

Studien über α -Brom- und Oxyaldehyde

(III. Mitteilung)

Darstellung von kristallisiertem Milchsäurealdehyd und sein Verhalten gegen verdünnte, wässrige Alkalien

Von

Rudolf Dworzak und Wilhelm Prodingler

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1928)

Wie der eine von uns zeigen konnte¹, führt die von Wohl ergebnislos versuchte Darstellung des Milchsäurealdehyds aus α -Brompropionacetal dennoch bei geeigneter Durchführung zum Ziele und gestattet so eine bedeutend einfachere Darstellung des Körpers. Es gelang, durch kurzes Kochen von α -Brompropionacetal mit Wasser und nachheriges Neutralisieren mit verdünnter Natronlauge eine Lösung zu erhalten, aus der der Aldehyd, wenn auch nur in Form eines Sirups und in unbefriedigender Ausbeute, isoliert werden konnte. Durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und das Phenylosazon wurde die Identität des Sirups mit dem Wohlschen kristallisierten Milchsäurealdehyd festgestellt.

Die Methode, die angewendet werden mußte, um den Aldehyd aus der wässrigen Lösung zu gewinnen, war durch die Schwerlöslichkeit desselben in Äther bedingt. Es mußte dort folgender Umweg eingeschlagen werden: Die neutralisierte, von nicht verseiftem Bromacetal befreite wässrige Lösung wurde solange mit entwässertem Natriumsulfat versetzt, bis das Ganze zu einem festen Kristallklumpen erstarrt war. Durch Extraktion der Kristallmasse mit Äther und Trocknen des nach Verdunsten des Äthers bleibenden Rückstandes über Phosphorpentoxyd wurde ein zäher, kaum gefärbter Sirup erhalten. Der Übergang in den kristallisierten Zustand konnte nicht erreicht werden².

Um diese Methode zu einer präparativ brauchbaren auszugestalten, mußte die Isolierung des Milchsäurealdehyds aus der wässrigen Lösung vereinfacht, andererseits die Gewinnung des Aldehyds in kristallisiertem Zustande ermöglicht und seine Ausbeute möglichst verbessert werden.

Wie in der erwähnten Vorschrift wurde die durch Kochen von α -Brompropionaldehyddiäthylacetal mit Wasser und nachheriges Neutralisieren mit verdünnter Natronlauge³ erhaltene

¹ Monatsh. f. Ch. 48, 260.

² B. 41, 3599.

³ Um das Flüssigkeitsvolumen möglichst klein zu erhalten, wurde auch die Neutralisation des verseiften Bromacetals durch festes Natriumhydrogencarbonat versucht, doch konnten hiebei keine befriedigenden Resultate erzielt werden.

wässrige Lösung des Milchsäurealdehyds zur Entfernung nicht verseiften Bromacetals mehrmals mit kleinen Portionen Äther ausgeschüttelt. Um den Gehalt der Lösung an Milchsäurealdehyd zu ermitteln, wurde sein Reduktionsvermögen gegenüber F e h l i n g s c h e r Lösung benutzt⁴. Auf diese Weise waren wir über den Gehalt der Lösung an Milchsäurealdehyd unterrichtet, was uns gestattete, den Erfolg der einzelnen Operationen zu seiner Isolierung stets zu überprüfen und schließlich die Ausbeute genau anzugeben.

Die wässrige Milchsäurealdehydlösung wurde mit kristallisiertem Natriumsulfat gesättigt⁵ und hierauf zwei Tage im Schacherlapparat mit Äther extrahiert. Nach dieser Zeit waren im Siedekolben zwei Schichten vorhanden. Durch Reduktionsbestimmungen wurde festgestellt, daß insgesamt 90% der vorhandenen Aldehydmenge extrahiert worden waren. Die auf diese Art neben einer ätherischen erhaltene wässrige Lösung (im Durchschnitt etwa 50 cm³) konnte nun leicht nach der früher erwähnten Methode⁶ durch Behandeln mit wasserfreiem Natriumsulfat und Ausäthern der so entstandenen Kristallmasse weiterverarbeitet werden. Dadurch erhielten wir den Aldehyd schließlich in einer ätherischen Lösung, ohne die umständliche Aufarbeitung mit entwässertem Natriumsulfat im großen durchführen zu müssen. Da die Anwendung von Chlorkalzium oder Phosphorpentoxyd als Trockenmittel bedenklich schien, haben wir es überhaupt unterlassen, die ätherische Lösung zu trocknen. Es wurde daher von der noch etwas feuchten ätherischen Lösung der Äther im Vakuum abgedunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Bei 30° (9 mm) ging die Hauptmenge des vorhandenen Wassers über, bis 70° stieg dann das Thermometer ziemlich rasch, so daß zwischen 30 und 70° nur wenig überdestillierte. Von 70° an wurde das Destillat immer zähflüssiger, blieb jedoch farblos. Die Temperatur stieg langsam auf 100—110°, ohne daß sich Dampf oder Destillat irgendwie veränderten. Bei 112° wurde

