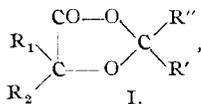


135. Einar J. Salmi und Armas Pohjolainen: Untersuchungen über ätherartige Verbindungen, IV. Mittel.*): Zur Herstellung der 1.3-Dioxolone-(5).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 21. März 1939.)

Die 1.3-Dioxolone-(5) oder die Alkyliden-ester der α -Oxy-säuren (I) enthalten die den Estern, Acetalen und Lactonen eigenen Atomgruppierungen im Molekül in engster Nachbarschaft und bilden dadurch für reaktionskinetische Untersuchung einen interessanten Gegenstand¹⁾. Im folgenden wird die Herstellung dieser Verbindungen aus den Aldehyden (Ketonen) und α -Oxy-säuren näher besprochen. Dabei wird auch die Darstellung der cyclischen Acetale (Ketale) aus Aldehyden (Ketonen) und Glykolen einer näheren Behandlung unterzogen.



Trotzdem die Neigung der Di- und Polyole zur Acetalbildung im allgemeinen beträchtlich ist, ist die Darstellung der einfachsten cyclischen Formale nach Methoden, die bei der Darstellung acyclischer Formale gute Ausbeute ergeben, nicht sehr empfehlenswert, wie z. B. die Versuche von Leutner über das Formal des Äthylenglykols zeigen²⁾.

Ziemlich leicht und mit guter Ausbeute lassen sich die Formale der Glykole nach dem Verfahren von Gerhardt³⁾, welches bei der Darstellung der cyclischen Formale unseres Wissens nicht verwendet worden ist, bereiten. Da der monomere Formaldehyd mit Glykol bei erhöhten Temperaturen rasch in eine cyclische Formalverbindung oder wenigstens in eine Halbformalverbindung übergeht, geht Formaldehyd nur in unbedeutender Menge verloren.

1 Mol Glykol, 1.3 Mol Paraformaldehyd (ber. auf CH_2O) und einige Krystalle *p*-Toluolsulfonsäure werden in einem mit Fraktionieraufsatz versehenen Rundkolben im Ölbad vorsichtig erhitzt. Als Fraktionieraufsatz wird ein enges Rohr von 30 cm Höhe angewandt. Die Temperatur des Ölbad wird so geregelt, daß das Überdestillieren der azeotropen Mischung langsam vor sich geht. Die gebildeten Formale des Äthylenglykols oder Propylenglykols-(1.2) gehen mit dem Wasser über, die höheren bleiben im Rundkolben zurück. Die Ausbeute an reinem Formal war bei Äthylenglykol 58%, Butylenglykol-(1.3) 71% und bei Glycerin 86%⁴⁾.

Nach diesem Verfahren lassen sich auch die Methylen-ester der sekundären und tertiären α -Oxy-säuren leicht und mit guter Ausbeute darstellen. Die Zuhilfenahme eines Bombenrohres beim Erhitzen ist somit unnötig⁵⁾. Wird die Temperatur des Ölbad beim Erhitzen unter 150° bei Anwendung der

*) III. Mittel.: Salmi u. Rannikko, B. **72**, 600 [1939].

1) Palomaa, Salmi u. Wallin, B. **68**, 609 [1935]; Salmi, B. **72**, 319 [1939].

2) Monatsh. Chem. **60**, 321 [1932].

3) C. **1912** II, 1953.

4) Das monomere Formal des Trimethylglykols konnten wir nach dieser Methode nicht darstellen. Das gebildete polymere Formal ging durch Erhitzen unter vermindertem Druck nicht in die monomere Form über (vergl. Hill u. Carothers, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 925 [1935]).

5) Palomaa, Salmi u. Wallin, B. **68**, 615 [1935]; daselbst auch Literatur.

p-Toluolsulfonsäure als Katalysator gehalten, so zersetzen sich auch die tertiären α -Oxy-säuren nicht. Wir haben auf die Anwendbarkeit dieser Methode bei folgenden Säuren geprüft: α -Oxy-*n*-buttersäure, α -Oxy-isovaleriansäure, α -Oxy-isocaprionsäure, α -Oxy-isobuttersäure, Methyl-äthyl-glykolsäure, Diäthyl-glykolsäure, Methyl-*n*-propyl-glykolsäure, Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1) und Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1). Die mit verschiedenen Säuren erzielten Ergebnisse variierten zwischen 48—86% d. Theorie.

