

Studien über α -Brom- und Oxyaldehyde

Von

Rudolf Dworzak und Paula Pfifferling

(Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien)¹

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1927)

Als bei Versuchen über eine weitergehende Bromierung von Acetaldehyd, welche der eine von uns² in letzter Zeit angestellt hatte und die zur Darstellung des Dibromacetaldehydacetals führten, sich die Vorteile der Acetalisierung des rohen Bromierungsgemisches nach Freundler und Ledru³ zum Zwecke der Aufarbeitung in Form der Acetale erwiesen hatten, schien uns die Gelegenheit gegeben, auch erneut an das Studium der Bromierung höherer aliphatischer Aldehyde heranzutreten, zumal seit den grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiet⁴ sich nur vereinzelt diesbezügliche Literaturangaben finden⁵ und die hiebei zu erwartenden, stets in α -Stellung bromierten Aldehyde, beziehungsweise Acetale für verschiedene Umsetzungen von Interesse sind.⁶

A. Franke hatte gezeigt, daß man durch Bromierung von Paraldehyden bei tiefen Temperaturen bromierte Paraldehyde erhält, aus denen er dann durch Erhitzen und Destillation auch den monomeren Bromaldehyd darstellen konnte. Beim Isobutyraldehyd verlaufen die erwähnten Reaktionen sehr glatt und der trimere Bromisobutyraldehyd wurde in guter Ausbeute und schönen Kristallen erhalten; auch die Depolymerisation gelang gut. Die Versuche auf analoge Weise aus Parapropionaldehyd den Parabrompropionaldehyd darzustellen, lieferten ein viel ungünstigeres Ergebnis. Es gelang nur in sehr geringer Menge den Parabromaldehyd darzustellen.

Aus dem eben erwähnten Grunde wählten wir zunächst den Propionaldehyd zum Gegenstand unserer Untersuchung.

¹ Dem Vorstand des Analytischen Universitätslaboratoriums Herrn Professor Dr. A. Franke gestatten wir uns an dieser Stelle den aufrichtigsten Dank auszusprechen für das dauernde Interesse, mit dem er unsere Arbeit unterstützte.

² R. Dworzak, Monatshefte für Chemie, 26, 253.

³ C. r., 140, 795 und Bull. (4) 1, 73.

⁴ A. Franke, Monatshefte für Chemie, 21, 205 und 210; A., 351, 421.

⁵ Z. B. Nef, A., 335, 264; E. Späth, Monatshefte für Chemie, 41, 321.

⁶ Vgl. E. Späth, Monatshefte für Chemie, 41, 321; ferner als Ausgangsmaterialien für die im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit beschriebene Darstellung der entsprechenden α -Oxyaldehyde, deren eingehendes Studium noch aussteht.

I. Bromierung des Parapropionaldehyds.

Den für unsere Versuche verwendeten Propionaldehyd stellten wir durch katalytische Dehydrierung von Propylalkohol am Messingkatalysator bei zirka 530° her.¹ Die Ausbeuten an im Kohlensäurestrom destilliertem Aldehyd (Kp. = 49°) betragen stets ungefähr 60% der Theorie; daneben wurde noch unveränderter Alkohol rückgewonnen.

Die Polymerisierung des Aldehyds bewirkten wir nach Franke und Wozelka² durch Einleiten einiger Blasen Salzsäuregas unter Kühlung durch Kältemischung. Nach Eintritt der Erwärmung und Trübung blieb das Produkt längere Zeit in der Kälte stehen, wurde dann bei 50 mm (Kp.₅₀ = 86 bis 87°) destilliert; Ausbeute zwischen 65 und 85% schwankend.

Die Bromierung des Parapropionaldehyds wurde im wesentlichen so vorgenommen, wie es Freundler und Ledru³ für den Paracetaldehyd angeben, d. h.:

In einem größeren, starkwandigen Glasgefäß, durch dessen Stopfen ein möglichst dichtschießender Rührer, ein Thermometer und ein Tropftrichter in das Reaktionsgefäß tauchen und das im Stopfen noch ein Chlorcalciumrohr trägt, wird der reine, trockene Parapropionaldehyd auf - 10° abgekühlt. Hierauf läßt man langsam unter Rühren das Brom durch den Tropftrichter zutropfen und regelt das Tempo so, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nie über - 5° ansteigt.

a) Einwirkung von zwei Atomen Brom auf ein Mol Aldehyd.⁴

Zunächst untersuchten wir in der oben beschriebenen Weise die Einwirkung von 2 Atomen Brom auf ein Mol Aldehyd. Anfangs ist die Reaktion ziemlich heftig, sie wird später weniger energisch; wenn alles Brom hinzugefügt ist, wird noch ungefähr 1 Stunde unter Kühlung fortgerührt, wobei Entfärbung⁵ eintritt. Dann werden unter guter Kühlung für jedes Mol Aldehyd 200 cm³ absoluten Alkohols zugesetzt; unter Selbsterwärmung auf 40 bis 60° tritt hiebei die Acetalisierung ein. Das Reaktionsprodukt bleibt noch über Nacht in der Kälte stehen und wird dann in 2 bis 4 l Wasser ausgegossen; es scheidet sich ein schweres Öl ab, das nach Dekantation des Wassers mit Äther aufgenommen wird; die Ätherlösung wird anhaltend mit kalter Sodalösung gewaschen, bis sie höchstens noch ganz schwach gefärbt erscheint.⁶ Nach Waschen mit Wasser wird die Ätherlösung mit Chlorcalcium ge-

¹ Nach der im hiesigen Institute vielfach gut bewährten Methode; vgl. Franke und Gröger, Monatshefte für Chemie, 43, 55.

² Monatshefte für Chemie, 33, 349.

³ L. c.

⁴ Obwohl als Ausgangsmaterial Paraldehyd angewendet wird, sind die stöchiometrischen Angaben der Übersichtlichkeit halber hier wie im folgenden auf das einfache Aldehydmolekül bezogen.

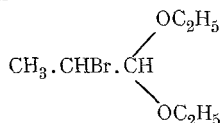
⁵ Bei manchen Versuchen trat nicht völlige Entfärbung ein, doch war das Reaktionsprodukt stets am Ende ziemlich hell gefärbt; diese Unterschiede scheinen übrigens belanglos zu sein.

