

Bariumhydroxydabbau des Chellol-glucosids erhaltenen Bariumsalzes der β -Glucosido-glykolsäure in der eben notwendigen Menge Wasser gelöst und mit 100 ccm $n_{1/1}$ -Schwefelsäure 6 Stdn. auf dem Wasserbade gespalten. Sodann wurde mit überschüssigem Bariumcarbonat versetzt und über Nacht weiter erhitzt. Das Filtrat wurde im Vak. eingengt und auf 10 ccm aufgefüllt. α_D^{18} : $+1.32^\circ$, 0,5-dm-Rohr. Unter Zugrundelegung des aus der Einwaage an Bariumsalz berechneten Zuckergehaltes ergibt sich daraus $[\alpha]_D^{18}$: $+43.8^\circ$. Dieser Wert weicht von der Drehung der Gleichgewichtsglucose ($[\alpha]_D^{18}$: $+52.5^\circ$) wohl ab, beweist aber, daß weder Mannose (Gleichgewichtsdrehung $[\alpha]_D^{18}$: $+14.6^\circ$) noch die linksdrehende Fructose vorliegen kann.

Zur weiteren Klärung der Frage des Zuckerrestes haben wir einen Teil der zur Drehung benutzten Lösung mit überschüssigem Phenylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei bald das Osazon ausfiel. Nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol lag der Schmp. bei $210-212^\circ$ (unter Zers., Vak.-Röhrchen); im Gemisch mit Glucosazon trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein, womit im Zusammenhang mit der Identifizierung der β -Glucosido-glykolsäure und der Ausschließung von Mannose und Fructose das Vorliegen von *d*-Glucose einwandfrei erwiesen ist. Wir haben erfahren, daß R. W. West und M. Kh. Hassan das gleiche Glucosid bearbeitet und die gleiche Konstitution VI aufgestellt haben. Ob sich diese Formel auf irgendwelche Versuchsergebnisse stützte, oder ob sie rein spekulativ angenommen wurde, ist uns jedoch nicht bekannt geworden, da die angekündigte Veröffentlichung offenbar unterblieben ist. Es war uns nicht möglich, die ägyptische Dissertation von Hassan aufzutreiben, noch haben wir seinerzeit auf briefliche Anfragen Antwort von West erhalten.

205. Ernst Späth, Matthias Pailer und Margrit Schmid: Über die Bildung aliphatischer Alkohole durch Abbau der nächst höheren homologen Aldehyde (IV, Mitteil. über Ersatz von CHO gegen OH)*.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 28. Juli 1941.)

Im vorigen Jahre haben E. Späth, M. Pailer und G. Gergely*)¹⁾ durch Einwirkung von Ozon oder ätherischer Wasserstoffperoxyd-Lösung auf eine größere Anzahl aromatischer, nichtphenolischer Aldehyde und nachherige Behandlung des Reaktionsproduktes mit kochendem Wasser mit wechselnder Ausbeute Phenole gewonnen, die durch Ersatz der —CHO-Gruppe gegen Hydroxyl entstanden waren.

Mittlerweile haben wir festgestellt, daß J. Böeseken und J. Greup²⁾ einen ähnlichen Vorgang, nämlich die Bildung der entsprechenden Phenole bei der Einwirkung von Peressigsäure auf Vanillin-Derivate, bei denen die OH-Gruppe durch Alkyle verschlossen war, gefunden haben. Noch früher

*) Als III. Mitteil. gilt: B. **73**, 935 [1940].

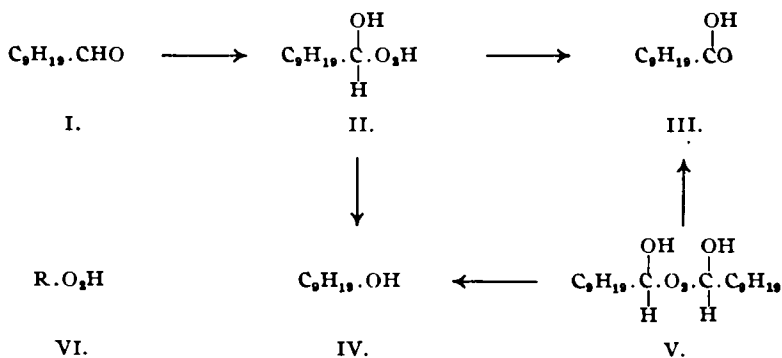
¹⁾ B. **73**, 795 [1940].

²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 528 [1939].

haben C. Sandonnini und G. Giacomello³⁾ die Bildung geringer Mengen Phenol aus Benzaldehyd mittels H_2O_2 unter verschiedenen Bedingungen vermerkt.