Die cyclischen Acetaldehyd-acetale der Glykole waren, ebensowenig wie die Äthyliden-ester der α -Oxy-säuren, nach der Methode von Gerhardt herzustellen. Unter Anwendung des Paraldehyds als Ausgangsstoff destillierte jedoch der monomere Acetaldehyd, ohne mit dem Glykol zu reagieren, über. Die spiranförmige Äthyliden-ester der Cyclopentanol-(1)- und Cyclohexanol-(1)-carbonsäuren wurden durch 6-stdg. Erhitzen von Acetaldehyd und der α -Oxy-säure mit einigen Krystallen *p*-Toluolsulfonsäure im Bombenrohr auf höchstens 130° dargestellt.

Unsere Versuche zur Darstellung dieser cyclischen Acetaldehyd-acetale und Äthyliden-ester nach der Methode von Adkins und Nissen⁶⁾ scheiterten. Zweckmäßig modifiziert ist diese Methode bei der Darstellung verschiedener acyclischer Acetale wohl verwendbar. Unter Anwendung von Calciumchlorid als Katalysator und Erreger zur Schichtenbildung sind nicht nur die Acetaldehyd-acetale der primären Alkohole, sondern auch der sekundären herstellbar. Das Acetal des Isopropylalkohols ist schon früher gelegentlich besprochen worden⁷⁾.

Wenn es sich um Alkohole handelt, deren Auflösungsvermögen für CaCl_2 zu gering ist, ist die Anwendung des monomeren Acetaldehyds in bedeutendem Überschuß nötig. Bei der Darstellung der Acetale des Cyclopentanol- und -hexanol- wurde beobachtet, daß etwas erhöhte Temperatur (35—40°) die Schichtenbildung besonders befördert. Bei den Ätheralkoholen des Äthyl- und Trimethylenglykols findet die für eine befriedigende Ausbeute notwendige Schichtenbildung nicht statt, wenn der Reaktionsmischung kein geeignetes Lösungsmittel, z. B. Benzol, zugesetzt wird. Durch dieses Hilfsmittel konnten wir jedoch die cyclischen Acetale der Glykole nicht erhalten.

Wir haben in anderem Zusammenhang ein Verfahren beschrieben⁸⁾, nach dem die cyclischen Ketale und auch Acetale der höher siedenden Aldehyde leicht darstellbar sind. Dieses Verfahren empfiehlt sich auch zur Gewinnung der Äthylidenverbindungen aus den tertiären α -Oxy-säuren und Aldehyden, wie Benzaldehyd und Furfurol, oder Ketonen, wie Cyclopentanon und Cyclohexanon.

Es wurden auch Versuche gemacht, diese Ketonderivate durch Erhitzen der Ausgangsstoffe im Bombenrohr darzustellen. Die Reingewinnung dieser Verbindungen scheiterte jedoch daran, daß es nicht möglich war, die betreffende Ketonverbindung von der zurückgebliebenen Säure zu trennen. Die Siedepunkte der beiden liegen so nahe beieinander, daß eine Trennung durch Fraktionieren unter vermindertem Druck unmöglich war. Auch die

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 2755 [1922].

⁷⁾ B. **70**, 2202 [1937]; Fußnote 26.

⁸⁾ Salmi, B. **71**, 1803 [1938]; Salmi u. Rannikko, B. **72**, 600 [1939].

Abscheidung der Säure durch Behandeln der Reaktionsmischung mit wäßriger Na_2CO_3 -Lösung läßt sich nicht durchführen, da hierbei die Ketonverbindung hydrolytisch gespalten wird. Bei dem von uns vorgeschlagenen Verfahren schreitet die Ketalbildung praktisch genommen bis zum Ende fort, so daß die Gewinnung von Säure beim Fraktionieren vermieden wird.

