

Studien über α -Brom- und Oxyaldehyde(II. Mitteilung¹)

Die Bromierung des Valeraldehyds

Von

Rudolf Dworzak und Anton Enenkel

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1928)

Nach den von dem einen von uns durchgeführten Versuchen über die Bromierung aliphatischer Aldehyde, die zur Darstellung des α -Brompropionacetals und des α -Bromönantholacetals, bzw. des freien α -Bromönanthols geführt hatten, schien es von Interesse, in ähnlicher Weise das Verhalten des Valeraldehydes bei der Bromierung zu studieren, zumal an derselben Stelle gezeigt wurde, daß die Umwandlung dieser Bromprodukte auf wesentlich kürzerem Weg zu den entsprechenden α -Oxyaldehyden führt, als die einzige früher bekannte Darstellung des Milchsäurealdehyds durch Wohl². Da von den höheren Homologen in der Literatur nur in einem Falle Erwähnung getan wird³, steht auch das Studium dieser wegen ihrer Beziehungen zu den Zuckern interessanten Körperklasse größtenteils noch aus.

Beim Valeraldehyd liegen die Verhältnisse jedoch deshalb etwas schwieriger, weil man nicht von einem einheitlichen Körper, sondern dem aus Gärungsamylalkohol erhaltenen Gemisch von 2-Methylbutanal und 3-Methylbutanal ausgeht. Zur Verwendung gelangte ein Melassegärungsamylalkohol⁴, der zu ungefähr 42% aus dem optisch-aktiven 2-Methylbutanal bestand (vgl. experimenteller Teil).

Die Überführung des Amylalkohols in den Aldehyd geschah durch katalytische Dehydrierung am Messingkatalysator⁵.

¹ I. Mittlg., Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 136, VIII., bzw. Monatsh. f. Ch. 48, 251.

² B. 41, 3599.

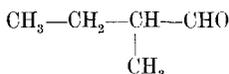
³ A. Franke, Monatsh. f. Ch. 21, 205, 210, 1127.

⁴ Es sei uns an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. A. Löw (Spiritusfabrik Angern) für die freundliche und entgegenkommende Überlassung des Rohmaterials auf das beste zu danken.

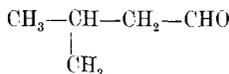
⁵ Über die hiebei gemachten Erfahrungen über Temperaturverhältnisse, Durchleitungsgeschwindigkeit und Ausbeuten soll an anderer Stelle berichtet werden.

Da es für den Reinheitsgrad der zu erhaltenden Bromprodukte, wie auch im Interesse einer leichten Aufarbeitung sehr wichtig ist, von einem möglichst reinen Paraldehyd auszugehen, wurde dessen Darstellung aus dem monomeren Aldehyd besondere Sorgfalt zugewandt. Nach anfänglichen Versuchen mit Salzsäure⁶, griffen wir schließlich auf die Verwendung konzentrierter Schwefelsäure zum Polymerisieren zurück und konnten die Art und Menge des Zusatzes derart regeln, daß wir gleichmäßig gute Ausbeuten (über 60%) erhielten und der gewonnene Paraldehyd keine anderen, höhersiedenden Kondensationsprodukte enthielt.

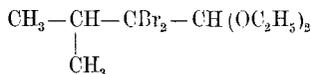
Die Bromierung und Aufarbeitung erfolgte in der beim Proionaldehyd und Önanthol bewährten Weise⁷. Die Menge des zur vollständigen Bromierung nötigen Broms wurde aus dem durch die optische Aktivität ermittelten Gehalt an 2-Methylbutanal mit der Formel



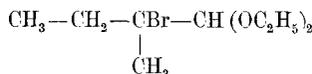
und an 3-Methylbutanal mit der Formel



errechnet, wobei für jedes Molekül 2-Methylbutanal 2 Atome Brom, für jedes Molekül 3-Methylbutanal 4 Atome Brom angewandt wurden. Wie zu erwarten, ergab sich bei Anwendung einer größeren Menge Brom (4 Atome Brom für jedes Aldehydmolekül) kein Unterschied in den auftretenden Bromierungsprodukten und ihrem Mengenverhältnis. Durch geeignetes Fraktionieren gelang es, ein Monobromacetal vom Siedepunkte 83° bei 10 mm und ein Dibromacetal vom Siedepunkte 121° bei 10 mm zu erhalten. Das Dibromacetal kann nur der Formel



entsprechen. Das Monobromacetal dürfte überwiegend vom 2-Methylbutanal sich ableiten und demnach der Formel



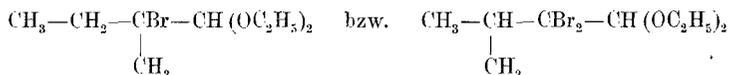
entsprechen. Eine geringe Verunreinigung mit dem Monobromacetal des 3-Methylbutanals ist jedoch nach den Erfahrungen bei der Bromierung anderer Aldehyde möglich⁸.