⁴ Der von Wohl angegebenen und auch von D w o r z a k u. P f i f f e r l i n g durchgeführten Titration zogen wir jedoch eine gravimetrische Bestimmung des abgeschiedenen Kupferoxyduls vor. Wir konnten feststellen, daß es nicht notwendig sei, den Milchsäurealdehyd mit Fehlingscher Lösung zu kochen, sondern daß derselbe bereits nach mehrstündigem Stehen mit überschüssiger Fehlingscher Lösung bei Zimmertemperatur die entsprechende Menge Kupferoxydul abscheidet und daß das Filtrat davon auch bei anhaltendem Kochen keine weitere Ausscheidung von Kupferoxydul erkennen läßt. Die Reduktionsbestimmungen wurden stets in einer an Milchsäurealdehyd annähernd 1% igen Lösung durchgeführt. Als wir später reinen kristallisierten Milchsäurealdehyd dargestellt hatten, fanden wir, daß die von demselben ausgeschiedene Menge Kupferoxydul 90·3% der von der gleichen Gewichtsmenge Glukose ausgeschiedenen beträgt, was in guter Übereinstimmung mit den von Wohl bei der Titration gefundenen Daten steht. Es besteht somit zwischen den beiden Methoden kein prinzipieller Unterschied.

⁵ Wie bereits früher bekannt (Wohl l. c., D w o r z a k u n d P f i f f e r l i n g l. c.) läßt sich der Aldehyd aus rein wässriger Lösung praktisch überhaupt nicht extrahieren.

⁶ Monatsh. f. Ch., 48, 250.

das bis dahin sehr viskose Destillat plötzlich dünnflüssig und nahm, wie auch der Dampf, eine gelblichgrüne Farbe an. Es destillierte nun bei gleichbleibendem Druck und Temperatur alles, bis auf einen geringen öligen Rückstand über.

Nach beendeter Destillation erwärmte sich die noch dünnflüssige Hauptfraktion beträchtlich, während sie gleichzeitig am Boden der Vorlage zähflüssig wurde. Nach mehrtägigem Stehen war die Hauptfraktion zu einem Kristallbrei erstarrt und auch aus der Fraktion 70—110° hatte sich eine beträchtliche Menge Kristalle ausgeschieden.

Die aus der Hauptfraktion ausgeschiedenen Kristalle konnten durch Behandeln mit wenig absolutem Äther von noch vorhandenem Öl getrennt werden. Die aus der Fraktion 70—110° ausgefallenen Kristalle wurden durch Absaugen von der Mutterlauge und Nachwaschen mit wenig absolutem Äther gereinigt.

Bezüglich der Ausbeuten sei folgendes bemerkt: Die beim Neutralisieren des verseiften Bromacetal verbrauchte Menge Lauge entspricht im Durchschnitt einer 90%igen Umsetzung; auch die Reduktionsbestimmung gibt einen ähnlichen Wert. Bei der Destillation im Vakuum verflüchtigt sich ein Teil des monomeren Aldehyds, der auch durch energische Kühlung mit Äther-Kohlensäureschnee-Kältemischung sich nur zu geringem Teil zurückhalten läßt. Weitere Verluste sind bedingt durch die Behandlung des teilweise kristallinisch erstarrten Destillats mit absolutem Äther; es geht auch bei äußerst vorsichtigem Absaugen ein Teil des noch vorhandenen monomeren Aldehyds mit dem Ätherdampf verloren⁷. Man erhält den reinen kristallisierten Milchsäurealdehyd in einer Ausbeute von 35% der Theorie, bezogen auf das Bromacetal.

Berücksichtigt man die Einfachheit der Darstellung, anderseits die Flüchtigkeit des monomeren Aldehyds, so kann man die Ausbeute immerhin als gut bezeichnen; sie ist jedenfalls so groß, daß sich die Methode ohne weiteres präparativ benutzen läßt.

Dadurch erweist die oben beschriebene Darstellungsmethode einen wesentlichen Fortschritt gegenüber der Wohlischen Methode sowie auch der von D w o r z a k und P f i f f e r l i n g angegebenen Arbeitsvorschrift.

Wie schon W o h l⁸ gefunden hatte, stellen die Kristalle die dimere Form des Milchsäurealdehyds dar: Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Wasser ergibt sofort nach Lösen den für die doppelte Formel berechneten Wert. Nach 24stündigem Stehen erhält man den einfachen Wert. Diesbezügliche Versuche bestätigen die erwähnten Angaben vollkommen.

⁷ Auch hier läßt sich durch energische Kühlung nur ein Teil des Aldehyds zurückhalten.

⁸ l. c.