Die von uns verwendeten tertiären α -Oxy-säuren: α -Oxy-isobuttersäure, Methyl-äthyl-glykolsäure, Methyl-*n*-propyl-glykolsäure, Diäthyl-glykolsäure, Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1) und Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) lassen sich leicht und schnell aus den entsprechenden Ketonen: Aceton, Methyl-äthylketon, Methyl-*n*-propylketon, Diäthylketon, Cyclopentanon und Cyclohexanon über Cyanhydrine darstellen. Da Cyanwasserstoff auch in verdünnter wäßriger Lösung sich leicht an die Carbonylgruppe der Ketone anlagert, war es zur Darstellung der Cyanhydrine nicht nötig, die schwieriger durchführbaren Methoden von Urech⁹⁾, Ultée¹⁰⁾, Behrend und Köller¹¹⁾, Wislicenus und Gärtner¹²⁾ oder Buchener und Grolié¹³⁾ zu benutzen. Das Verfahren von Welch und Clemen¹⁴⁾ zur Darstellung des Aceton-cyanhydrins kann in gewissen Fällen angewendet werden, wenn das Keton in Wasser schwerer löslich ist, denn Cyanwasserstoff ist mit dem ungelösten Keton durch Umschütteln in Reaktion zu bringen. Die Entwicklung von Cyanwasserstoff wurde von uns statt mit Schwefelsäure vorteilhaft mit Salzsäure (25%) in einem mit Kautschukstopfen verschließbaren Rundkolben durchgeführt. Sorgt man für gute Kühlung desselben durch Kältemischung und wird der Cyanwasserstoff nur in kleinen Mengen portionsweise entwickelt, so ist die Darstellung des Cyanhydrins ohne Gefahr durchführbar. Nach dem Einführen der ber. Salzsäuremenge wird der Kolben einige Stunden bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umschütteln stehen gelassen und alsdann mit einem Steigrohr versehen. Zur Verseifung des Nitrils wird die erforderliche Menge konz. Salzsäure (für 1 Mol. Cyanhydrin 1.5 Mol. Chlorwasserstoff) zugeführt; der Kolbeninhalt erwärmt sich dabei und das Nitril geht völlig in die Lösung. Bei Nitrilen der im Wasser schwerlöslichen Ketone kann die Nitrilschicht allein ohne erheblichen Verlust der weiteren Behandlung unterworfen werden. Zur Verkürzung der Verseifungszeit und zur Vermeidung einer Amidbildung stellt man den Kolben sogleich auf ein siedendes Wasserbad. Damit die Reaktion nicht zu stürmisch wird, waren wir bisweilen genötigt, den Kolben mit fließendem Wasser abzukühlen. Bei Cyanhydrinen niedermolekularer Ketone geht die Verseifung in 1 Stde. zu Ende. Das Verschwinden des Cyanhydrins ist durch das Ausbleiben der Berlinerblaureaktion schnell festzustellen. Die gebildeten Oxy-säuren werden der wäßrigen Lösung am besten im Extraktionsapparat mit Äther entzogen.

Die sekundären α -Oxy-säuren wurden aus den entsprechenden α -Brom-fettsäuren durch Kochen in Na_2CO_3 -Lösung dargestellt. Die α -Brom-fettsäuren wurden durch Bromieren der Fettsäuren nach der Methode von Ward¹⁵⁾ gewonnen. Die α -Brom-isovaleriansäure wurde aus der käuflichen Isovalerian-

⁹⁾ A. **164**, 255 [1872].

¹⁰⁾ B. **39**, 1856 [1906].

¹¹⁾ A. **416**, 232 [1918].

¹²⁾ A. **275**, 333 [1893].

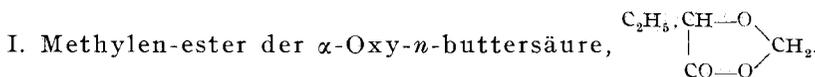
¹³⁾ B. **39**, 1224 [1906].

