahlreiche Aldehyde von sich aus bereits starke Polymerisationsneigung in Gegenwart geringer Mengen von Mineralsäure und Metallhalogeniden zeigen.

Wir mußten daher einen neuen Weg einschlagen, der es gestattet, die in Frage kommenden Nebenreaktionen möglichst auszuschalten. Das Haupthindernis ist die große Polymerisationsneigung der Äthylenoxyde in Gegenwart von Katalysatoren, die bis zur explosionsartigen Heftigkeit gesteigert werden kann<sup>5)</sup>, so daß stets ein Teil des verwendeten Äthylenoxydes der Umsetzung verlorenght. Hinzu kommt die bereits erwähnte Polymerisationsneigung vieler Aldehyde und eine Zerstörung des Katalysators durch eine Reaktion mit dem Äthylenoxyd im Sinne der Gleichung (Me bedeutet ein beliebiges Metall und An ein Anion, zumeist ein Halogen):



wobei nicht ausgeschlossen ist, daß diese Verbindung ihrerseits mit überschüssigem Äthylenoxyd weiterreagiert. Erst kürzlich ist ein derartiges Trichlorzinnalkoholat durch den einen von uns dargestellt worden<sup>6)</sup>. Ein gleiches Verhalten ist von Ribas und Tapia<sup>7)</sup> beim Chlorzink und Magnesiumchlorid und durch den einen von uns (l. c.) auch beim Antimontrichlorid beobachtet worden.

Um alle diese unerwünschten Reaktionen gegenüber der Acetalbildung in den Hintergrund zu drängen, verfahren wir so, daß von vornherein in verdünnten Lösungen und bei möglichst niedrigen Temperaturen gearbeitet wurde. Wir tropften bei den von uns gewählten Beispielen ein mit etwas Tetrachlorkohlenstoff verdünntes Aldehyd-Epichlorhydrin-Gemisch unter Feuchtigkeitsabschluß und Rühren in eine stark verdünnte Lösung von Metallhalogenid in Tetrachlorkohlenstoff allmählich ein<sup>8)</sup>, so daß die Zimmertemperatur leicht überschritten wurde. Trat wieder ein Abfall ein

<sup>5)</sup> Staudinger, Die hochmolekularen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose —, Berlin 1932, S. 315.      <sup>6)</sup> Willfang, Dissertat. Marburg 1937 (im Druck).

<sup>7)</sup> C. 1932 II, 3862.

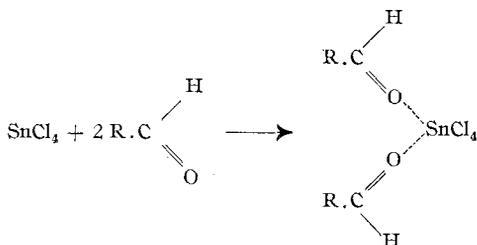
<sup>8)</sup> Als Katalysator bewährte sich am besten Zinntetrachlorid, während z. B. Antimonpentachlorid zu heftig wirkte.

als Zeichen, daß der Katalysator unwirksam wurde, fügte man wieder etwas verdünnte Katalysatorlösung hinzu. Mit diesem Verfahren lassen sich beliebige Mengen ohne besondere Schwierigkeiten umsetzen. Die Reaktion vollzieht sich unter den angegebenen Bedingungen praktisch momentan, so daß nach dem Aufhören des Eintropfens der Reagenzien anschließend mit der Aufarbeitung begonnen werden kann. Zur Sicherheit ließen wir anfangs das umgesetzte Gemisch noch mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen, was sich jedoch als überflüssig erwies.

Zur Isolierung der Reaktionsprodukte wurde das weiter unter Feuchtigkeitsabschluß gehaltene Gemisch langsam unter lebhaftem Rühren zwecks Entfernung des Katalysators in eine verdünnte Alkalilösung eingetropfelt. Dieses Verfahren ist deshalb einzuhalten, weil die gebildeten Acetale unempfindlich gegen Alkali, aber ziemlich empfindlich gegen Mineralsäuren sind und die Hydrolyse des Zinntetrachlorids nicht momentan erfolgt, so daß bei falscher Arbeitsweise stets die Möglichkeit zur Bildung freier Säure und damit zur Spaltung der Cycloacetale besteht.