⁶ Oft nimmt die Farbe beim jedesmaligen Waschen mit der Sodalösung ab, um sich nach kurzem Stehen wieder zu vertiefen; jedenfalls ist es empfehlenswert, das Waschen mit Sodalösung nicht zu früh abzubrechen, da sonst die endgültigen Destillationsprodukte geringe Beimengungen enthalten, welche die nach den Destillationen farblos erhaltenen Körper nach kurzem Stehen wieder verfärben und auch

trocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand (goldgelbes Öl) im Vakuum fraktioniert. Neben einem geringen, gewöhnlich gelb gefärbten Vorlauf (wahrscheinlich freier Bromaldehyd) erhält man durch drei- bis viermaliges sorgfältiges Destillieren¹ schließlich nur zwei größere Fraktionen; die Hauptfraktion vom $Kp_9 = 68$ bis 72° (Siedepunkt des Monobromacetal: $Kp_9 = 69^\circ$) und daneben etwas Dibromacetal vom $Kp_9 = 91^\circ$. Außerdem verbleibt stets ein beträchtlicher, bis 105° (9 mm) nicht übergehender Rückstand, gewöhnlich dunkel gefärbt, ätherlöslich. Seine Destillation gelingt im normalen Vakuum kaum mehr ohne erhebliche Zersetzung; seine Aufarbeitung durch Destillation im Hochvakuum samt den zugehörigen Analysen wird daher später² beschrieben werden.

Bei wiederholten Versuchen, die, ausgehend von 60 bis 200 g Paraldehyd in der oben geschilderten Weise durchgeführt wurden, betrug die Ausbeute an reinem Monobromacetal im Durchschnitt stets ungefähr 30% der Theorie; daneben waren unvermeidlich ungefähr 15% Dibromacetal vorhanden; es scheint also die Bromierung teilweise schon weiterzugreifen, bevor alle Moleküle einfach bromiert sind.

Das Monobromacetal



ist eine wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit ($Kp_9 = 69^\circ$ ³) und wenn es ganz frei von Zersetzungsprodukten und Bromaldehyd ist, von scharfem, aber nicht unangenehmem Geruch; andernfalls riecht es äußerst stechend. Bei Aufbewahrung in verschlossenen Gefäßen ist ganz reines Bromacetal auch lange Zeit ohne Verfärbung haltbar.

Die Brombestimmung ergab:

I. Nach Liebig:	0.3794 g Substanz	0.3508 g AgBr,	39.340/0 Br
II. » Carius:	0.2057 g »	0.1895 g »	39.20 » ⁴
	ber. für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$		37.9 »

b) Einwirkung von 4 Atomen Brom auf 1 Mol Aldehyd.

Die Einwirkung von 4 Atomen Brom auf 1 Mol Aldehyd nimmt äußerlich denselben Verlauf, doch ist völlige Entfärbung des Bromierungsgemisches nicht zu erreichen; erhalten wird hauptsächlich Dibromacetal, daneben auch Monobromacetal und hochsiedende Körper.

durch öftere Destillation sich nicht beseitigen lassen. Andernfalls ist aber das reine Bromacetal vor Staub geschützt sehr lange farblos zu erhalten.

¹ Die Trennung der Gemische erfolgt nur allmählich und oft unter namhafter Änderung der Siedepunkte der einzelnen Fraktionen, so daß man bei der ersten Destillation nicht innerhalb zu enger Grenzen auffangen darf, dann aber zweckmäßig jede Fraktion für sich erneut destilliert.

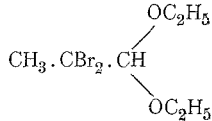
² Siehe Absatz I, c.

³ Störmer, A., 312, 271: $Kp_{16-17} = 74$ bis 75° .

⁴ Es war auch durch wiederholte Reinigung nicht möglich, ein Produkt zu erhalten, dessen Halogenwert besser mit der Theorie übereinstimmt; dies scheint

58 g Parapropionaldehyd + 320 g Brom ergaben 20 g reines Monobromacetal vom $Kp_9 = 69^\circ$ und 87 g Dibromacetal vom $Kp_9 = 91^\circ$, daneben noch hochsiedende Körper.

Das Dibromacetal



stellt eine schwere, im frisch destillierten Zustand farblose Flüssigkeit von annähernd demselben Geruch wie das Monobromacetal dar. $Kp_9 = 91^\circ$. Die Halogenbestimmung nach Liebig ergab:

0·2772 g Substanz 0·3630 g AgBr, 55·70% Br;
ber. für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$ 55·13 %

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Benzol ($25 \text{ cm}^3 = 21·90 \text{ g}$) ergab:

0·8639 g Substanz 0·705° Depression, $M = 285·7$
2·1418 g » 1·635° » $M = 305$
ber. für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$ $M = 290·0$

c) Untersuchung der bei der Bromierung entstehenden hochsiedenden Produkte

Die bis ungefähr 105° im gewöhnlichen Vakuum nicht übergegangenen Körper, welche ein schweres und dickliches, braun gefärbtes Öl darstellten, wurden aus mehreren Versuchen vereinigt, in Äther gelöst und, nachdem die Ätherlösung durch Waschen mit Sodalösung und hierauf mit Wasser gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet war, das Lösungsmittel abgedampft. Beim Erhitzen im Vakuum von 9 mm gingen bis 110° nur unerhebliche Mengen über. Der Rest wurde unter weiter vermindertem Druck destilliert und bei einem Vakuum von 2 bis 3 mm ging bei ungefähr 130° ein dickes, schweres, hellgelb gefärbtes Öl mit ziemlicher Konstanz des Siedepunktes über. Seine Menge war nicht gering und aus mehreren Bromierungen erhielten wir über 100 g, aus denen sich die vorerwähnte Fraktion durch zwei- bis dreimalige Destillation bei 3 mm sehr rein darstellen ließ. Daneben sind geringe Mengen noch höher siedender Produkte vorhanden, deren Aufarbeitung unterbleiben mußte.

Die Substanz vom $Kp_{2-3} = 130^\circ$, die sich ebenfalls als beständig erwies und sogar längere Zeit ohne Verfärbung aufbewahrt werden konnte, wurde der vollständigen Elementaranalyse unterworfen.

Halogenbestimmung nach Liebig:

0·1869 g Substanz 0·2743 g AgBr, 62·46% Br.

immerhin erklärlich, wenn man bedenkt, daß dem Siedepunkt nach sowohl unterhalb (Bromaldehyd!) als auch oberhalb (Dibromacetal!) des Monobromacetals Körper mit wesentlich größerem Bromgehalt liegen.