⁶ A. Franke und H. Wozelka, Monatsh. f. Ch. 33, 349.

⁷ R. D w o r z a k und P. P f i f f e r l i n g, Monatsh. f. Ch. 48, 260; zur Bromierung des Paraldehyds bei tiefer Temperatur vgl. A. Franke l. c. Acetalisierung: F r e u n d l e r und L e d r u, C. r. 140, 795 und Bull. (4) 1, 73.

⁸ R. D w o r z a k, Monatsh. f. Ch. 46, 253.

Da diese Art der Bromierung auch einer Trennung der beiden Aldehyde des Valeraldehydgemisches gleichkäme und die Möglichkeit der Darstellung eines optisch-aktiven Bromacetals hätte ergeben können, hatten wir die einzelnen Zwischenprodukte und das fertige Monobromacetal auf ihr optisches Verhalten zu überprüfen. Hierbei zeigte sich, daß trotz der, wie oben erwähnt, im wesentlichen eintretenden Trennung der beiden Aldehyde als Monobromacetal, bzw. Dibromacetal, der Struktur nach also als



das erstere im Verlaufe der Darstellung seine optische Aktivität bis auf einen geringen Wert durch Razemisierung eingeblüßt hatte.

Im weiteren Verlaufe der Arbeit wurde die Umsetzung des Monobromvaleraldehyds zum Oxyaldehyd durch Kochen mit Wasser und nachherige vorsichtige Neutralisation der entstehenden Bromwasserstoffsäure mit Lauge durchgeführt. Der Oxyaldehyd hinterließ nach Trocknen über Phosphorpentoxyd als zähes, braunes Öl; durch mehrmalige Destillation im Hochvakuum erhielten wir schließlich ein bei 120° übergehendes, nur mehr ganz schwach gelb gefärbtes Produkt, das den Analysenzahlen nach reinen Oxyaldehyd darstellte. Die Hochvakuumdestillation gestaltete sich allerdings bei der geringen Menge verlustreich, da ein Teil als undestillabler braunschwarzer Rückstand im Kolben verblieb.

Der α -Oxyvaleraldehyd reduzierte Fehlingsche Lösung, jedoch erst beim Erwärmen.

In analoger Weise wurde auch das Dibromacetal mit Wasser gekocht und hierauf die gebildete Säure mit Lauge titriert. Die Umsetzung erfolgte jedoch, wie aus dem Laugenverbrauch ersichtlich war, im Gegensatz zum Monobromacetal und in Übereinstimmung mit den am Dibrompropionacetal gemachten Erfahrungen nur äußerst unvollkommen.

Über die Beobachtungen, welche bezüglich der optischen Aktivität der einzelnen in der Arbeit beschriebenen Körper gemacht wurden, sei auf eine Zusammenstellung im experimentellen Teil (Abschnitt E) verwiesen. Hier soll nur die auffallende Tatsache erwähnt werden, daß der bei der Dehydrierung des optisch-aktiven Amylalkohols erhaltene Aldehyd noch deutliche Aktivität zeigte. Es ist demnach trotz der bei der Dehydrierung angewandten relativ hohen Temperatur (über 520°) keine völlige Razemisierung eingetreten.

Experimenteller Teil.

A. Reinigung und Aufarbeitung des Rohmaterials⁹⁾.

Das Rohprodukt wurde zuerst mit Pottasche versetzt und einen Tag stehengelassen, dann wurde die untere wässrige Schicht abgezogen und die obere Schichte destilliert. Zur Destillation gelangten 16·25 l der entwässerten oberen Schichte; sie ergab:

5890 cm ³ Vorlauf	85—123°
9200 „ Mittellauf	123—133° (56·6%)
800 „ Nachlauf	über 133°

Der Mittellauf wurde mit gleichen Mengen von 15%iger Salzsäure, dann mit Wasser, 15%iger Kalilauge und wieder mit Wasser je einen Tag unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und nach dem letzten Waschen mit Wasser wiederholt mit geglühter Pottasche getrocknet. Die Ausbeute des so gereinigten und getrockneten Mittellaufes betrug 7600 cm³ (i. e. 86·6% des ungereinigten Mittellaufes, 46·8% des Rohmaterials).