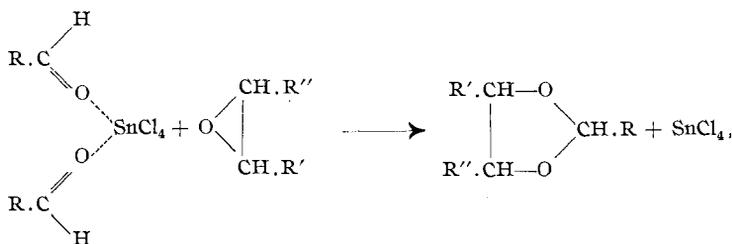
Wir konnten auf diese Weise die dargestellten Acetale in fast reinem Zustand durch einmalige Destillation im Vakuum von den Begleitstoffen mit durchschnittlich 70—80% Ausbeute abtrennen. Ihre weitere Reinigung erfolgte durch wiederholte Destillation im Vakuum. Es wurden folgende Verbindungen zum erstenmal dargestellt: Propionaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal, Butyraldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal, Octylaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal, Decylaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal, Dodecylaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal. Diese Körper stellen in ihren niedrigen Gliedern intensiv riechende, leicht bewegliche, in den höheren Gliedern farb- und geruchlose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeiten dar. Ihre Lösungen in Eisessig zeigen erst allmählich Reaktion mit fuchsinschweflicher Säure, bei den niedrigen Gliedern nach mehreren Minuten, bei den höheren nach mehreren Stunden und Tagen. Die Spaltung wird durch starke Mineralsäuren, insbesondere Halogenwasserstoffsäuren, und Metallhalogenide stark beschleunigt, wovon wir zum Konstitutionsbeweis an zwei dieser Körper Gebrauch machten. Wir unterwarfen das Butyr- und Caprylacetal der Spaltung mit Salzsäure und stellten aus den gebildeten Aldehyden die Semicarbazone dar.

Da sich infolge der großen Reaktionsgeschwindigkeit und der zu erwartenden Unbeständigkeit der Zwischenprodukte nur durch die Versuchsergebnisse zu rechtfertigende Vermutungen über den Reaktionsverlauf anstellen lassen, möchten wir uns darauf beschränken, als erste Phase die Bildung von Additionsverbindungen des Katalysators mit dem Aldehyd als ziemlich sicher anzunehmen<sup>9)</sup>, z. B.:



<sup>9)</sup> P. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, Stuttgart 1927, S. 90, 91 ff.

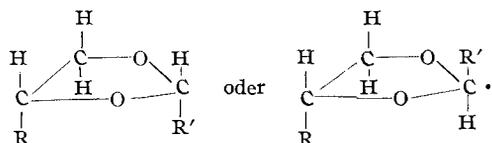
Diese Zwischenverbindung reagiert dann weiter mit dem Alkylenoxyd, in unserem Beispiel Epichlorhydrin, unter Bildung des Cycloacetals nach der Gleichung:



wobei die Frage durchaus offen bleiben muß, ob nun eine Additionsverbindung des Katalysators mit Äthylenoxyd oder einer anderen energiereicheren Zwischenform entsteht.

Jedenfalls ist der Versuch von Bogert und Roblin<sup>10)</sup> zu verwerfen aus der Farbe ihrer Reaktionsgemische irgendwelche Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen zu wollen, da diese Färbungen stets bei Vorhandensein auch der geringsten Spur von Verunreinigungen mehr oder weniger tief auftreten und nur bei besonders vorsichtiger Arbeitsweise ausbleiben. Die Bedingungen für Halochromie-Erscheinungen, wie sie besonders Pfeiffer (l. c.) beschreibt, liegen bei diesen Cycloacetalen nicht vor, sofern nicht ein Substituent ungesättigter Natur ist. Andererseits zeigen aber schon die Äthylenoxyd-Polymerisate an sich oft eine mehr oder weniger starke Verfärbung. Treten Farberscheinungen, wie wir sie auch in unseren Versuchen beobachteten, auf, so sind sie auf unkontrollierbare Nebenreaktionen oder einen Überschuß von nicht umgesetzter Carbonylverbindung zurückzuführen, wobei stets zu beachten ist, daß schon Spuren von Beimengungen unter den vorliegenden Bedingungen intensive Farberscheinungen hervorrufen können.