Während der wasserfreie monomere Aldehyd in kürzester Zeit sich polymerisiert, wird der dimere durch viel Wasser (z. B. 0.4%ige Lösung) innerhalb 24 Stunden vollkommen depolymerisiert. An der Fraktion 70—110° (die nach der Reduktionsbestimmung zu zirka 70% aus Milchsäurealdehyd bestand) machten wir, wie oben erwähnt, die Beobachtung, daß nach mehrtägigem Stehen die Ausscheidung von Kristallen begann; es war schließlich mehr kristallisierter Milchsäurealdehyd ausgeschieden, als die Lösung ursprünglich an dimerer Form enthalten haben konnte⁹. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung der wässrigen Mutterlauge zeigte, daß in derselben überwiegend monomere Aldehyd neben wenig dimerer Form enthalten war. Die erwähnten Umstände gestatten den Schluß, daß in der konzentrierten wässrigen Lösung des monomeren Aldehyds allmählich Polymerisation eintrat, worauf sich die Hauptmenge des gebildeten dimeren in Kristallen auschied.

Bei Gegenwart von geringen Mengen Wasser überwiegt also noch das Polymerisationsvermögen über den depolymerisierenden Einfluß des letzteren.

Das Verhalten des Milchsäurealdehyds in Dampfform geht aus dem Ergebnis bei der Destillation im Vakuum sowie auch aus einem Versuch, die Dampfdichte nach B l e i e r und K o h n im Hochvakuum zu bestimmen, hervor. Bei dieser Bestimmung (1 mm Druck, Heizflüssigkeit Xylol, K. P. 137°) zeigte sich nur ein äußerst langsames Ansteigen des Druckes, was nicht auf eine regelmäßige Verdampfung, sondern auf Depolymerisation vor derselben schließen läßt. Dies trägt auch mit bei zu dem Schlusse, daß die Temperatur 112—115°, bei der die Hauptfraktion übergang, nicht einen Siedepunkt, sondern den Depolymerisationspunkt darstellt.

Zusammenfassend kann also nach obigem über die Molekulargröße des Milchsäurealdehyds folgendes gesagt werden: Der kristallisierte Milchsäurealdehyd stellt, wie schon W o h l¹⁰ feststellen konnte, die dimere Form des Körpers dar. In verdünnter wässriger Lösung erleidet die dimere Form innerhalb 24 Stunden vollkommene Depolymerisation. In konzentrierter wässriger Lösung ist die dimere Form hingegen so weit begünstigt, bzw. beständig, daß sie sich zu bilden und auszukristallisieren vermag. Der Dampf des Milchsäurealdehyds ist monomer und besitzt eine grünliche Farbe. Die monomere Form des Milchsäurealdehyds stellt eine leicht bewegliche grünliche Flüssigkeit dar, die unter beträchtlicher Erwärmung spontan in den kristallisierten Zustand überzugehen bestrebt ist. Mit Wasser ist die monomere Form des Milchsäurealdehyds in allen Verhältnissen mischbar, aber nicht — wie schon erwähnt — die dimere.

⁹ Der dimere Milchsäurealdehyd ist nämlich im Gegensatz zum monomeren relativ schwer in Wasser löslich.

¹⁰ l. c.

An Derivaten des Milchsäurealdehyds stellten wir das schon von Wohl beschriebene Phenyllosazon dar; nach einfacher Reinigung wurde sein Schmelzpunkt mit dem zu 145° angegebenen übereinstimmend gefunden. Das von Wohl ebenfalls beschriebene Phenylhydrazon konnten wir jedoch nicht erhalten. Zur Überprüfung der seinerzeit¹¹ von dem einen von uns geäußerten Vermutung, daß auf ein Gemisch von viel dimeren neben wenig monomeren Aldehyd, das Phenylhydrazin, dadurch im Überschuß, sofort unter Osazonbildung reagiere, haben wir einen Versuch mit frisch destilliertem — also monomeren — Aldehyd unternommen. Es ließ sich aber auch hier, entgegen obiger Vermutung, nur das Osazon isolieren. Leicht ließ sich dagegen, nach der von Hermann O. L. Fischer¹² gegebenen Vorschrift das *p*-Nitrophenylhydrazon gewinnen. Es erwies sich durch seinen Schmelzpunkt (126·5° korr.) als identisch mit dem von Fischer dargestellten Körper (Schmelzpunkt 128°).

Weitere Derivate glaubten wir nicht darstellen zu müssen, zumal die Elementaranalyse sowie auch die Molekulargewichtsbestimmung die Identität unseres Produktes mit dem Milchsäurealdehyd außer Zweifel setzt.