Halogenbestimmung nach Carius:

0·2037 g Substanz 0·2983 g AgBr, 62·32% Br.

Verbrennung:

0·2332 g Substanz 0·2181 g CO₂, 25·5 % C

0·2332 g » 0·0829 g H₂O, 3·98 H.

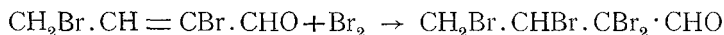
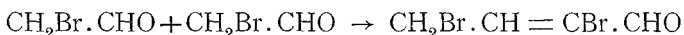
Molekulargewicht nach der Gefrierpunktmethode in Benzol
(25 cm³ = 21·90 g):

0·3537 g Substanz 0·210° Depression, M = 392·7.

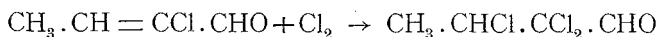
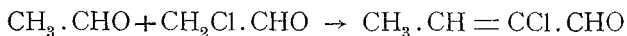
0·6801 g » 0·403 » M = 393·5.

Zur Aufklärung der Konstitution dieser Substanz, die ihrem ganzen Verhalten nach ein einheitlicher Körper zu sein scheint, auf experimentellem Wege wurde zunächst kein Versuch unternommen, da hierbei beträchtliche Schwierigkeiten zu erwarten sind. Die nachstehend gegebenen Überlegungen dürften sie jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit festlegen.

Bei der Bromierung des Acetaldehyds nach Freundler und Ledru findet man stets in geringer Menge, wenn die Temperatur während der Bromierung zu hoch steigt in größerer und beim Bromieren ohne Kühlung bis zu 80% einer Substanz vom $Kp_{13} = 147^\circ$ ($Kp_8 = 140^\circ$), die in reinem Zustand beim Abkühlen leicht zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Sie wurde von den Genannten als Tetrabrombutyraldehyd erkannt, welcher dadurch entsteht, daß sich 2 Moleküle des gebromten Aldehyds zu einem Dibromcrotonaldehyd kondensieren; durch Addition von Brom an die Doppelbindung in demselben entsteht daraus Tetrabrombutyraldehyd nach folgenden Gleichungen:



Beim Studium der Chlorierung des Acetaldehyds fand man bekanntlich ein ähnliches Produkt,¹ das jedoch in diesem Falle durch Kondensation (Crotonisation) eines chlorierten mit einem noch unchlorierten Acetaldehydmolekül entsteht und demgemäß zu einem Trichlorbutyraldehyd (Butyrchloral) führt nach den Gleichungen:

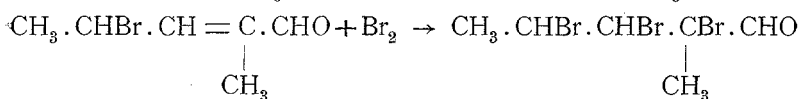
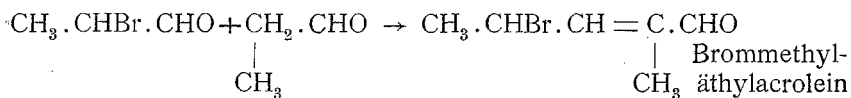


Der merkwürdige Unterschied im Verhalten bei der Chlorierung und Bromierung ist trotz der diesbezüglich von Freundler unternommenen Versuche eigentlich nicht geklärt.

Es war nun naheliegend auf Grund einer den obigen analogen Reaktion die Konstitution des vorliegenden Körpers zu deuten

¹ Krämer und Pinner, B., 3. 383; B., 8, 1561; Freundler, C. r., 14 684; Bl. (4) 1, 68, 201, 203.

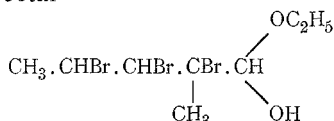
Beim Propionaldehyd kommt nur die Kondensation zwischen einem bromierten und einem unbromierten Aldehydmolekül in Frage, da nur das gar nicht bromierte Molekül die für den einen Bestandteil der obigen Reaktion erforderlichen 2 H-Atome am α-C-Atom noch trägt.



Die früher angeführten Analysenzahlen entsprechen absolut nicht der letztgenannten Formel, liefern aber eine überraschend gute Übereinstimmung, wenn man annimmt, daß der erwähnte Körper in Form seines Halbacetals vorliegt.

	C	H	Br	M
Gefunden	25·5	3·98	{ 62·46 } { 62·32 }	{ 392·7 } { 393·5 }
Ber. für C ₈ H ₁₃ O ₂ Br ₃	25·15	3·93	62·5	383·1

Die Annahme, daß dieser Körper, den man als eine Tribromdimethyltetrose bezeichnen kann, unter den gegebenen Bedingungen leicht in sein Halbacetal



übergehen müßte, erscheint nach den Literaturangaben über Entstehung und Eigenschaften der Halbacetale polyhalogenerter Aldehyde keineswegs willkürlich.¹ Nach dem Vorstehenden dürfte man der Substanz wohl mit einigem Recht die angeführte Formel zuerkennen, solange ihre Konstitution nicht experimentell einwandfrei sichergestellt ist.

Um unsere Erfahrungen auf ein anderes, möglichst verschiedenes Glied der homologen Reihe der aliphatischen Aldehyde auszudehnen, wählten wir zu weiteren Studien die Bromierung des Önanthols.

II. Bromierung des Paraönanthols.

Das Önanthol wurde durch Destillation von Rizinusöl im Vakuum erhalten. Kp.₂₄ = 58°. Aus 1 kg Rizinusöl wurden ungefähr 145 g Önanthol gewonnen. Zur

¹ Insbesondere Freundler, Bl., (4) 1, 201, über das Halbacetal des Butyrylchlorals.

Polymerisation wurden nach Franke und Wozelka¹ einige Blasen Salzsäuregas in das gut gekühlte Önanthol eingeleitet. Der Paraldehyd erstarrte sofort zu einer schwach gefärbten Krystallmasse; dieselbe wurde in ungefähr der gleichen Menge Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destilliert. $Kp_{12} = 201^\circ$. Ausbeute 60 bis 90%.