Dieser gereinigte und getrocknete Mittellauf wurde fraktioniert und ergab nun:

1200 cm ³ Vorlauf	95—128°
3430 „ Mittellauf I	128—131°
2440 „ Mittellauf II	131—131·3°
400 „ Nachlauf	über 131·3°

Die Summe der beiden Mittelläufe I und II beträgt 36·1% von der Menge des Rohproduktes, 63·8% vom ungereinigten und 77·2% vom gereinigten Mittellauf.

B. Untersuchung der Mittelläufe I und II auf optische Aktivität.

Da während der Destillation des ersten Mittellaufes die Temperatur fortwährend stieg, bei der Destillation des Mittellaufes II sich aber bedeutend weniger änderte, wurden beide Mittelläufe getrennt untersucht. Es ergab sich für den Mittellauf I $[\alpha]_D = -2\cdot50^\circ$, für Mittellauf II $[\alpha]_D = -2\cdot41^\circ$. Daraus geht hervor, daß immerhin der optisch aktive Amylalkohol in der etwas niedriger siedenden Fraktion angereichert wurde. Eine völlige Trennung auf diesem Wege schien jedoch aussichtslos (der Unterschied des Drehungsvermögens von $0\cdot09^\circ$ entspricht einem Mehrgehalt an optisch aktiver Substanz von etwa 1·5%). Deshalb wurden die beiden Fraktionen vereinigt und nun nochmals auf das Drehungsvermögen untersucht. Das $[\alpha]_D$ der Mischung betrug $-2\cdot47^\circ$. Das $[\alpha]_D$ des reinen optisch-aktiven Gärungsamylalkohols beträgt nach M a r c k w a l d¹⁰⁾

⁹⁾ Hiebei wurde zum größten Teile nach den Erfahrungen gearbeitet, die in den bisher unveröffentlichten Dissertationen des Herrn Artur Löw und Fräulein Elise Rigele niedergelegt sind.

¹⁰⁾ B. 34, 479; 485. B. 35, 1595. B. 37, 1033.

$[\alpha]_D = -5.90^\circ$. Aus diesen beiden Zahlen errechnet sich für das Produkt, mit dem die weiteren Versuche durchgeführt wurden, ein Gehalt von rund 42% an optisch aktivem 2-Methylbutanal.

Der durch Dehydrierung gewonnene Aldehyd¹¹ zeigte einen Siedepunkt von 90–92° und ein optisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +0.35^\circ$ ¹².

C. Polymerisation des Valeraldehydgemisches.

Die Polymerisation des Aldehyds wurde zuerst mit Salzsäure¹³ vorgenommen, doch erhielten wir dabei nicht immer gleichmäßig befriedigende Resultate, da das Polymerisationsprodukt schwer salzsäurefrei zu waschen und braun gefärbt war. Um die Ausbeute besser und sicherer zu gestalten, wurden eine Reihe von Versuchen unternommen, in deren Verlauf auch auf die für die Polymerisation von Aldehyden bereits bekannte Methode der Anwendung konzentrierter Schwefelsäure zurückgegriffen wurde, die wir in der angegebenen Modifikation schließlich stets mit bestem Erfolg anwandten.

Gereinigter, über Chlorkalzium getrockneter Aldehyd wurde zweimal destilliert (Siedepunkt 90–92°) und sofort zur Reaktion verwendet. Der Aldehyd wurde in eine vollkommen trockene, durchsichtige Stöpselflasche gebracht, in die dann langsam konzentrierte Schwefelsäure zugetropft wurde. Beim Einfallen der Schwefelsäure zeigt sich bei der Einfallstelle eine Trübung, die jedoch nach dem Umschütteln vorerst verschwindet. Dieses Zutropfenlassen der Schwefelsäure wird nun so lange fortgesetzt, bis nach dem Umschütteln der Flüssigkeit eine leichte Trübung bestehen bleibt (bei 130 g trat diese bleibende Trübung nach 24 bis 28 Tropfen auf). Alsdann genügt ein Zusatz von einigen (bei 130 g von 4–5 Tropfen), um die größte Trübung hervorzurufen, ohne daß jedoch die Flüssigkeit sich wesentlich verfärbte.