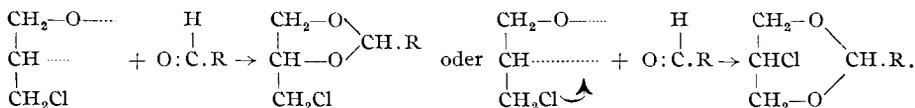
Wir haben darauf verzichten müssen, auf die zahlreichen Isomeriemöglichkeiten dieser Cycloacetale einzugehen, da eine derartige Untersuchung den Rahmen unserer Aufgabe überschritten haben würde, möchten jedoch nicht unerwähnt lassen, daß unsere Substanzen, auch in reinstem Zustand, einen Gang des Siedepunktes aufwiesen. Es liegt jedenfalls die Möglichkeit zur *cis-trans*-Isomerie vor, etwa im Sinne folgender Formelbilder:



Es wäre außerdem eine Ring-Isomerie nicht völlig ausgeschlossen, je nach dem, ob die Cycloacetalbildung in 1.2- oder 1.3-Stellung am Epichlorhydrin erfolgt<sup>11)</sup>, z. B. nach:

<sup>10)</sup> a. a. O.

<sup>11)</sup> vergl. W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, Leipzig 1934, S. 144—148.



Wir halten jedoch die letztere Möglichkeit nicht für besonders wahrscheinlich.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem Marburger Universitätsbund, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma Schimmel & Co. für wertvolle Unterstützung zu danken.

### Beschreibung der Versuche.

Bei den Versuchen wurde allgemein so verfahren, daß das Äthylenoxyd (wir untersuchten speziell das Epichlorhydrin) in 10-proz. Überschuß gut mit der äquimolekularen Menge Aldehyd vermischt und diese Mischung langsam bei einer Temperatur von 25—30° in eine verdünnte Lösung des Katalysators (wir verwendeten vorzugsweise das am günstigsten wirkende Zinntetrachlorid) in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff bei Feuchtigkeitsabschluß unter Eiswasserkühlung und lebhaftem Rühren eingetropft wurde. Ein geringer Feuchtigkeitsgehalt der Reagenzien, der jedoch ohne wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute ist, gibt sich durch eine anfängliche im Laufe der Reaktion verschwindende Trübung zu erkennen. Die vorgelegte Katalysatorlösung soll nur einen Bruchteil der zur Umsetzung benötigten Menge enthalten. Macht sich nun ein Absinken der Versuchstemperatur bemerkbar als Zeichen für die Zersetzung des Katalysators, so gibt man wieder einige Tropfen der etwa 10-proz. Lösung des Katalysators in Tetrachlorkohlenstoff hinzu und hält durch geschicktes Einregulieren der Tropfgeschwindigkeit sowohl der Äthylenoxyd-Aldehyd-Mischung wie der Katalysatorlösung die Temperatur genügend konstant, so daß der Versuch glatt und ohne besondere Schwierigkeiten auch bei größeren Mengen durchzuführen ist. Nach kurzem Stehenlassen bei Zimmertemperatur werden die meist gelb bis rotbraun gefärbten klaren öligen Reaktionsgemische durch Eintragen in die ber. Menge 2-n. Natronlauge (mit einem Überschuß von 10%) zur Zerstörung des Katalysators zerlegt. Das sich abscheidende, schwach gelbliche bis rötliche, schwere Öl wird von der wäßrigen Schicht abgetrennt und diese mit Äther ausgeschüttelt; danach wird das Öl mit der ätherischen Lösung vereinigt. Die vereinigten Schichten werden nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. destilliert. Es werden dabei sofort die nur wenig verunreinigten Cycloacetale erhalten.