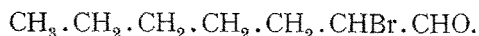
Die Bromierung erfolgte durch Einwirkung von 2 Atomen Brom auf 1 Mol Aldehyd in der beim Propionaldehyd beschriebenen Weise. Zu dem auf -6° gekühlten Paraönanthol wurde langsam unter beständigem Rühren die entsprechende Menge Brom zuge tropft und nach Beendigung mit absolutem Alkohol acetalisiert.

90 g Paraönanthol wurden mit 126 g Brom behandelt. Von dem Reaktionsprodukt der Bromierung waren vor der Acetalisierung 60 g entnommen worden in der Hoffnung, vielleicht das bromierte Paraönanthol zur Krystallisation bringen zu können.² Da die diesbezüglichen Versuche zu keinem befriedigenden Resultat führten, wurde der Rest mit absolutem Alkohol acetalisiert, mehrere Stunden im Eisschrank stehen gelassen, in 2 l Wasser ausgegossen, letzteres dekantiert, das Öl mit Äther aufgenommen, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde zunächst im gewöhnlichen Vakuum bis 100° erhitzt und hierauf im Hochvakuum destilliert.³ Durch mehrmalige Destillation wurden schliesslich erhalten:

25 g einer Substanz vom $Kp.$ 61 bis 62° bei 2 mm,
55 g » » » » 91 » 92 » 1 mm.

Beide Substanzen gingen fast restlos bei den angegebenen Temperaturen farblos über; die höhere Fraktion blieb farblos, die niedrigere farbte sich allmählich dunkel. Die Summe der beiden reinen Produkte stellt eine Ausbeute von ungefähr 60% der Theorie dar; dieselbe ist als relativ gut zu bezeichnen und insbesondere sogar besser als die bei der Bromierung niederer Aldehyde erzielten Ausbeuten.

Durch die Halogenbestimmung erwies sich die Fraktion vom $Kp_{12} = 62^\circ$ als das freie α -Bromönanthol



Wegen der leichteren Zersetzlichkeit desselben zeigt der Bromwert keine besonders gute Übereinstimmung mit dem errechneten, doch schließt die Analyse zusammen mit den Eigenschaften des Körpers (niedrigerer Siedepunkt, leichtere Zersetzlichkeit, vgl. übrigens auch die gegen Ende dieser Arbeit erwähnte Umwandlung dieses Körpers in das α -Oxyönanthol) wohl jeden Zweifel aus.

Halogenbestimmung nach Liebig:

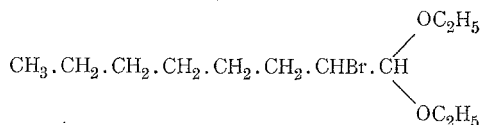
0·3912 g Substanz.....0·3700 g AgBr, 40·25% Br,
ber. f. $C_7H_{13}OBr$ 41·45

¹ Monatshefte für Chemie, 33, 349.

² Analog wie beim Parabromisobutyraldehyd; A. Franke, Monatshefte für Chemie, 21, 205 ff.

³ Bei einem Versuch der Aufarbeitung der Bromierungsprodukte durch Destillation im gewöhnlichen Vakuum war namhafte Zersetzung eingetreten.

Die höhere Fraktion ($Kp_1 = 92^\circ$), die auch vollkommen unzersetzt haltbar ist, erwies sich als das Acetal des α -Bromönanths:



und lieferte einen gut mit dem berechneten übereinstimmenden Bromwert.

Halogenbestimmung nach Liebig:

0·2028 g Substanz.....	0·1420 g AgBr,	29·8 % Br,
ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Br}$		29·96 »

Aus den Versuchen ergibt sich demnach, daß die Bromierung des Önanthols nicht nur ebenso glatt verläuft, wie die niederer Aldehyde, sondern vielleicht noch eindeutiger, da — wie man aus der besseren Ausbeute und der geringeren Menge undestillierbarer Rückstände schließen kann — die bei den niederen Aldehyden leicht stattfindenden Kondensationsreaktionen in den Hintergrund treten. Wenn man die Aufarbeitung im Hochvakuum vornimmt, ergeben auch die höheren Siedepunkte der entstandenen Substanzen keine Schwierigkeiten.

Im Vorstehenden wurde die Anwendbarkeit der Methode der Bromierung von Paraldehyd bei tiefen Temperaturen¹ und der Aufarbeitung der erhaltenen Produkte nach der Acetalisierung durch absoluten Alkohol² auf aliphatische Aldehyde im allgemeinen gezeigt und wir konnten in den beiden von uns gewählten Fällen zu den entsprechenden α -Bromacetalen gelangen sowie auch die Natur der Nebenprodukte im wesentlichen aufklären.

Durch die Möglichkeit ihrer mannigfachen Umsetzungen versprechen die erwähnten α -Bromprodukte der Aldehyde eine gewisse Bedeutung; eine der theoretisch einfachsten Umsetzungen, nämlich die Verseifung zu den entsprechenden α -Oxyaldehyden, haben wir im zweiten Teil unserer Arbeit durchgeführt.

Wenn man von den der Zuckergruppe angehörenden Verbindungen absieht und zunächst nur Oxyaldehyde in Betracht zieht, die im Molekül nur je eine Oxy- und Oxo-Gruppe enthalten, so findet man als die am besten und mit der größten Zahl von Gliedern bekannte Gruppe die der β -Oxyaldehyde (Hydracrylaldehyd und die Aldole), wohl wegen der relativ leichteren Zugänglichkeit der Aldole aus einfachen Aldehyden. Erst in neuerer Zeit hat Helferich³ eine Anzahl von γ - und δ -Oxyaldehyden und solche

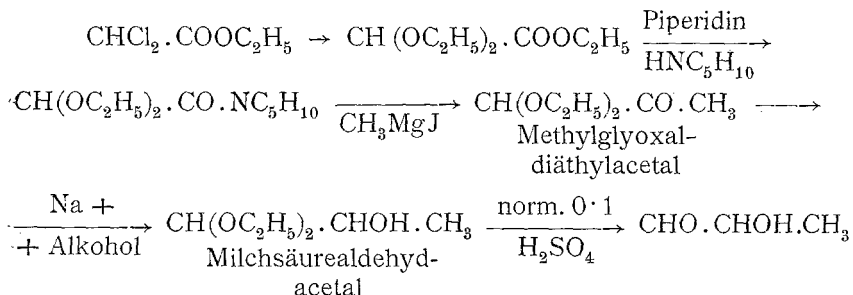
¹ A. Franke, Monatshefte für Chemie, 21, 205.