Bezüglich des Zutropfens der Schwefelsäure möchten wir empfehlen, vorerst eine kleine Probe tropfenweise mit Schwefelsäure zu versetzen, um annähernd die Menge zu konstatieren, die notwendig ist, um die größte Trübung hervorzurufen. Wird nämlich zuviel Schwefelsäure verwendet oder die Säure zu rasch zugegeben, dann schwindet die Trübung wieder, gleichzeitig beginnt sich die Flüssigkeit braun zu färben und besteht dann zu 40–50% aus Kondensationsprodukten, die bei 10 mm von 140–200° übergehen. Dasselbe geschieht, wenn der zur Reaktion verwendete Aldehyd nicht vollkommen trocken war. Wird aber zu wenig Schwefelsäure verwendet, so leidet die Ausbeute derart darunter, daß bloß ca. 45–50% erreicht werden.

Die oben erwähnt farblose Flüssigkeit wird nun in den Eisschrank gebracht und bleibt dort mindestens eine Stunde stehen. In ungefähr 10 Minuten wird die Aldehyd-Schwefelsäure-Mischung warm, kühlt sich jedoch bald wieder ab und zeigt dann

¹¹ Vgl. Fußnote 5, Seite 449.

¹² Über die optische Aktivität vgl. den eigenen Abschnitt E, Seite 456.

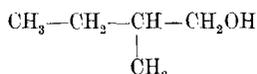
¹³ Franke und Wozelka, Monatsh. f. Ch. 33, 349.

eine ölige Beschaffenheit; sie bleibt dauernd farblos. Zur Neutralisation der Schwefelsäure wird reines Natriumbikarbonat verwendet, das in fester Form in die Flasche eingeführt wird. Da sich die Flüssigkeit dabei erwärmt, die Temperatur aber nicht wesentlich über 0° steigen soll, werden während der Neutralisation fortlaufend kleine Eisstückchen hinzugegeben. Sobald die Gasentwicklung aufhört, wird ungefähr die gleiche Menge Wasser in die Flasche gegossen und einige Male fest umgeschüttelt. (Eventuell kann zur Sicherheit noch etwas festes Bikarbonat zugegeben werden.) Hierauf wird die gesamte Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gegossen und hier einmal mit verdünnter Bikarbonatlösung und zweimal mit Wasser gewaschen, dann mit Chlorkalzium getrocknet und fraktioniert. Die Ausbeute betrug bei 6 Versuchen dieser Art nicht unter 6l und konnte bis auf 67% gesteigert werden.

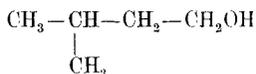
Der eindeutige Verlauf der Umwandlung zeigte sich dadurch, daß der gewaschene und getrocknete Paraldehyd gleich bei der ersten Destillation nach ganz wenig Vorlauf scharf bei dem richtigen Siedepunkte übergang und die Temperatur während der ganzen Destillation vollkommen gleich blieb, bis nur mehr ganz wenig Nachlauf im Kolben war. Der Siedepunkt des Paraldehyds wurde entsprechend den Angaben von Franke und Wozelka bei 10 mm mit 122—124° gefunden.

D. Bromierung des Paraldehyds und Herstellung des Acetals.

Das Ausgangsprodukt, der gereinigte, getrocknete und fraktionierte Alkohol war zu 42% optisch aktiv. In diesem Ausgangsmaterial ist nun ein Alkohol mit der Struktur I



in seiner optisch aktiven (linksdrehenden) Form und ein Alkohol mit der Struktur II



(optisch inaktiv) vorhanden. Von den entsprechenden Aldehyden kann nun der der Struktur I entsprechende — wie leicht ersichtlich ist — bei der Bromierung nur ein Bromatom, der der Struktur II entsprechende aber 2 Bromatome aufnehmen, da Bromierung nach den bisherigen Erfahrungen unter den gegebenen Bedingungen nur am α -C-Atom stattfindet.

Zum ersten Versuch wurde nun die berechnete Menge Brom verwendet, u. zw. für 42% 2 Br, für 58% 4 Br-Atome auf 1 Molekül Aldehyd¹⁴.