Es schien uns interessant zu untersuchen, ob die an einer Anzahl von Beispielen in der aromatischen Reihe von uns studierte Reaktion auch auf aliphatische Aldehyde ausgedehnt werden kann, wobei also unter Ersatz des Aldehydrestes gegen OH der nächstniedrige homologe Alkohol gebildet wird.

Bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen von ätherischer H_2O_2 -Lösung auf aliphatische Aldehyde entstehen, wie A. Rieche⁴⁾ gefunden hat, die α -Oxyalkyl-hydroperoxyde. Diese Verbindungen haben wir in einer Reihe von Fällen dargestellt, auf die zur beginnenden Zersetzung notwendige Temperatur (80—100°, im Luftbad gemessen) gebracht und nach Abklingen der Reaktion, die unter Gasentwicklung und lebhaftem Aufsieden eintritt, langsam auf 120° weitererhitzt. Unter den Reaktionsprodukten waltete mengenmäßig die dem Aldehyd entsprechende Fettsäure vor, deren Ausbeute meist weit über 50% lag. Durch Behandlung mit Bisulfitlösung wurde etwas Aldehyd zurückgewonnen, von dem wohl auch ein Teil durch Polymerisationsprozesse verloren ging. Schließlich hinterblieb eine im Vak. gut destillierbare ölige Verbindung, welche den gesuchten Alkohol vorstellen konnte. Diese Öle, welche in Ausbeuten von 3—9% vorlagen, wurden mittels 3.5-Dinitro-benzoylchlorids in Pyridin verestert und in allen Fällen die entsprechenden Alkohole dadurch einwandfrei nachgewiesen. Dieser Prozeß läßt sich am Beispiel des Caprialdehyds (I) in folgender Weise formulieren:



Es ist nun bemerkenswert, daß wir feststellen konnten, daß auch die sogenannten Di-oxy-alkylperoxyde (V) bei der thermischen Zersetzung neben viel Carbonsäure (III) eine kleine Menge des nächst niedrigen Alkohols (IV) ergeben.

Über den Bildungsmechanismus möchten wir keine Aussagen machen. Böeseken und Greup²⁾ fanden als Spaltprodukt eine etwa molare Menge

³⁾ Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend. [6] 19, 43 [1934] (C. 1934 II, 234).

⁴⁾ „Alkylperoxyde und Ozonide“, Verlag Steinkopff, Dresden 1931.

Ameisensäure. A. v. Wacek und A. v. Bézard⁵⁾ nahmen bei Versuchen an aromatischen Aldehyden als Zwischenprodukte Formylester an, wobei sie aber fanden, daß nicht bloß die neu eintretende Hydroxylgruppe verestert sein kann, sondern auch etwa schon vorhandene. Eine ähnliche Erklärung wäre bei unseren α -Oxy-alkylhydroperoxyden formal möglich, bei den Di-oxy-alkylperoxyden dagegen weniger glatt zu erwarten. Für die präparative Bearbeitung des Gebietes schien es uns ratsam, vor der Isolierung der Alkohole mit wäßrig-alkoholischer Lauge zu erhitzen, um etwa vorhandene Formylester zu verseifen.

Auch aus Alkylwasserstoffperoxyden vom Typ VI wurden, von E. J. Harris⁶⁾, Alkohole erhalten. Bei dieser Reaktion tritt jedoch keine Kettenverkürzung ein, wodurch sie von unseren Arbeiten ganz wesentlich verschieden ist.

Beschreibung der Versuche.

Reinigung der Aldehyde.

Die verwendeten Aldehyde stammten ebenso wie die zu Vergleichszwecken benötigten Alkohole aus dem Handel; es waren zumeist Präparate von Schuchardt-Görlitz, ein Teil von Schering-Berlin. Um die Aldehyde sicher alkoholfrei zu erhalten, wurden sie in die Bisulfitverbindungen übergeführt. Diese wurden scharf abgesaugt, auf Ton abgepreßt, getrocknet, pulverisiert und mehrere Male mit Äther gewaschen. Nach völligem Vertreiben des Äthers wurden die Bisulfitverbindungen durch Erwärmen mit 10-proz. Sodalösung zersetzt und die Aldehyde mit Wasserdampf übergetrieben, dann mit Äther extrahiert und bei 12 Torr destilliert.

Abbau von Oxy-dodecyl-hydroperoxyd.

6.37 g Dodecanal (Laurinaldehyd) wurden mit 78 ccm 2-proz. äther. H_2O_2 -Lösung (33% Überschuß) 15 Std. bei 20° stengelassen. Bei 25° Badtemperatur wurde der Äther im Vak. vertrieben und der Rückstand aus Petroläther umgelöst. Der Schmp. des α -Oxy-dodecyl-hydroperoxyds lag in Übereinstimmung mit den Angaben Rieches⁴⁾ bei 67°, nach Sintern ab 58°. Ausb. 5.2 g = 69.8%.