² Freundler und Ledru loc. cit: zur Darstellung des Bromacetaldehyd-acetals.

³ B., 52, 1123, 1800; 54, 930, 2640; 55, 702; 56, 2088; 57, 1911; 53, 1246.

mit noch weiterer Distanz der beiden charakteristischen Gruppen auf allgemeingültige Art durch Ozonidspaltung hergestellt und eingehenden Untersuchungen unterzogen. Von Interesse — namentlich im Hinblick darauf, daß sie die meist charakteristische Gruppe des Zuckermoleküls (die der Oxygruppe benachbarte Oxogruppe) in isolierter Form darstellen — sind jedoch auch die α -Oxyaldehyde. Die Zahl der bekannten Vertreter ist bisher gering;¹ auch stößt ihre Darstellung auf gewisse experimentelle Schwierigkeiten. Am längsten bekannt und auch nach einigen Methoden zugänglich ist der Glykolaldehyd.² Im Jahre 1900 konnte A. Franke³ den α -Oxyisobutyraldehyd aus dem analogen Bromaldehyd darstellen und zum Studium interessanter Umsetzungen heranziehen,⁴ wenn auch seine Isolierung sich nicht als leicht erwies.

Bezüglich des Milchsäurealdehyds dagegen war Nef⁵ noch 1907 zu dem Schluß gekommen, daß derselbe nicht existenzfähig sei, da alle seine Darstellungsversuche mißglückt waren. Im folgenden Jahre versuchte nun A. Wohl ebenfalls zunächst den theoretisch klarsten Weg der Darstellung durch Umsetzung mit wässriger Lauge aus dem α -Bromacetal,⁶ dann mit anderen Agentien unter verschiedenen Versuchsbedingungen; die Darstellung gelang nicht. Wohl arbeitete schließlich die durch nachstehende Formeln gegebene Darstellungsweise aus, die ihn — wenn auch auf etwas umständlicherem Wege — zum Ziele führte.⁷



Wohl konnte den Milchsäurealdehyd darstellen, seine wichtigsten Eigenschaften festlegen und ihn durch einige Derivate charakterisieren. Immerhin scheint diese Darstellungsmethode so langwierig, daß sie praktisch wenig in Betracht kommen dürfte

¹ Glykolaldehyd, Milchsäurealdehyd, α -Oxyisobutyraldehyd.

² Fenton Soc., 62, 775; 71, 375; 75, 575; 87, 817; Fischer und Leuchs, B., 35, 3790; Nef, A., 357, 290.

³ Monatshefte für Chemie, 21, 205 u. 210.

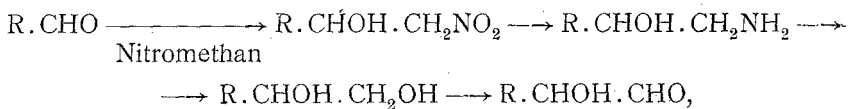
⁴ » » » 21, 1127.

⁵ A., 335, 247.

⁶ Vgl. oben α -Oxyisobutyraldehyd.

⁷ B., 41, 3599 ff.

und tatsächlich sind auch in der späteren Literatur Angaben über den Milchsäurealdehyd höchst spärlich. 1912 unternahmen W. L. Evans und E. J. Witzemann¹ negative Versuche zu seiner Darstellung durch Oxydation von Propylenglykol. Bezüglich einer Andeutung Abderhaldens,² daß er mit der Überführung von optisch aktivem Propylenglykol in aktiven Milchsäurealdehyd beschäftigt sei, konnten wir keine Angaben über den endgültigen Erfolg finden. 1922 erläuterte Pictet³ einen theoretisch möglichen Weg zur Synthese von Oxyaldehyden,



brach aber die Durchführungsversuche als aussichtslos ab.

Nach Ausarbeitung des im ersten Teile unserer Arbeit mitgeteilten Weges zu den α -Bromacetalen der Aldehyde versuchten wir nun in Anlehnung an die A. Franke geglückte Darstellung des α -Oxyisobutyraldehydes aus dem Bromisobutyraldehyd,⁴ einen allgemein gültigen Weg zu ihrer Weiterverarbeitung in die entsprechenden Oxyaldehyde zu finden. Wie im folgenden gezeigt wird, konnten wir den Austausch des Broms gegen Hydroxyl sowie gleichzeitige Verseifung der Acetalgruppe durch einfaches Kochen des Bromacetals mit Wasser und nachherige Neutralisation mit verdünnter Natronlauge glatt erreichen und gelang es uns schließlich auch, die nicht unerheblichen Schwierigkeiten, die sich der Isolierung des Milchsäurealdehyds entgegenstellten, soweit zu überwinden, daß uns seine sowie die Darstellung des α -Oxyönanthols (in ihren dimeren Formen) gelang und wir die Körper zur Analyse bringen konnten. Beim Önantholderivat sind die Ausbeuten gute, beim Milchsäurealdehyd bedürfen sie entschieden noch der Verbesserung, die sich aber auf dem hiemit betretenen Wege noch erreichen lassen dürfte.

III. Darstellung des Milchsäurealdehyds aus α -Brompropionacetal.

Wie oben erwähnt, erzielte Wohl bei allen Versuchen im α -Brompropionacetal das Brom gegen Hydroxyl auszutauschen, ein anderes als das erwartete Ergebnis. »Teils trat vollständige Verharzung ein, teils wurde Bromwasserstoff abgespalten und Acroleinacetal gebildet oder das entstandene Umsetzungsprodukt wurde gleichzeitig — wie bei der Behandlung des Bromdimethylacetals mit Bleihydroxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd — zu

¹ Journ. Am. Chem. Soc., 34, 1086.

² B., 48, 1853.

³ H., 4, 924.

⁴ L. c.

Acrylsäure oxydiert.« Darum war schließlich die Darstellung auf dem früher erwähnten Umweg ausgearbeitet worden.

Da nach den Erfahrungen Wohls ein Kochen des Bromacetals mit Natronlauge usw. nicht zum Ziele führen konnte, versuchten wir die Umsetzung durch bloßes Kochen mit Wasser zu bewirken.