¹⁴ Obwohl als Ausgangsmaterial Paraldehyd angewendet wird, sind die stöchiometrischen Angaben der Übersichtlichkeit halber hier wie im folgenden auf das einfache Aldehydmolekül bezogen.

Beim zweiten Versuch wurden für die gesamte Aldehydmenge 4 Bromatome berechnet, um zu konstatieren, ob mehr Brom aufgenommen werden könne und gleichzeitig damit das Verhältnis zwischen den beiden isomeren Aldehyden zu kontrollieren. Da beide sowohl in Ausbeute als auch im Verhältnis zwischen dem erhaltenen Monobromvaleraldehydacetal und dem Dibromvaleraldehydacetal gleiche Zahlen ergaben, erwies sich das oben angenommene Verhältnis als praktisch richtig und erübrigt sich daher, beide Versuche getrennt zu behandeln.

Der frisch destillierte Paraldehyd wurde in ein geschlossenes Gefäß mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Chlorcalciumrohr gebracht und durch eine Kochsalz-Eisgrieß-Mischung auf -15 bis -18° abgekühlt. Dann wurde unter fortwährendem Rühren langsam die berechnete Menge Brom eingetragen, u. zw. so, daß die Temperatur im Rührgefäß nie über -5° stieg. Anfangs wird das Brom sehr schnell, gegen Ende ziemlich langsam aufgenommen. Sobald die gesamte Brommenge zutropft war, wurde noch 1—2 Stunden gerührt, wobei die Temperatur im Reaktionsgefäß andauernd auf -5 bis -10° erhalten wurde. Nach dieser Zeit wird das Gefäß aus der Kältemischung herausgenommen und dann möglichst schnell ohne weitere Kühlung¹⁵ absoluter Alkohol (400 cm^3 auf ein Molekül Aldehyd) zugegossen. Die Mischung erwärmt sich ziemlich (50 — 60°) und wird dann über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wird die Flüssigkeit in viel Wasser ausgegossen, das Wasser dekantiert, nachdem so die Hauptmenge Bromwasserstoffsäure entfernt ist, mit Äther aufgenommen und mit eiskalter Sodalösung möglichst farblos gewaschen. Der Ätherauszug mit Calciumchlorid getrocknet, Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Außer Monobromacetal und Dibromacetal finden sich noch unacetalisierter Bromaldehyd und auch höhere Kondensations- und Bromierungsprodukte vor. Nach mehrmaliger Vakuumdestillation wurden in annähernd gleicher Menge zwei einheitlich siedende Fraktionen (zusammen 50 — 55% der berechneten Ausbeute) gewonnen.

Bei Anwendung gut gereinigten Paraldehydes als Ausgangsmaterial und sorgfältiger Fraktionierung der Bromierungsprodukte erhielten sich die Destillate bei geeigneter Aufbewahrung über 8 Monate farblos. Wenn die Destillate sich rasch verfärben, empfiehlt es sich, sie zunächst in ätherischer Lösung neuerdings sorgfältig mit Soda zu waschen und erst dann nochmals wiederholt zu fraktionieren.

Die niedriger siedende Fraktion, das Monobromvaleraldehyd-acetal, ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit und stimmt im Ge-

¹⁵ Im Gegensatz zu den Erfahrungen beim Acet- und Propionaldehyd erwies es sich beim Bromparaldehyd im Interesse der Ausbeute als notwendig, das Gefäß, in dem die Acetalisierung erfolgt, aus der Kältemischung herauszunehmen und die Reaktion bei der dabei entstehenden Wärme ohne Kühlung verlaufen zu lassen.

ruch mit den bekannten Bromacetalen ziemlich überein. Der Siedepunkt dieser Substanz wurde bei 10 *mm* zu 83° gefunden und war auch nach mehrmonatigem Stehen unverändert. Die Dichte beträgt $D_{18}^{18} = 1.29$. Das optische Drehungsvermögen wurde zu $[\alpha]_D = +0.12^\circ$ gefunden.

Bestimmung des Bromgehaltes nach Carius:

0.1463 *g* Substanz ergaben: 0.1148 *g* AgBr.

Daraus berechnet: Br 33.39%.

Berechnet für $C_9H_{19}O_2Br$ 33.43%.

Die Elementaranalyse ergab:

0.1636 *g* Substanz ergaben: 0.2708 *g* CO₂, 0.1167 *g* H₂O.