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **1928**, 2629.

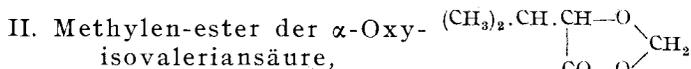
¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1921**, 1161 [1922].

säure dargestellt. Die käufliche Isovaleriansäure enthält bekanntlich 10—15% Methyl-äthyl-essigsäure¹⁶⁾. Emil Fischer¹⁷⁾ hat gefunden, daß aus der Ligroin-Lösung des bromierten Säuregemisches in einer Kältemischung α -Brom-isovaleriansäure rein auskristallisiert. Dieses Verfahren lieferte aber ein schlechtes Ergebnis. Das Ausrystallisieren der genannten Säure wird durch das Vorhandensein von Methyl-äthyl-bromessigsäure erheblich verhindert. Die letztgenannte Säure läßt sich aber durch langsames Destillieren des bromierten Säuregemisches unter vermindertem Druck entfernen; sie reichert sich im ersten Teil des Destillats, dessen Volumen etwa $\frac{1}{4}$ von dem Volumen des ursprünglichen Gemisches beträgt, an. Die dann übergehende Säure kristallisierte ziemlich frei von Methyl-äthyl-bromessigsäure in der Vorlage. Die letztgenannte Säure läßt sich aus Ligroin ohne erheblichen Verlust umkristallisieren.

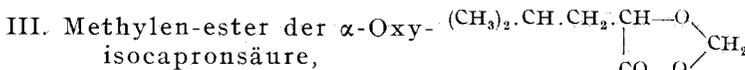
Die im folgenden beschriebenen Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten. Unseres Wissens ist nur der Methylen-ester der α -Oxy-*n*-buttersäure (I) schon früher dargestellt worden¹⁸⁾. Die Reinheit der Methylen-ester ist durch Hydrolysenversuche festgestellt worden¹⁹⁾.



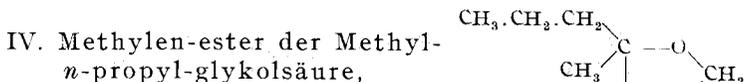
Sdp.₇₆₀ 165.0—166.2°. — d_4^{20} 1.1220. — n_a^{20} 1.41881, n_D^{20} 1.42109, n_B^{20} 1.42585. — $M_a = 26.11$ (ber. 26.27), $M_D = 26.24$ (26.39), $M_B = 26.50$ (26.66).



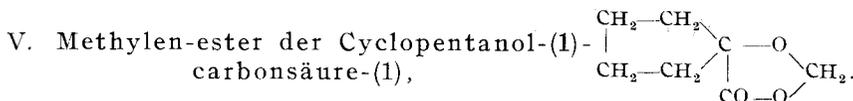
Sdp.₇₅₆ 172.2—173.4°. — d_4^{20} 1.0754. — n_a^{20} 1.42105, n_D^{20} 1.42325, n_B^{20} 1.42808. — $M_a = 30.68$ (ber. 30.87), $M_B = 30.82$ (31.05), $M_D = 31.12$ (31.32).



Sdp.₉ 84.0—86.0°. — d_4^{20} 1.0351. — n_a^{20} 1.42656, n_D^{20} 1.42880, n_B^{20} 1.43383. — $M_a = 35.71$ (ber. 35.46), $M_D = 35.91$ (35.62), $M_B = 36.28$ (35.99).



Sdp.₃ 62.0—62.2°. — d_4^{20} 1.0372. — n_a^{20} 1.42104, n_D^{20} 1.42339, n_B^{20} 1.42804. — $M_a = 35.24$ (ber. 35.46), $M_D = 35.41$ (35.62), $M_B = 35.75$ (35.99).



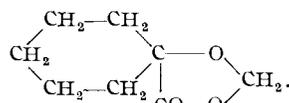
Sdp.₁₇ 96.2—96.6°. — d_4^{20} 1.1622. — n_a^{20} 1.45501, n_D^{20} 1.45726, n_B^{20} 1.46273. — $M_a = 33.17$ (ber. 33.28), $M_D = 33.31$ (33.42), $M_B = 33.65$ (33.76).