Nach verschiedenen Vorversuchen, welche ergeben hatten, daß die Isolierung von Milchsäurealdehyd durch Ausäthern aus einer verdünnten wässerigen Lösung ebensowenig gelingt, wie dies beim Glykolaldehyd der Fall ist¹ und auch ein Einengen der wässerigen Lösungen im Vakuum zu große Verluste zur Folge hat, gelangten wir schließlich folgendermaßen zum Ziel:

Gegen 100 g Bromacetal wurden mit nur dem doppelten Gewicht Wasser kurz aufgeköcht² und dann mit 0.1 norm. Lauge titriert. Wenn die immer nur in ganz kleinen Portionen (höchstens $1/2 \text{ cm}^3$) zugesetzte Lauge beim Schütteln nach wenigen Minuten nicht mehr verbraucht wird (zirka 750/0 der berechneten Menge), wird mit weiterem Zusatz unterbrochen und ausgeäthert. Ein weiterer Laugen-zusatz bis zur völligen Erreichung der berechneten Menge wäre zeitlich unökonomisch; auch vermeidet man so am sichersten einen dem Milchsäurealdehyd schädlichen Einfluß der überschüssigen Lauge; durch das Ausäthern werden die noch bromhaltigen Produkte völlig aus der Lösung entfernt, was sich für die weitere Verarbeitung derselben als sehr vorteilhaft erweist, auch können erstere aus der Ätherlösung wiedergewonnen werden. Oxyaldehyd geht hiebei natürlich keiner verloren. Es hinterbleibt eine neutrale, nicht allzu verdünnte Lösung desselben, die nur noch Natriumbromid enthält; sie hat den intensiven und charakteristischen Geruch des Oxyaldehyds. Wie wir aus den früheren Versuchen wußten, ist er aber daraus auf eine der gewöhnlich üblichen Arten nicht zu gewinnen. Es besteht auch die Vermutung, daß er in der wässerigen Lösung in Form eines Hydrates vorhanden sein könnte, was seine Löslichkeit in Äther noch besonders herabmindern dürfte. Wir fügten also zur wässerigen Lösung soviel entwässertes Natriumsulfat, daß alles nach kurzem Stehen zu einem harten Krystallkuchen erstarrte; derselbe wurde rasch in der Reibschale zerstoßen und im Soxlethapparat mit Äther, beziehungsweise Alkohol extrahiert.³

Aus beiden Lösungsmitteln hinterblieb uns der Milchsäurealdehyd nach Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum in Form eines zähflüssigen, kaum gefärbten Öles, das wohl überwiegend aus der dimeren Form bestehen dürfte. Es sei hier betont, daß ein Übergang in die von Wohl ebenfalls erwähnte

¹ B., 25, 2550.

² Zur Verseifung des Acetals! Wie diesbezügliche Versuche durch Kochen des Acetals mit Wasser bei Gegenwart von gekörntem Marmor ergeben hatten, geht der Austausch des Halogens im Acetal nur äußerst schwer vonstatten; erst nach 40stündigem Kochen war annähernd die Hälfte des Broms umgesetzt. Im freien Aldehyd dagegen erfolgt die Umsetzung sehr glatt, wenn auch nicht ganz vollständig. Das neuerliche Kochen von Lösungen, die schon Oxyaldehyd enthalten (z. B. nach der Titration mit Lauge — auch bei nicht alkalischer Reaktion) ist jedenfalls zu vermeiden, da sie teilweise verharzen.

³ Weniger geeignet erwies sich die Extraktion der Krystallmasse mit warmem absolutem Alkohol; der Oxyaldehyd wird zwar viel leichter gelöst, aber auch Wasser und Natriumsalze gehen in das Lösungsmittel über und wir konnten ihn erst durch Abdestillieren von den Salzen und folgendes sorgfältiges Fraktionieren der Vorläufe anreichern und isolieren, wobei die Destillate noch beträchtliche Mengen davon enthielten, wie ihre Reduktionswirkung auf Fehling'sche Lösung zeigte.

krystalline Form nicht eintrat.¹ Die Substanz ist mit Wasser mischbar, in größeren Mengen Äther, wenn auch nicht gerade leicht, so doch vollkommen löslich, was vielleicht auch für die oben erwähnte Hypothese der Hydratbildung in wässriger Lösung spricht. Der intensive Geruch haftet dem dicklichen Öl weniger an, was sich wohl dadurch erklärt, daß es im wesentlichen aus der geruchlosen polymeren Modifikation besteht.

Die Elementaranalyse lieferte nachstehende Werte:

0·2746 g Substanz	0·4935 g CO ₂ ,	49·01% C
0·2746 g «	0·1901 g H ₂ O,	7·75 H;
ber. für C ₃ H ₆ O ₂		48·62 C
« » »		8·17 H.

Ohne Schwierigkeit konnten wir das Osazon erhalten, dessen Schmelzpunkt nach einfacher Reinigung mit dem in der Literatur angegebenen von 145° identisch gefunden wurde. Die Verbindung hatte übrigens bereits bei den vorbereitenden Versuchen gute Dienste zur annähernden Orientierung über die in den einzelnen Fraktionen vorhandenen Mengen von Milchsäurealdehyd geleistet; war daneben noch Bromaldehyd vorhanden, so bildeten sich auch harzige, braunrote Klumpen, von denen das Osazon jedoch durch geeignetes Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol leicht gereinigt werden konnte, so daß es stets den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0·2648 g Substanz	49·8 cm ³ Stickstoff (b = 747·3 mm, t = 13°)	22·06% N;
ber. für C ₁₅ H ₁₆ N ₄		22·2

Das von Wohl ebenfalls beschriebene Phenylhydrazon konnten wir trotz Wiederholung des Versuches in der von ihm angegebenen Weise nicht erhalten; es entstand immer gleich die Fällung des Osazons; vielleicht liegt der Grund darin, daß wir nicht mehr genügend Substanz hatten, um von einer frisch im Vakuum destillierten und dadurch depolymerisierten ausgehen zu können. Im andern Falle wirkt das Phenylhydrazin in großem Überschuß auf die nur geringen Mengen monomeren Aldehyds in der Lösung, so daß gleich zweifache Substitution eintritt. Eine andere Erklärung hierfür können wir derzeit nicht finden.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, die wir mit einer kleinen Substanzmenge versuchten, erfolgte sichtlich teilweise Veränderung, was mit der in der Literatur erwähnten Umlagerung

¹ Erwähnt sei in diesem Zusammenhang vielleicht das Verhalten des polymeren Acetoins, das — einmal mit Äther in Berührung gewesen — nie wieder zur Krystallisation zu bringen ist. B., 23, 2424; B., 40, 4337; Bergmann, A., 436, 176.

in Acetol übereinstimmt; der angenehme süßliche Geruch verwandelt sich in einen brenzlichen, auch trat geringe Zersetzung ein.