### Propionaldehyd-γ-chlorpropylen-acetal.

27.1 g Propional (1 Mol) werden mit 30 g Epichlorhydrin (etwa 1.2 Mol) durch Eintropfen unter den oben beschriebenen Bedingungen in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff, dem einige Tropfen der Katalysatorlösung zugesetzt werden, zur Reaktion gebracht. Insgesamt werden 4 g Zinntetrachlorid verbraucht. Die Aufarbeitung ergibt 48 g einer wasserklaren, intensiv riechenden, mit Alkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan in jedem Verhältnis mischbaren Flüssigkeit, welche nach 2-maliger

Destillation im Vak. die richtige Zusammensetzung und den Sdp.<sub>18</sub> 65—70° besitzt.

0.2629, 0.2234 g Sbst.: 17.5, 14.9 ccm  $n_{10}$ -Silbernitrat<sup>12)</sup>.

$C_6H_{11}O_2Cl$  (150.51). Ber. Cl 23.56. Gef. Cl 23.60 bzw. 23.65.

#### Butyraldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal.

108 g Butanal (1.5 Mol) werden mit 151 g Epichlorhydrin (1.1 Mol) umgesetzt unter Verbrauch von 12 g Zinntetrachlorid. Es werden 150 g einer wasserklaren, farblosen, öligen, mit den vorerwähnten Lösungsmitteln mischbaren Flüssigkeit erhalten, welche nach wiederholter Vakuumdestillation bei 78.5—85°/14 mm siedet.

0.2088, 0.3146 g Sbst.: 12.7, 19.3 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_7H_{13}O_2Cl$  (164.52). Ber. Cl 21.55. Gef. Cl 21.57 bzw. 21.76.

#### Octylaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal.

25 g Octanal (1 Mol.) werden mit 21 g Epichlorhydrin (1.1 Mol.) und 2 g Zinntetrachlorid als Katalysator umgesetzt. Es werden 30 g einer wasserklaren öligen Flüssigkeit erhalten, die ein den vorher beschriebenen Substanzen entsprechendes Verhalten zeigt, jedoch nach wiederholter Vakuumdestillation fast geruchlos ist. Sie siedet bei 109—117°/5 mm.

0.2836, 0.2332 g Sbst.: 12.8, 10.65 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_{11}H_{21}O_2Cl$  (220.59). Ber. Cl 16.07. Gef. Cl 16.01 bzw. 16.19.

Octylaldehyd-semicarbazon: 2 g Octylaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal werden mit der doppelten ber. Menge Semicarbazid-chlorhydrat in 50 ccm 50-proz. Essigsäure und 50 ccm Alkohol unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure gelöst und kurze Zeit im gelinden Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und nach dem Neutralisieren mit Soda das sich abscheidende Öl abgetrennt. Dieses wird in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Nach dem Dekantieren der überstehenden Schicht bleibt es bis zur beginnenden Krystallisation sich selbst überlassen. Der schmierige Krystallbrei wird nach der Trocknung auf Ton durch wiederholtes Umfällen bzw. Umkrystallisieren aus wäßr. Alkohol und Abpressen auf Ton gereinigt. Es werden 0.18 g Caprylaldehyd-semicarbazon vom Schmp. 98° isoliert.

#### Decylaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal.

25 g Caprylaldehyd (1 Mol.) werden mit 20 g Epichlorhydrin (1.1 Mol.) und 3.5 g Zinntetrachlorid umgesetzt. Es werden 28 g eines farblosen viscosen Öles erhalten, welches in reinem Zustand geruchlos ist und in seiner Mischbarkeit im wesentlichen mit den vorher beschriebenen Körpern übereinstimmt. Sein Siedepunkt bei etwa 4 mm beträgt 142—148°.

0.2810, 0.3069 g Sbst.: 11.10, 12.20 ccm  $n_{10}$ -Silbernitrat.

$C_{13}H_{25}O_2Cl$  (248.66). Ber. Cl 14.26. Gef. Cl 14.10 bzw. 14.01.

<sup>12)</sup> Zur Analyse wird wie in allen folgenden Versuchen die zu untersuchende Substanz durch 1-stdg. Kochen mit gesättigter amyalkohol. Kalilauge verseift und das Chlor nach dem Erkalten, Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure und Homogenisieren des Gemisches durch Zusatz von Methanol in der üblichen Weise mit  $n_{10}$ -Silbernitrat nach Volhard bestimmt.