¹⁶⁾ vergl. z. B. Ahlberg, Journ. prakt. Chem. [2] **107**, 259 [1924].

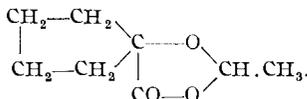
¹⁷⁾ B. **39**, 2322 [1906].

¹⁸⁾ de Bruyn u. van Ekenstein, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **21**, 310 [1902].

¹⁹⁾ Salmi, B. **72**, 321 [1939].

VI. Methylen-ester der Cyclohexanol-(1)-
 carbonsäure-(1),


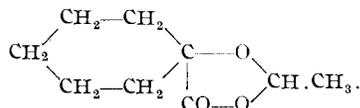
Sdp.₂₁ 114.8—115.2°. — Schmp. 21.0—21.4°. — d_4^{20} 1.1381. — n_a^{20} 1.46128, n_D^{20} 1.46357, n_β^{20} 1.46895. — $M_\alpha = 37.66$ (ber. 37.88), $M_D = 37.82$ (38.04), $M_\beta = 38.20$ (38.43).

 VII. Äthyliden-ester der Cyclo-
 pentanol-(1)-carbonsäure-(1),


Sdp.₁₃ 94.1°. — d_4^{20} 1.0936. — n_a^{20} 1.44689, n_D^{20} 1.44934, n_β^{20} 1.45489. — $M_\alpha = 38.14$ (ber. 37.88), $M_D = 38.31$ (38.04), $M_\beta = 38.72$ (38.43).

0.2013 g Sbst.: 0.4643 g CO₂, 0.1367 g H₂O.

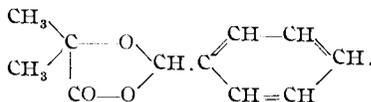
C₈H₁₂O₃. Ber. C 61.50, H 7.75. Gef. C 61.48, H 7.60.

 VIII. Äthyliden-ester der Cyclo-
 hexanol-(1)-carbonsäure-(1),


Sdp.₁₃ 101.5—103.0°. — d_4^{20} 1.0836. — n_a^{20} 1.45371, n_D^{20} 1.45605, n_β^{20} 1.46164. — $M_\alpha = 42.49$ (ber. 42.47), $M_D = 42.68$ (42.66), $M_\beta = 43.13$ (43.10).

0.1817 g Sbst.: 0.4239 g CO₂, 0.1340 g H₂O.

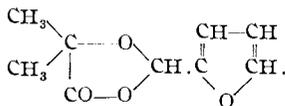
C₉H₁₄O₃. Ber. C 63.48, H 8.29. Gef. C 63.63, H 8.25.

 IX. Benzal-ester der α -Oxy-
 isobuttersäure,


Sdp.₁₂ 134.5—135.3°. — d_4^{20} 1.1176. — n_a^{20} 1.49918, n_D^{20} 1.50298, n_β^{20} 1.51233. — $M_\alpha = 50.48$ (ber. 50.17), $M_D = 50.81$ (50.49), $M_\beta = 51.61$ (51.22).

0.1419 g Sbst.: 0.3592 g CO₂, 0.0801 g H₂O.

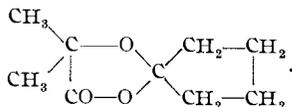
C₁₁H₁₂O₃. Ber. C 68.72, H 6.30. Gef. C 69.04, H 6.32.

 X. Furfural-ester der α -Oxy-
 isobuttersäure,


Sdp.₃ 105.3—106.2°. — d_4^{20} 1.1690. — n_a^{20} 1.46628, n_D^{20} 1.46953, n_β^{20} 1.47725. — $M_\alpha = 43.16$ (ber. 43.12), $M_D = 43.42$ (43.37), $M_\beta = 44.03$ (43.93).

0.1412 g Sbst.: 0.3073 g CO₂, 0.0709 g H₂O.