Die Substanz reduziert bereits nach wenigen Augenblicken in der Kälte Fehling'sche Lösung und ebenso ammoniakalische Silberlösung zu schönen Silberspiegeln. Ihr Reduktionswert gegenüber einer auf Glukose eingestellten Fehling'schen Lösung wurde bestimmt. Es wurden so genau als möglich einige Kubikzentimeter einer einprozentigen Lösung des Milchsäurealdehyds hergestellt. Sie wurde zu heißer Fehling'scher Lösung aus einer Bürette zuge- tropft und so gut als möglich auf Verschwinden der blauen Farbe titriert. Ein scharfer Endpunkt konnte jedoch nicht beobachtet werden, da beim Zufließen der Aldehydlösung zur fast aus- reduzierten heißen Fehling'schen Lösung Braunfärbung eintritt.

20 cm^3 Fehling'sche Lösung (entsprechend 0·116 g Glukose) verbrauchten gegen 15 cm^3 der Aldehydlösung (Gehalt zirka 0·15 g); da nach Wohl das Reduktionsvermögen der gleichen Gewichtsmenge Milchsäurealdehyd ungefähr 92 $\frac{0}{10}$ von dem der Glukose entspricht, hätte obige Titration nach Zusatz von 12·7 cm^3 beendet sein sollen. Unter den vorhin erwähnten Umständen dürfte die Abweichung erklärlich sein.

IV. Versuch der Überführung des Dibrompropionaldehydacetals in Brenztraubenaldehyd.

Analog der Verseifung des Monobromacetals, bei der es durch dreistündiges Kochen mit reinem Wasser gelang, die Alkoholgruppen abzuspalten und das Brom gegen Hydroxyl auszutauschen, wo- durch man zum Milchsäurealdehyd gelangt, sollte man vom Di- brompropionacetal zum Brenztraubenaldehyd gelangen können.

Es wurden daher 20 g Dibromacetal mit 200 cm^3 Wasser am Rückflußkühler gekocht; nach 4 Stunden wurde das umgesetzte Brom sowohl durch Fällung als auch durch Titration zu 3·40 $\frac{0}{10}$ des vorhandenen gefunden

nach 8 Stunden	zu	4·80 $\frac{0}{10}$,
» 12 »	»	6·3 ,
» 24 »	»	11·7 ;

das Öl war nicht verschwunden; es hatte sich gezeigt, daß die Verseifung des Di- bromacetals ungleich langsamer und schwerer vonstatten geht als die des Mono- bromacetals. Da dies unter anderem vielleicht auch seiner und des Dibromaldehyds geringerer Löslichkeit in Wasser zuzuschreiben sein könnte, setzten wir vor dem Weiterkochen 20 cm^3 Äthylalkohol zu, um die Löslichkeit der Bromderivate zu ver- größern; nach weiteren 24 Stunden Kochen, zusammen also nach 48 Stunden wurden 28·80 $\frac{0}{10}$ des Broms gefunden und nach 100 Stunden 73·30 $\frac{0}{10}$. Aus letzteren Zahlen ist wohl ein merkliches Zunehmen der Umsetzungsgeschwindigkeit nach Zugabe des Alkohols zu ersehen,¹ doch erfolgt der Austausch immer noch sehr langsam. Nach hundertstündigem Kochen wurde mit 0·1 norm. Natronlauge neutralisiert, im Schacherlapparat ausgeäthert, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt; Rückstand (ein dickes, rötlichbraunes Öl) 5 g. Es reduzierte ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung in der Kälte und mit Phenyl-

¹ Bei einem zweiten Versuch, bei dem von Anfang etwas Äthylalkohol zu- gesetzt worden war, waren nach hundertstündigem Kochen 96·80 $\frac{0}{10}$ des angewandten Broms in der Lösung zu finden.

hydrazin konnte daraus das Osazon des Brenztraubenaldehyds vom Fp. 145° erhalten werden, woraus sich ergab, daß derselbe einen nennenswerten Teil des Öls ausmachen dürfte. Da das Öl aber noch halogenhaltig und durch das lange Kochen auch dunkel gefärbt war, bot die geringe Menge keine Aussicht auf Erfolg zu seiner Reindarstellung.

Aus den Versuchen zum Austausch der Bromatome im Dibromacetal ergibt sich, daß derselbe wesentlich schwerer als beim Monobromacetal vor sich geht. Aus dem in reichlicher Menge erhaltenen Osazon darf man wohl im gegebenen Falle (obwohl dieses Osazon dem Milchsäurealdehyd, Acetol und Brenztraubenaldehyd gemeinsam ist) auf die Bildung des letztgenannten schließen, wenn wir ihn auch nicht in analysenreine Form bringen konnten.

V. α -Oxyönanthol aus Bromönanthol oder seinem Acetal.

Analog den oben mitgeteilten Versuchen zur Darstellung des Milchsäurealdehyds aus dem Brompropionacetal wurden 7 g Bromönantholacetal am Rückflußkühler mit 70 cm³ Wasser 3 Stunden gekocht. Die Ölschicht verschwand nicht. Hierauf wurde der ganze Kolbeninhalt in eine Stöpselflasche gebracht und mit 0·1 norm. Lauge und Phenolphthalein titriert. Der Verbrauch der Lauge trat zuerst momentan ein, später immer langsamer. Statt der berechneten 26·2 cm³ wurden 25·4 verbraucht, was einer Umsetzung von 97⁰/₁₀ entsprach. Nach dem Kochen war unter der wässrigen Schicht ein schweres Öl. Im Verlauf des Zusatzes der Lauge trübten sich Wasserschicht und Öl und am Ende war die wässrige Lösung wieder klar, darauf schwamm eine butterartige Masse. Dieselbe wurde abfiltriert und am Filter mit Wasser gewaschen. Die wässrige Lösung wurde erschöpfend ausgeäthert; nach Abdunsten des Äthers hinterblieb so gut wie kein Rückstand. Die am Filter befindliche Masse wurde in Äther gelöst, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedunstet. Die zurückbleibende halb feste Masse wurde mit etwas Petroläther angerührt; es bildeten sich augenblicklich schön weiße, krystallinische Blättchen, die durch eine Glasnutsche filtriert und mit Petroläther gewaschen wurden. Im Vakuum über Chlorcalcium und Paraffin getrocknet, zeigten sie einen unscharfen Schmelzpunkt knapp ober 100°. Aus dem Petroläther blieb beim Abdunsten eine geringe Menge Öl zurück, die einen Bromgehalt von 15·6⁰/₁₀ aufwies. Da sich auch die weißen Kryställchen als nicht ganz halogenfrei erwiesen, wurden sie nochmals mit warmem Petroläther behandelt und wie vorhin getrocknet. Ausbeute 4 g.¹

Die Elementaranalyse ergab:

0·1365 g Substanz	0·3240 g CO ₂ ,	64·74 ⁰ / ₁₀ C,
0·1365 g »	0·1311 g H ₂ O,	10·75 H;
ber. für C ₇ H ₁₄ O ₂		64·6 C,
» » »		10·77 H.