5.08 g α -Oxy-dodecyl-hydroperoxyd wurden im Luftbad unter Rückfluß auf 90° (Badtemperatur) gebracht. Nach dem Abklingen der lebhaften Zersetzungsreaktion wurde im Verlauf von 20 Min. die Temperatur auf 120° gesteigert, erkalten gelassen, eine Lösung von 3.3 g Natriumcarbonat in 200 ccm Wasser zugesetzt und mit Wasserdampf destilliert.

Die zurückgebliebene alkalische Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und nach dem Vertreiben des Äthers die Laurinsäure bei 1 Torr und 110—125° (Luftbad) übergetrieben. 2.59 g, Schmp. 44°.

Das Wasserdampfdestillat, welches den zurückgewonnenen Aldehyd neben dem gebildeten Undecanol-(1) enthielt, wurde mit NaCl gesättigt

⁵⁾ B. 74, 845 [1941].

⁶⁾ Proceed. Roy. Soc. [London] Ser. A, 173, 126 [1940] (C. 1940 II, 1001).

und mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde eingedampft, mit 15 ccm kalt gesättigter NaHSO_3 -Lösung durchgeschüttelt, die Bisulfitlösung gründlich ausgeäthert und der Äther vertrieben. Der Rückstand wurde nochmals mit Bisulfit behandelt, ausgeäthert und der Ätherrückstand mit 5 ccm Methanol und 5 ccm 20-proz. wäßriger Kalilauge 2 Stdn. gekocht. Dann wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Äther mit Wasser gewaschen. Der Äther wurde getrocknet, eingedampft und der Rückstand bei 11 Torr im Röhrchen fraktioniert. Das Undecanol-(1) wurde nach einem Vorlauf bis 120° bei 120 — 140° (Luftbad) aufgefangen (0.37 g). Dieses farblose Öl wurde zur Kennzeichnung und Reinigung in Pyridin mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid verestert. Das 3.5-Dinitro-benzoyl-undecanol-(1) wurde bei 0.005 Torr und 160 — 180° (Luftbad) übergetrieben (0.47 g) und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 55° . Im Gemisch mit dem 3.5-Dinitro-benzoat des käuflichen Undecanols-(1), das den gleichen Schmelzpunkt aufwies, trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

4.464 mg Sbst. (aus Laurinaldehyd): 9.650 mg CO_2 , 2.860 mg H_2O .
 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 58.98, H 7.16. Gef. C 58.96, H 7.17.

Die zur Reinigung des Alkohols verwendete Bisulfitlösung wurde mit Sodalösung versetzt und destilliert. Das Destillat ergab beim Ausäthern 0.02 g zurückgewonnenen Aldehyd.

Weitere Beispiele des Abbaues von Oxy-alkyl-hydroperoxyden.

7.55 g Undecanal wurden wie oben mit äther. H_2O_2 -Lösung behandelt. Schmelzpunkt des α -Oxy-undecyl-hydroperoxyds nach Umlösen aus Äther-Petroläther: 62° nach Sintern bei 58° ⁴⁾. Ausb. 6.9 g.

Zur Zersetzung wurden 6.0 g verwendet. Auch die Aufarbeitung wurde wie oben ausgeführt. Erhalten wurden 3.57 g Undecansäure-(1), Schmp. 28° , 0.05 g Aldehyd (zurückgewonnen) und 0.15 g Decanol-(1), das ein bei 52° schmelzendes 3.5-Dinitro-benzoat ergab. (Ausbeute nach Destillation im Hochvakuum: 0.09 g.) Im Gemisch mit 3.5-Dinitro-benzoyl-decanol-(1) (aus einem Handelspräparat) trat keine Schmelzpunktserniedrigung auf. Dagegen gibt diese Verbindung mit dem ähnlich schmelzenden 3.5-Dinitro-benzoyl-undecanol-(1) deutliche Erniedrigung des Schmelzpunktes.

5.102 mg Sbst.: 10.870 mg CO_2 , 3.110 mg H_2O . — 3.219 mg Sbst.: 0.235 ccm N_2 (25° , 754 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 57.92, H 6.87, N 7.95. Gef. C 58.11, H 6.82, N 8.19.

5.73 g Decanal (Caprinaldehyd, I) wurden wie oben in das α -Oxy-decyl-hydro-peroxyd (II) umgewandelt. Schmp. 61° ⁴⁾. Ausb. 6.03 g.