Die bis jetzt bekannten α -Oxyaldehyde sind speziell auf ihr Verhalten gegen Alkalien untersucht worden (Aldolkondensation, bzw. Cannizzaro-Reaktion)¹³. Wir haben daher, um den Milchsäurealdehyd mit dem Stammkörper der Reihe der α -Oxyaldehyde, dem Glykolaldehyd, andererseits mit seinem Homologen, dem α -Oxyisobutyraldehyd, vergleichen zu können, das Verhalten dieses Körpers gegen verdünnte Alkalien einem eingehenderen Studium unterzogen.

Bekanntlich hat schon Emil Fischer¹⁴ aus Glykolaldehyd und 1%iger wässriger Natronlauge durch 15stündiges Stehen bei 0° ein Produkt erhalten, das Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht mehr oder nur sehr schwach reduzierte und das er durch das Osazon als Tetrose charakterisierte. Während in der erwähnten Abhandlung Fischers über den Glykolaldehyd keine Erwähnung getan wird, ob man die Einwirkung der Lauge bei Luftzutritt oder bei Luftabschluß vor sich gehen läßt¹⁵, machten wir bereits in den Vorversuchen mit Milchsäurealdehyd die Beobachtung, daß dieser Umstand nicht unwesentlich sei. Während bei Luftabschluß die zugesetzte Lauge bei Abbruch des Versuches noch unverbraucht gefunden wurde, wird bei Luftzutritt ein beträchtlicher Teil derselben neutralisiert (bis etwa $\frac{1}{2}$ Mol bezogen auf den Milchsäurealdehyd). Der sonst

¹¹ l. c.

¹² B. 60, 484.

¹³ Glykolaldehyd: E. Fischer u. K. Landsteiner, B. 25, 2519; α -Oxyisobutyraldehyd: A. Franke, Monatsh. f. Ch. 21, 205, 210.

¹⁴ l. c.

¹⁵ Auch bezüglich der zugesetzten Lauge findet sich keine Angabe, ob bei der Neutralisation die der angewandten Lauge entsprechende Säuremenge verbraucht wurde.

mit absolutem Äther die beigemengten Salze (NaBr, NaCl) völlig zu entfernen. Die organische Substanz war jedoch in Chloroform ziemlich gut löslich, wodurch ihre Befreiung von anorganischen Beimengungen gelang. Nach Abdunsten des Chloroforms hinterblieb ein hellbrauner klarer Sirup, den wir nochmals in wenig Wasser lösten, von den geringen unlöslichen Beimengungen (Öltröpfchen) abfiltrierten und vom Filtrat im Vakuum über Chlorcalcium das Wasser entfernten. Auf diese Art erhielten wir einen hellbraunen, äußerst zähen klaren Sirup, der sich durch einen schwachen charakteristischen Geruch und einen auffallend bitteren Geschmack auszeichnet.

Da eine Reinigung durch Destillation oder Kristallisation vorläufig nicht gelang, suchten wir uns, ohne die vorliegende Substanz als ein vollständig gereinigtes Produkt von unbedingt einheitlicher Zusammensetzung ansprechen zu wollen, durch einige analytische Daten über ihre Zusammensetzung zu orientieren.

Die Elementaranalyse sowie die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Wasser¹⁷ ergaben übereinstimmend, daß der Körper 9 Kohlenstoffatome besitze, also aus drei Molekülen Milchsäurealdehyd aufgebaut sei. Die aus den Werten der Elementaranalyse errechnete Bruttoformel stimmt nicht auf ein Kondensationsprodukt von 3 Molekülen Milchsäurealdehyd (Formel II), ließe sich aber mit den Werten für $3 C_3H_6O_2 - 1 H_2O$ relativ gut in Einklang bringen.

Zur restlosen Klärung der Zusammensetzung des erhaltenen Kondensationsproduktes wird man das Ergebnis weiterer Reinigungsversuche und die Darstellung entsprechender Derivate abwarten müssen. Daß es sich hier nicht um ein zufällig isoliertes Gemenge von Kondensationsprodukten handelt, geht aus der Reproduzierbarkeit des Versuches hervor. Es wurde dabei genau so wie bei dem früheren Versuche gearbeitet, nur wurde der Rückstand des Chloroformextraktes vorläufig nicht mit Wasser behandelt, sondern direkt zur Analyse gebracht. Dabei zeigte sich ein Kohlenstoffgehalt von 49·5%, während die aus dem ersten Versuch erhaltene, zum Schluß mit Wasser behandelte Substanz 54·7% C enthielt. Durch nachträgliches Behandeln mit Wasser, wobei wie oben ebenfalls einige Öltröpfchen zurückblieben, und Wiedereindampfen wie beim ersten Versuch ließ sich aber ein Sirup isolieren, der, soweit man es bei nicht kristallisierten Verbindungen erwarten kann, mit dem ersten Produkt übereinstimmende Resultate lieferte (54·6% C), obwohl beim ersten Versuch direkt die aus dem Bromacetal erhaltene wässrige Lösung von Milchsäurealdehyd, beim zweiten hingegen der reine kristallisierte Milchsäurealdehyd zur Anwendung gelangt war.