Der in kleinen Blättchen krystallisierte Oxyaldehyd ist löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther und Chloroform, noch weniger in Bromoform, Benzol, Eisessig, geschmolzenem Phenol und praktisch unlöslich in Petroläther und Wasser.

In etwas Alkohol-Wasser am Wasserbad gelöst und mit essigsäurem Phenylhydrazin versetzt, bilden sich aus dem Oxyönanthol nach kurzem Stehen orangefarbene Öltropfen.

¹ Bei einem anderen Versuch mit 15 g Bromacetal wurden in genau derselben Weise 8 g erhalten, so daß die Ausbeute vollkommen der theoretisch möglichen entspricht.

Eine in Bromoform versuchte Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode lieferte einen mit dem doppelten Molekulargewicht gut übereinstimmenden Wert, doch konnten wir ihr keine Bedeutung beimessen, da bei weiterer Zugabe von Substanz sich diese zwar noch löste, nahe ober dem Gefrierpunkt aber bereits sichtlich wieder auskrystallisierte. Wir nahmen daher eine Bestimmung der Siedepunktserhöhung in Chloroform ($15 \text{ cm}^3 = 22 \cdot 35 \text{ g}$) vor:

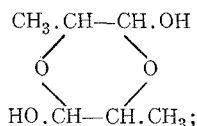
$$0 \cdot 0913 \text{ g Substanz} \dots \dots 0 \cdot 06^\circ \text{ Erhöhung} \dots \dots M = 264 \cdot 2$$

dazu noch $0 \cdot 0755 \text{ g}$ Substanz, zusammen also

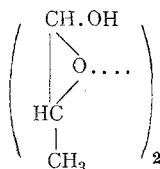
$$0 \cdot 1668 \text{ g Substanz} \dots \dots 0 \cdot 12^\circ \text{ Erhöhung} \dots \dots M = 241 \cdot 3$$

$$\text{ber. für } (\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2)_2 \dots \dots \dots \approx = 260.$$

Die Krystalle stellen demnach die dimere Form des α -Oxyönanthols dar; das Auftreten derselben ist nach den bekannten Erfahrungen am Milchsäure-, beziehungsweise α -Oxyisobutyraldehyd¹ nicht überraschend. Die Oxyaldehyde scheinen überhaupt ein gewisses Polymerisierungs- oder Isomerisierungsbestreben zu haben, das sich bei den verschiedenen Arten verschieden äußert. α -Oxyaldehyde gehen spontan in die dimere Form über, für die Wohl die folgende zweimal halbacetalartige Ringformel vorgeschlagen hatte²



in der neueren Literatur wird gewöhnlich die folgende Formulierung Bergmanns³ vorgezogen:



Die Aldole lassen sich ebenfalls leicht zu den dimeren Paralaldolen polymerisieren, die sogar bisweilen im Dampfzustand noch bestehen können.⁴ Die γ - und δ -Oxyaldehyde liegen nach Helferich⁵ und Auwers⁶ in einem Gleichgewichtsgemisch von überwiegend Cyclo- (Lactal-) gegen geringe Menge der offenen Form

¹ Wohl, beziehungsweise Franke l. c.

² Vgl. Wohl und Neuberg, B., 33, 3097.

³ B., 54, 2150; A., 436, 173.

⁴ L. Kohn, Monatshefte für Chemie, 21, 80.

⁵ L. c.

⁶ B., 56. 1672.

vor. Erst der von Helferich dargestellte 1,9-Oxyaldehyd besitzt überwiegend die offene Kettenstruktur.

Ebenso wie vom Bromönantholacetal kann man natürlich vom freien Bromönanthol direkt zum Oxyaldehyd gelangen; da uns dasselbe ebenfalls zur Verfügung stand, titrierten wir einfach 1 *cm*³ (= ungefähr 1·2 g) in einer Stöpselflasche unter stetem Schütteln mit 0·1 norm. Lauge; der Verbrauch an Lauge entspricht fast dem berechneten, die Erscheinungen sind dieselben wie bei der Darstellung aus dem Acetal und der Oxyaldehyd wird in gleich guter Ausbeute erhalten. Natürlich kann man auch Gemische von Aldehyd+Acetal (nach dem für das Acetal nötigen Aufkochen mit Wasser!) verarbeiten, was wir ebenfalls mit gutem Erfolg versuchten.

Zusammenfassung.

Es wurden durch direkte Bromierung der Paraldehyde bei tiefer Temperatur, nachherige Acetalisierung und Aufarbeitung der Acetale das Mono- und Dibrompropionacetal sowie das freie α -Bromönanthol und sein Acetal dargestellt und auch die Nebenprodukte der Bromierung untersucht; damit wurde die allgemein gute Eignung dieser von der Darstellung des Bromacetaldehydacetals bekannten Methode für die Darstellung der α -Bromderivate aliphatischer Aldehyde gezeigt. Es gelang, aus den so erhaltenen Produkten den bisher nicht geglückten einfachsten Weg zum Milchsäurealdehyd zu gehen, wobei allerdings dessen Isolierung auf nicht unbedeutliche Schwierigkeiten stößt und die Ausbeuten noch als schlechte bezeichnet werden müssen. Ferner wurde die Umsetzung des Dibrompropionacetals zum Brenztraubenaldehyd versucht und scheinbar derselbe auch — allerdings nur in unreinem Zustande — erhalten. Die Umsetzung des Bromönanthols oder seines Acetals zum α -Oxyönanthol gelang glatt.