Dodecylaldehyd- $\gamma$ -chlorpropylen-acetal.

50.4 g Laurinaldehyd werden mit 30 g Epichlorhydrin und 3.5 g Zinntetrachlorid als Katalysator wie die anderen Aldehyde in Tetrachlorkohlenstofflösung umgesetzt. Es werden 41.7 g eines farb- und geruchlosen Öls erhalten, welches sich wie die obigen Acetale verhält. Sdp.<sub>4</sub> 170—179°.

0.3567, 0.3801 g Sbst.: 12.95, 14.00 ccm  $n_{D,10}^2$ -Silbernitrat.

$C_{15}H_{29}O_2Cl$  (276.68). Ber. Cl 12.82. Gef. Cl 12.91 bzw. 13.06.

### 375. Werner Nagel und Willi Walter Mertens: Zur Kenntnis des Schellacks, XI. Mitteil.: Über die Konstitution der Schellolsäure.

[Aus d. Abteil. für Elektrochemie d. Siemens & Halske A.-G.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1937.)

Neben der Aleuritinsäure (9.10.16-Trioxypalmitinsäure) wurde bei der alkalischen Hydrolyse von Schellack-Reinharz als zweite Hauptsäure in wohl definierter, einheitlicher und krystallisierter Form die Schellolsäure gefunden<sup>1)</sup>. Aber während erstere sich in Form ihres Kaliumsalzes aus der Hydrolysierflüssigkeit fast quantitativ abscheidet und nur noch von färbenden Bestandteilen gereinigt zu werden braucht, stellt die Schellolsäure eine etwas komplizierter zu gewinnende Verbindung dar. Das Darstellungsverfahren fußt auf der Wasserlöslichkeit der Bariumsalze und der Krystallisierfähigkeit ihres Methylesters. Diese Tatsache, verbunden mit der Neigung zur Umlagerung, wie sie der Schellolsäure eigen ist, hat die Ansicht entstehen lassen, daß die Existenz der Säure zweifelhaft sei. Wir betonen hier ausdrücklich, daß dies nicht der Fall ist. Die Säure wurde hier im Laboratorium laufend hergestellt; die Aussagen, die über ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung im Jahre 1922 gemacht worden waren, brauchten nicht geändert oder widerrufen zu werden<sup>2)</sup>. Weiterhin konnte festgestellt werden, daß sich die Säure in etwa gleichbleibenden Mengenverhältnissen (4—6% des Reinharzes) in allen hier untersuchten indischen Stocklacken findet. Es wurden im Jahre 1926 vom Indischen Schellack-Forschungsinstitut Proben von Stock- bzw. Körnerlack genau bekannter Herkunft zur Verfügung gestellt und hier auf Aleuritinsäure und Schellolsäure untersucht; dabei ergab sich, daß Klima (Erntezeit und geographische Lage), Bodenbeschaffenheit und Herkunftspflanze die Zusammensetzung und das Mengenverhältnis der beiden Säuren kaum beeinflussen.

Man könnte nun annehmen, daß bei unserem Isolierungsverfahren, wie wir es im Jahre 1922 angewandt haben, eine Umlagerungsform der Schellolsäure entstanden sei infolge von Abänderungen der Darstellungsweise, wie sie sich beim Nacharbeiten fast immer ergeben; die Behauptung verschiedener Forscher, die von uns angegebene Gewinnungsvorschrift genau befolgt zu

<sup>1)</sup> B. 55, 3833 [1922].

<sup>2)</sup> im übrigen wurde Hrn. A. I. Gibson, Shellac Res. Bureau, London, im Jahre 1936 eine mehrere Gramm betragende Probe Schellolsäure übergeben und neuerdings das Ersuchen an ihn gerichtet, Hrn. W. H. Gardner, Shellac Res. Bureau, New York, darüber Mitteilung zu machen. — Die der vorliegenden Untersuchung zugrunde liegenden Tatsachen wurden an etwa 40 g Material festgestellt, dargestellt wurden bisher etwa 100 g