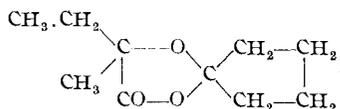
C₉H₁₀O₄. Ber. C 59.18, H 5.54. Gef. C 59.36, H 5.62.

 XI. Cyclopentyliden-ester der
 α -Oxy-isobuttersäure,


Sdp.₇ 82.0—83.0°. — d_4^{20} 1.0568. — n_a^{20} 1.43965, n_D^{20} 1.44177, n_β^{20} 1.44710. — $M_\alpha = 42.39$ (ber. 42.47), $M_D = 42.57$ (42.66), $M_\beta = 43.02$ (43.10).

0.2419 g Sbst.: 0.5615 g CO₂, 0.1779 g H₂O.

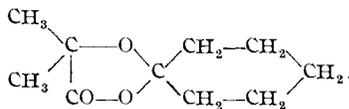
C₉H₁₄O₃. Ber. C 63.49, H 8.30. Gef. C 63.30, H 8.23.

XII. Cyclopentyliden-ester der
Methyl-äthyl-glykolsäure,

Sdp.₅₋₆ 89—92°. — d_4^{20} 1.0446. — n_D^{20} 1.44361, n_D^{20} 1.44598, n_B^{20} 1.45102. — $M_\alpha = 46.79$ (ber. 47.07), $M_D = 47.00$ (47.28), $M_\beta = 47.46$ (47.77).

0.2001 g Sbst.: 0.4768 g CO₂, 0.1563 g H₂O.

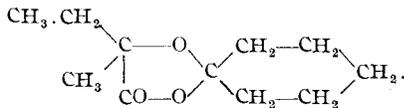
C₁₀H₁₆O₃. Ber. C 65.17, H 8.76. Gef. C 64.98, H 8.74.

XIII. Cyclohexyliden-ester der
 α -Oxy-isobuttersäure,

Sdp.₁₇ 109.0—110.0°. — d_4^{20} 1.0523. — n_D^{20} 1.45051, n_D^{20} 1.45269, n_B^{20} 1.45836. — $M_\alpha = 47.07$ (ber. 47.07), $M_D = 47.27$ (47.28), $M_\beta = 47.78$ (47.77).

0.1218 g Sbst.: 0.2908 g CO₂, 0.0957 g H₂O.

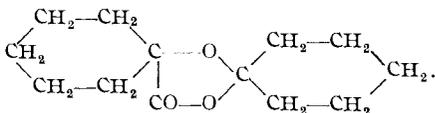
C₁₀H₁₆O₃. Ber. C 65.17, H 8.76. Gef. C 65.12, H 8.90.

XIV. Cyclohexyliden-ester der
Methyl-äthyl-glykolsäure,

Sdp.₁₆ 123—125°. — d_4^{20} 1.0412. — n_D^{20} 1.45374, n_D^{20} 1.45609, n_B^{20} 1.46167. — $M_\alpha = 51.51$ (ber. 51.55), $M_D = 51.74$ (51.78), $M_\beta = 52.29$ (52.32).

0.1714 g Sbst.: 0.4166 g CO₂, 0.1394 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₃. Ber. C 66.62, H 9.16. Gef. C 66.29, H 9.10.

XV. Cyclohexyliden-ester
der Cyclohexanol-(1)-
carbonsäure-(1),

Sdp.₁₅ 150.0—152.0°. — d_4^{20} 1.0765. — n_D^{20} 1.48792, n_D^{20} 1.49081, n_B^{20} 1.49798. — $M_\alpha = 58.62$ (ber. 58.68), $M_D = 58.91$ (58.93), $M_\beta = 59.64$ (59.54).

0.1118 g Sbst.: 0.2932 g CO₂, 0.0937 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₃. Ber. C 71.21, H 9.20. Gef. C 71.52, H 9.38.

Wir sprechen Hrn. Prof. Dr. M. H. Palomaa, der die Ausführung dieser Untersuchung ermöglicht hat, unseren besten Dank aus.