¹⁷ Die Gefrierpunktsdepression hatte sich nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur nicht geändert; es kann also dem Kondensationsprodukte kein Milchsäurealdehyd beigemengt sein.

Versuche, durch Kochen von Dibrompropionacetal mit Wasser auf analoge Weise wie beim Milchsäurealdehyd zum Brenztraubenaldehyd zu gelangen, zeigten, daß sich das Dibromacetal auf diese Weise bedeutend schwerer verseifen läßt. Es trat nur zu einem viel geringeren Teil Umsetzung ein als beim Monobromacetal¹⁸.

Da die Darstellung von Brenztraubenaldehyd auf diesem Wege wenig Aussicht auf Erfolg bietet, versuchten wir, angeregt durch die Ergebnisse der Versuche von W. Denis¹⁹, bzw. W. L. Evans und Ch. H. Waring²⁰, bei der Oxydation von Acetol, bzw. Dioxyaceton zum Brenztraubenaldehyd, bzw. Oxybrenztraubenaldehyd mit Kupferacetat in wässriger Lösung, diese Methode auf den Milchsäurealdehyd anzuwenden, um auf diese Weise zum Brenztraubenaldehyd zu gelangen.

Es wurde auch tatsächlich bei allen Versuchen die einem Grammatom Sauerstoff entsprechende Menge Kupferoxydul annähernd gefunden, gleichgültig, ob wir von reinem kristallisiertem Milchsäurealdehyd oder von der durch Verseifen des Bromacetals erhaltenen wässrigen Lösung ausgingen.

Wir versuchten sowohl die Aufarbeitung nach Denis (Ausäthern der vom Kupferoxydul befreiten wässrigen Lösung) als auch die nach der Methode von Evans und Waring (Fällen des in Lösung gegangenen Kupfers durch Schwefelwasserstoff und Konzentrieren dieses Filtrates durch Abdampfen des Wassers im Vakuum bei 30°). Beide führten zu Extrakten, bzw. Destillaten, die Fehlingsche Lösung stark reduzierten und mit Phenylhydrazin momentan die gelbe Fällung des Methylglyoxalosazons vom Schmelzpunkt 145° (gefunden 143°) gaben.

Da der Milchsäurealdehyd nach der Menge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls ungefähr 1 Grammatom Sauerstoff aufgenommen hatte, lassen diese beiden Beobachtungen ohne weiteres den Schluß zu, daß Lösungen vorlagen, die den Brenztraubenaldehyd in nennenswerter Menge enthielten. Versuche, aus diesen Lösungen durch Abdestillieren des Wassers zum Brenztraubenaldehyd in Substanz zu gelangen, schlugen aber, wohl infolge der großen Flüchtigkeit desselben mit Wasserdämpfen, fehl. Die Versuche hatten andererseits neuerlich die merkwürdige Tatsache bestätigt, daß bei Oxydationen mit Kupferacetat, entgegen den sonst allgemein beobachteten Tatsachen bei Oxydationen mit anderen Oxydationsmitteln, die Oxydation nicht bei der Carboxyl-, sondern bei der Hydroxylgruppe eintritt.

Da in der vorliegenden Arbeit der Weg ausgearbeitet wurde, auf dem man in verhältnismäßig einfacher Art zum reinen kristallisierten Milchsäurealdehyd gelangen kann, und durch die vorstehenden Versuche angedeutet wurde, daß sich

¹⁸ Dworzak und Pfifferling, l. c.

¹⁹ Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 583.

²⁰ Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 2678.

dieser durch Kupferacetat ohne Schwierigkeiten zu Brenztraubenaldehyd oxydieren läßt, scheint damit die Möglichkeit zur Darstellung von Brenztraubenaldehyd auf diesem Wege gegeben; es bedarf noch der Überwindung der experimentellen Schwierigkeiten, die sich bei seiner Isolierung aus der Lösung ergeben.

Beschreibung der Versuche.

I. α -Brompropionaldehyddiäthylacetal.

Der zur Bromierung benötigte Parapropionaldehyd wurde auf folgende Art hergestellt: Der über Chlorcalcium gut getrocknete und sorgfältig fraktionierte Propionaldehyd²¹ wird in einer geräumigen Stöpselflasche unter Kühlung mit Eiskochsalz tropfenweise mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure versetzt, bis die bei jedem einfallenden Tropfen entstehende Trübung auch bei kräftigem Umschütteln nicht mehr verschwindet. Von diesem Punkt an setzt man noch weitere 3–4 Tropfen Schwefelsäure zu, bis die Flüssigkeit eine schwach gelblich-grüne Färbung angenommen hat. Das Reaktionsgemisch wird nun mehrere Tage im Eisschrank stehen gelassen. Zur Aufarbeitung versetzt man das durch Kältemischung gekühlte Reaktionsgemisch mit festem Natriumhydrokarbonat, bis auch bei kräftigem Umschütteln keine Gasentwicklung mehr erfolgt. Nun spült man mit Wasser in einen Scheidetrichter, wäscht mit Wasser bis zur vollständig neutralen Reaktion, trocknet über Chlorcalcium und fraktioniert im Vakuum. Kp.₁₀ 60·5–61° (unkorr.); Ausbeute 60–70% der Theorie.