Demnach gefunden: C 45.14, H 7.98%.

Berechnet für $C_9H_{19}O_2Br$: C 45.17, H 8.01%.

Die höher siedende Fraktion war ebenfalls eine noch leicht bewegliche Flüssigkeit, die einen mehr kampherähnlichen, kaum stechenden Geruch aufwies und bei 10 *mm* bei 121° überging. Auch ihr Siedepunkt war nach achtmonatigem Stehen noch vollkommen unverändert. Die Dichte beträgt $D_{18}^{18} = 1.37$.

Bestimmung des Bromgehaltes nach Carius:

0.1723 *g* Substanz ergaben: 0.2033 *g* AgBr.

Demnach gefunden: Br 50.21%.

Berechnet für $C_9H_{18}O_2Br_2$: Br 50.27%.

Die Elementaranalyse ergab:

0.1576 *g* Substanz ergaben: 0.1955 *g* CO₂, 0.0793 *g* H₂O.

Demnach gefunden: C 33.83, H 5.63%.

Berechnet für $C_9H_{18}O_2Br_2$: C 33.96, H 5.71%.

E. Über die optische Aktivität der bisher beschriebenen Körper.

Da wir von einem an optisch aktivem Amylalkohol ziemlich reichen Material ausgingen, wäre es theoretisch möglich gewesen, bei vollständiger Bromierung das optisch aktive 2-Methylbutanal als Monobromacetal vom zweifach bromierten, inaktiven 3-Methylbutanal (als Dibromacetal) durch Destillation zu trennen. Um zu kontrollieren, inwieweit die erhaltenen Produkte bei den angewandten Reaktionen ihre optische Aktivität erhalten oder einbüßen, wurde das Drehungsvermögen nachstehender Substanzen bestimmt. Es ergab sich:

$[\alpha]_D$ des zum Dehydrieren verwendeten Alkoholes	— 2.47°
$[\alpha]_D$ eines vom Dehydrieren unverändert zurückgewonnenen Alkoholes	— 0.55°
$[\alpha]_D$ des Aldehyds	+ 0.35°
$[\alpha]_D$ des Paraldehyds	+ 0.04°
$[\alpha]_D$ eines aus Paraldehyd depolymerisierten Aldehyds	+ 0.13°
$[\alpha]_D$ des Monobromacetals	+ 0.12°

Es scheint bemerkenswert, daß der bei der Dehydrierung (bei der eine Temperatur von über 520° angewendet wird) zurückgewonnene Alkohol seine Aktivität nicht völlig eingebüßt hat. Es liegt also hier der Fall vor, daß ein optisch aktiver Körper bei der relativ hohen Temperatur von 520° nicht völlig razemisiert wird. Auch der beim Dehydrieren entstehende Aldehyd ist schwach, aber noch deutlich optisch aktiv und dreht im umgekehrten Sinne wie der Alkohol¹⁶.

Das Monobromacetal erweist sich zwar auch noch als optisch aktiv, doch ist aus den Zahlenangaben ersichtlich, daß es nicht gelingt, ein Monobromacetal von so großer Aktivität zu erhalten, daß man die Methode als eine brauchbare Gewinnung des optisch-aktiven Bestandteiles aus dem Valeraldehydgemisch in Form des Bromacetals bezeichnen könnte, speziell wenn man berücksichtigt, daß der Eintritt von Brom in das Molekül aller Voraussicht nach das spezifische Drehungsvermögen erhöhen dürfte.

Daß die geringe optische Aktivität auf teilweise Razemisierung zurückzuführen ist und nicht von einer Vermengung des Monobromacetals des 2-Methylbutanals mit nur einfach bromiertem Acetal des 3-Methylbutanals herrührt, ist dadurch bewiesen, daß auch bei Bromierung mit großem Überschuß an Brom nicht mehr Dibromacetal entsteht. Es soll jedoch hier nochmals erwähnt werden, daß die Beimengung geringer Mengen des einfach bromierten Acetals des 3-Methylbutanals nach den Erfahrungen bei der Bromierung anderer Aldehyde möglich ist¹⁷.