Bei der wie oben durchgeführten Zersetzung ergaben 5.6 g des Peroxyds 2.47 g Caprinsäure (III, Schmp. 30°), 0.03 g zurückgewonnenen Aldehyd und 0.29 g Nonanol-(1), IV, welches bei 12 Torr zwischen 90° und 100° (Luftbad) übergetrieben wurde.

Das 3.5-Dinitro-benzoat des Nonanols-(1) (0.4 g) schmolz bei 52° , gab keine Erniedrigung mit dem 3.5-Dinitro-benzoat des käuflichen Nonanols-(1), aber deutliche Schmelzpunktserniedrigung mit 3.5-Dinitro-benzoyl-decanol-(1).

4.759 mg Sbst.: 9.945 mg CO₂, 2.800 mg H₂O. — 3.171 mg Sbst.: 0.228 ccm N₂ (22°, 761 mm).

C₁₆H₂₂O₆N₂. Ber. C 56.77, H 6.56, N 8.28.
Gef. C 56.99, H 6.58, N 8.25.

5.64 g α-Oxy-nonyl-hydroperoxyd wurden wie oben zersetzt. Bei der Aufarbeitung wurden erhalten: 3.14 g Nonansäure-(1) (Pelargon-säure) und 0.04 g zurückgewonnenener Aldehyd, ferner 0.27 g Octanol-(1), das bei 10 Torr und 90—100° (Luftbad) übergang.

Die Pelargonsäure wurde als Anilid charakterisiert, das bei 57° schmolz. Zur Kennzeichnung und Reindarstellung des Octanols-(1) wurde wieder das 3.5-Dinitro-benzoat dargestellt (0.32 g), dessen Schmp. bei 58° lag. Im Gemisch mit dem Derivat des käuflichen Octanols-(1) (Schmp. 60°) trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein, dagegen zeigte das Gemisch mit Hexanol-(1)-3.5-dinitro-benzoat deutliche Erniedrigung des Schmelzpunkts.

5.513 mg Sbst.: 11.290 mg CO₂, 3.070 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O₆N₂. Ber. C 55.53, H 6.22. Gef. C 55.85, H 6.23.

9.48 g Heptanal (Önanthol) wurden mit 183 ccm 2-proz. äther. H₂O₂-Lösung in das α-Oxy-heptyl-hydroperoxyd⁴⁾ übergeführt, auf dessen Reindarstellung wir verzichteten. Vielmehr wurde der Abdampfdruckstand direkt wie oben zersetzt und aufgearbeitet. Dabei konnten wir Önanth-säure isolieren, die mit Wasserdampf destilliert wurde (6.69 g). Zur Kennzeichnung diente das bei 65° schmelzende Anilid. Neben 0.09 g zurückgewonnenem Aldehyd traten 0.25 g Hexanol-(1) auf, aus welchem 0.32 g reines, bei 0.005 Torr und 130—150° (Luftbad) destilliertes 3.5-Dinitrobenzoat erhalten wurden. Schmp. 58°, keine Schmelzpunktserniedrigung mit 3.5-Dinitro-benzoyl-hexanol-(1).

4.912 mg Sbst.: 9.460 mg CO₂, 2.380 mg H₂O. — 3.254 mg Sbst.: 0.273 ccm N₂ (23°, 761 mm).

C₁₅H₁₄O₆N₂. Ber. C 52.68, H 5.45, N 9.46. Gef. C 52.52, H 5.42, N 9.30

Zersetzung von Di-oxyalkylperoxyden.

17 g Undecanal wurden in wenig Eisessig gelöst und mit 5.7 g Perhydrolyd versetzt. Dann wurde abgekühlt, 5 Stdn. im Eisschrank stehen gelassen, abgesaugt, getrocknet und 2-mal aus viel Äther umgelöst. Schmp. des Di-oxy-undecylperoxyds: 83°⁴⁾. Ausb. 10.4 g.

7.5 g dieser Verbindung wurden in der gewohnten Weise zersetzt und aufgearbeitet. Erhalten wurden 3.32 g Undecansäure-(1) (Schmp. 28°) und 0.32 g zurückgewonnenener Aldehyd. Der Alkohol, Decanol-(1), wog nach der Vakuumdestillation 0.2 g, woraus 0.17 g 3.5-Dinitro-benzoat gewonnen werden konnten. Schmp. 52°. Mischprobe.

In analoger Weise wurde das Di-oxy-decylperoxyd (V) dargestellt und davon 3.8 g zersetzt. Die Decansäure-(1) (III) lag in einer Menge von 1.67 g vor, daneben wurden 0.12 g Aldehyd zurückgewonnen. An Nonanol-(1) (IV) traten 0.14 g auf, die zu 0.11 g 3.5-Dinitro-benzoat umgesetzt werden konnten. Schmp. 51°. Mischprobe.