Die Darstellung des Bromacetals geschah nach der von D w o r z a k und P f i f f e r l i n g²² beschriebenen Methode durch Bromieren des Paraldehyds bei –10 bis –5° und nachherige Acetalisierung des rohen Bromierungsproduktes mit absolutem Äthylalkohol. Kp.₁₀ = 69°; Ausbeute 35–40% der Theorie²³.

II. Milchsäurealdehyd (α -Oxypropionaldehyd).

1. Darstellung von kristallisiertem Milchsäurealdehyd durch Verseifen von α -Brompropionacetal.

50 g Bromacetal wurden mit 150 g Wasser 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht; nach dem Erkalten wurde mit 1 n. Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. Verbraucht 220·95 cm³; berechnet 236·0 cm³.

Die titrierte Flüssigkeit wurde nun zur Entfernung nicht verseiften Bromacetals mehrmals mit kleinen Portionen Äther ausgeschüttelt. Die so erhaltene wässrige Lösung, die außer

²¹ Der Propionaldehyd wurde durch katalytische Dehydrierung von *n*-Propylalkohol am Messingkontakt bei ca. 530° dargestellt; vgl. Franke und Gröger, Monatsh. f. Ch. 43, 55.

²² Monatsh. f. Ch. 48, 252. Vgl. dazu auch Freundler und Ledru. Compt. rend. 140, 795.

²³ Die früher von dem einen von uns angegebene maximale Ausbeute von 30% konnte dadurch gesteigert werden, daß wir jetzt in einer Apparatur arbeiteten, die durch Glasschliff verschlossen war; dadurch läßt sich ein viel reineres Rohprodukt erhalten als in einer durch Kork verschlossenen Apparatur, was die fraktionierte Destillation wesentlich erleichtert.

dem anorganischen Salz nur den Milchsäurealdehyd enthält, wurde im Meßkolben auf 500 cm^3 aufgefüllt und in 2 cm^3 eine Reduktionsbestimmung unternommen. 2 cm^3 der Lösung gaben $0\cdot1133\text{ g CuO}$, entsprechend $0\cdot0551\text{ g Aldehyd}$; in 500 cm^3 sind daher $13\cdot8\text{ g Milchsäurealdehyd}$ enthalten. Bei den Reduktionsbestimmungen wurde allgemein folgendermaßen verfahren: Die Lösung, die ungefähr 1% Aldehyd enthalten soll, wird mit einem Überschuß an Fehlingscher Lösung 2—3 Stunden stehengelassen. Nach dieser Zeit ist die anfangs entstehende schmutzigrüne Trübung der Flüssigkeit verschwunden und am Boden des Becherglases hat sich das Kupferoxydul in leicht filtrierbarer Form abgesetzt. Die Flüssigkeit wird nun durch einen Porzellansintertiegel dekantiert und so lange gewaschen, bis das Filtrat vollkommen farblos abläuft. Nach dem Trocknen wird im Luftbad geglüht und als CuO gewogen. $1\text{ g CuO} = 0\cdot488\text{ g Milchsäurealdehyd}$ ²⁴.

Die wässrige Lösung des Milchsäurealdehyds wurde mit kristallisiertem Natriumsulfat gesättigt und zwei Tage im Schacherlapparat mit Äther extrahiert. Im Siedekolben waren nach dieser Zeit zwei Schichten vorhanden:

Ätherische Schicht: 70 cm^3 . 2 cm^3 gaben $0\cdot1461\text{ g CuO}$, entsprechend $2\cdot5\text{ g Milchsäurealdehyd}$ in 70 cm^3 .

Wässrige Schicht: 50 cm^3 . $0\cdot5\text{ cm}^3$ gaben $0\cdot2029\text{ g CuO}$, entsprechend $9\cdot8\text{ g Milchsäurealdehyd}$ in 50 cm^3 .

Im ganzen wurden also durch zweitägiges Ausäthern $12\cdot3\text{ g Milchsäurealdehyd}$, d. i. zirka 90% der vorhandenen Menge extrahiert.

Die wässrige Lösung (50 cm^3) wurde nun mit wasserfreiem Natriumsulfat so lange versetzt, bis ein fester Kristallklumpen entstanden war. Der zerkleinerte Klumpen wurde im Soxhletapparat zirka 5 Stunden ausgeäthert. Eine Probe des extrahierten Salzes reduzierte Fehlingsche Lösung nur äußerst schwach.

Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden nun im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur vom Äther befreit und der Rückstand destilliert.

Ergebnis der Destillation ²⁵ bei 9 mm :

30—70° ... Wasser
70—110° ... farbloses, noch etwas wässriges Destillat
112—115° ... 8 g grünlichgelbe Hauptfraktion.

²⁴ Bestimmt an einer Einwage von reinem, kristallisiertem Milchsäurealdehyd auf dieselbe Art; vgl. Seite 470. Wohl (l. c.) fand bei der Titration mit Fehlingscher Lösung das Reduktionsvermögen des Milchsäurealdehyds zu 92% der Glukose; berechnet man daraus die obenstehende Relation, so ergäbe sich $1\text{ g CuO} = 0\cdot486\text{ g Milchsäurealdehyd}$, was nicht nur eine völlige Bestätigung des obigen Wertes ist, sondern auch zeigt, daß zwischen beiden Methoden kein prinzipieller Unterschied besteht. Wir zogen die gravimetrische Bestimmung vor, weil der Endpunkt der Titration nicht immer gut erkennbar ist.

²⁵ Auf die bereits im theoretischen Teile gegebene, ausführliche Beschreibung der Erscheinungen bei der Destillation im Vakuum sei hier verwiesen.

Aus der Fraktion 70—110° schied sich nach längerem Stehen 0·7 g kristallisierter Milchsäurealdehyd aus. Die Hauptfraktion erstarrte nach mehrtägigem Stehen zu einem dicken Kristallbrei; durch Behandeln mit absolutem Äther wurden 5·5 g kristallisierter Milchsäurealdehyd gewonnen. Die Ausbeute an völlig reinem kristallisiertem Milchsäurealdehyd beträgt demnach 35·4% der Theorie.

Ein zweiter Versuch mit 50 g Bromacetal hatte das gleiche Ergebnis. Als aber eine Verseifung mit 115 g Bromacetal durchgeführt wurde, entsprach der Laugenverbrauch wohl einer 90% igen Umsetzung, doch konnten nur 9·2 g kristallisierter Aldehyd, entsprechend ca. 22% der Theorie, gewonnen werden. Es wird also für präparative Darstellung am günstigsten sein, die Verseifung mit ca. 50 g Bromacetal durchzuführen.

2. Elementaranalyse.

0·1234 g Substanz gaben . . .	0·2196 g CO ₂ , 0·0870 g H ₂ O
Gefunden	C 48·53, H 7·89%
Berechnet für C ₃ H ₆ O ₂	C 48·62, H 8·17%

3. Molekulargewicht nach Beckmann.

a) 0·0727 g kristallisierter Milchsäurealdehyd, gelöst in 18·508 g Wasser, gaben eine Gefrierpunkterniedrigung von 0·05°.

Gefunden	M 146·1
Berechnet für C ₆ H ₁₂ O ₄	M 148·1

Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Gefrierpunkterniedrigung 0·105°.

Gefunden	M 69·6
Berechnet für C ₃ H ₆ O ₂	M 74·0

b) Untersuchung des noch etwas wasserhaltigen Destillats 70—110°.

Nach längerem Stehen (3—4 Tage), als sich die Menge der abgeschiedenen Kristalle nicht mehr vermehrt hatte, wurde die Mutterlauge untersucht, da es von Interesse schien, wieviel Milchsäurealdehyd und in welcher Form sie denselben enthielt.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst durch eine Reduktionsbestimmung der Gehalt festgestellt.

0·2934 g der Mutterlauge gaben 0·4182 g CuO, entsprechend 0·2032 g Milchsäurealdehyd; die Lösung ist also 69% ig.

Dann wurde eine Einwaage davon (0·5589 g, enthaltend nach obigem 0·3872 g Milchsäurealdehyd) mit 20·73 g Wasser verdünnt und das Molekulargewicht bestimmt.

0·3872 g Milchsäurealdehyd in 20·90 g Wasser erniedrigten den Gefrierpunkt um 0·36°.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht M 95·7, welches also auf ein Gemisch von überwiegend monomerem mit etwas dimerem Milchsäurealdehyd hinweist.

4. Bestimmung des genauen Reduktionswertes des Milchsäurealdehyds.

0·1496 g reiner kristallisierter Aldehyd wurden in zirka 20 cm³ Wasser gelöst und 50 cm³ Fehling'sche Lösung zuge-

geben. Nach 3 Stunden wurde abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen: Auswage 0.3064 g CuO.

Es entspricht somit $0.3064 \text{ g CuO} = 0.1496 \text{ g Milchsäurealdehyd}$ oder $1 \text{ g CuO} = 0.4882 \text{ g Milchsäurealdehyd}$ ²⁶.