F. α -Oxyvaleraldehyd.

Das Monobromacetal wird mit der fünffachen Menge Wasser ungefähr eine Stunde gekocht und dann erkalten gelassen. Die Menge des Öls nimmt dabei deutlich ab, jedoch verschwindet das Öl nicht ganz. Die wässrige Flüssigkeit wird nun abgegossen und das Öl nochmals mit der fünffachen Menge Wasser gekocht. Hierauf wird die erste wässrige Flüssigkeit mit der erkalteten zweiten (samt auch jetzt noch etwa vorhandenen Öl) vereint und mit $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge titriert. Zu der mit Phenolphthalein versetzten Lösung läßt man in kleinen Portionen die Lauge zufließen, schüttelt um, wobei anfangs die Rötung rasch verschwindet. Sobald zirka $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge Lauge zugeflossen sind, beginnt die Rötung langsamer zu verschwinden, und es empfiehlt sich von diesem Zeitpunkte an, die Lauge in kleineren Mengen zuzugeben (etwa $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$). Bei ungefähr 95% der berechneten Laugenmenge bleibt die Rötung selbst bei öfterem Umschütteln schon zirka $\frac{1}{4}$ Stunde bestehen und ist bei weiterem Zusatz von Lauge kaum mehr zum Verschwinden zu bringen. Daher schüttelt man nun die wässrige Flüssigkeit mit ganz wenig (ca. 10 cm^3) Äther aus. Dabei geht der größte Teil des restlichen Bromacetals in den Äther (derselbe hinterließ beim Verdampfen nur Bromacetal).

¹⁶ Diese Beobachtungen bestätigen nur vollkommen die von Herrn A. Löw (unveröffentlichte Dissertation, Wien 1923) bereits gemachten Angaben. Auf dieselbe sei auch wegen der ausführlichen Untersuchungen über die optische Aktivität des Valeraldehyds und des daraus dargestellten Paraldehyds verwiesen.

¹⁷ L. c. vgl. Fußnote 8, Seite 450.

Die nun vom Bromacetal größtenteils befreite, neutrale Lösung wurde 5—6 Stunden im Schacherlapparat ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde an der Luft abgedunstet, bis die Flüssigkeit eine dickliche Konsistenz annahm. Dann ließen wir das Öl, um es völlig von Feuchtigkeit zu befreien, 3—4 Tage im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd stehen. Es verdampfen noch vorhandene Spuren von Bromacetal, während vom Oxyaldehyd nicht allzuviel verloren geht, allerdings tritt Braunfärbung ein. Wir erhielten so ein dunkelbraun gefärbtes, durchsichtiges, sehr zähflüssiges Öl. Dieses wurde einer dreimaligen Hochvakuumdestillation unterworfen. Es resultierte eine schließlich bei 120° übergehende Fraktion von zunehmender Reinheit, wobei allerdings jedesmal ungefähr die Hälfte der Substanz als brauner, zäher Sirup im Destillierkolben zurückblieb. Das schließlich erhaltene, hellgelbe, angenehm riechende Destillat ließ auch nach 14tägigem Stehen im zugeschmolzenen Glasröhrchen keine Veränderung der Farbe erkennen.

Die Elementaranalyse ergab:

0·0925 g Substanz ergaben: 0·2003 g CO₂, 0·0802 g H₂O.

Demnach gefunden: C 59·06, H 9·70 %.

Berechnet für C₅H₁₀O₂: C 58·78, H 9·87 %.

Wie aus dem Vorausgehenden ersichtlich ist, gelingt es, auf diese Weise reinen Oxyaldehyd zu gewinnen, jedoch geht im Verlaufe der Isolierung ein Teil desselben verloren, so daß sich schließlich eine Ausbeute ergab, die nur mehr die nachstehenden Versuche ermöglichte:

Das Öl reduziert F e h l i n g s c h e Lösung, jedoch zum Unterschied von Milchsäurealdehyd erst in der Wärme. Es wurde auch versucht, die Größe des Reduktionsvermögens durch Titration mit F e h l i n g s c h e r Lösung zu bestimmen, doch lassen sich hierbei keine brauchbaren Resultate erzielen, da die Reduktion, wie erwähnt, nur in der Wärme eintritt, wobei gegen Ende der Reaktion der Aldehyd teilweise verharzt und die Lösung bräunt.

Beim Zusammenbringen mit *p*-Nitro-Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entstand ein dunkelroter Niederschlag, der nach dem Waschen mit Methylalkohol, Absaugen und Trocknen ziegelrot gefärbt erschien und unter dem Mikroskop ein einheitliches kristallinisches Aussehen zeigte.