III. Derivate des Milchsäurealdehyds.

Zur Darstellung des Phenylhydrazons wurde genau nach Wohl²⁷ verfahren, doch konnte auch bei Wiederholung des Versuches mit frisch destilliertem Aldehyd und äußerer Kühlung mit Eiswasser nur das Phenylsazon erhalten werden. Nach Umkristallisieren aus verdünntem wässrigem Alkohol wurde der Schmelzpunkt, übereinstimmend mit den Angaben Wohls, zu 145° gefunden. Das nach Hermann O. L. Fischer²⁸ dargestellte *p*-Nitrophenylhydrazon schmolz, nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol, bei 126.5° (korr.); Schmelzpunkt nach Fischer 128°.

IV. Einwirkung verdünnter Alkalien.

A. Die Einwirkung 1%iger Natronlauge auf Milchsäurealdehyd.

Zunächst wurden folgende zwei Parallelversuche angesetzt: Je 0.74 g kristallisierter Milchsäurealdehyd (0.01 Mol) wurden in etwa 20 cm³ Wasser gelöst, 18.65 cm³ 1 n. Natronlauge (enthaltend 0.7642 g NaOH) zugefügt und mit Wasser auf 75 cm³ verdünnt. Beide Versuche blieben in verkorkten Kolben (zufällig von verschiedener Größe) bei Zimmertemperatur stehen; die Lösungen färbten sich hellgelb (Versuch a), bzw. etwas bräunlich (Versuch b).

Versuch a) wurde nach acht Tagen aufgearbeitet, und zwar zunächst durch Neutralisation mit 1 n. Salzsäure untersucht, ob ein Laugenverbrauch (also Säurebildung) zu konstatieren sei.

Zur Neutralisation verbraucht . .	13.47 cm ³ 1 n. HCl
Die Lösung enthielt	18.65 cm ³ 1 n. NaOH
Differenz	<u>5.18 cm³</u>

Dieser Laugenverbrauch war etwas größer, als er hätte sein müssen (5 cm³), wenn aus je 2 Mol Milchsäurealdehyd nach Eintritt der Cannizzaro-Reaktion 1 Mol Milchsäure entstanden wäre²⁹.

Versuch b) blieb noch einige Tage stehen, zur Vergewisserung, ob der Laugenverbrauch dadurch nicht vermehrt würde und wurde dann in derselben Weise mit 1 n. Salzsäure neutralisiert.

Zur Neutralisation verbraucht . .	16.20 cm ³ 1 n. HCl
Die Lösung enthielt	18.65 cm ³ 1 n. NaOH
Differenz	<u>2.45 cm³</u>

²⁶ Übereinstimmung mit dem von Wohl bei der Titration gefundenen Wert; siehe Anmerkung 24, Seite 463.

²⁷ B. 41, 3611.

²⁸ B. 60, 481.

²⁹ Vgl. A. Franke, Monatsh. f. Chem. 21, 213, 1122; α -Oxyisobuttersäure aus α -Oxyisobutyraldehyd.

Daß überraschenderweise trotz der verlängerten Einwirkungsdauer ein geringerer Laugenverbrauch zu verzeichnen war, ließ sich zwanglos nur so erklären, daß das Auftreten von Säure nicht einer Cannizzaro-Reaktion, sondern einer Oxydation durch Luftsauerstoff (kleinere Oberfläche bzw. kleineres Luftvolumen bei Versuch b) zuzuschreiben sei.

Versuch c). Folgender Versuch bestätigte die Annahme, daß Milchsäurealdehyd in alkalischer Lösung bei Zutritt von Luftsauerstoff oxydiert wird. Eine Lösung von 10.5 g Milchsäurealdehyd in 200 cm³ Wasser³⁰ wurde mit 173.25 cm³ 1 n. Natronlauge vermischt und 8 Tage im offenen Becherglas stehen gelassen.

Zur Neutralisation verbraucht .	100.88 cm ³ 1 n. H ₂ SO ₄
Die Lösung enthielt	173.25 cm ³ 1 n. NaOH
Differenz	72.37 cm ³

Es wurde also etwas mehr als die Hälfte jener Menge Lauge verbraucht, die bei der Entstehung von 1 Mol Säure aus 1 Mol Milchsäurealdehyd auftreten mußte. Propylenglykol ließ sich durch erschöpfendes Ausäthern des wieder schwach alkalisch gemachten Reaktionsproduktes nicht gewinnen, was ebenfalls gegen das Stattfinden einer Cannizzaro-Reaktion im vorliegenden Falle spricht.

So wenig der feste Milchsäurealdehyd, bzw. seine neutralen oder sauren Lösungen durch Luftsauerstoff verändert werden, so erweist er sich in alkalischer Lösung als ziemlich oxydabel; zur Ausschaltung der unerwünschten Oxydationswirkung beim Studium der Laugeneinwirkung wurden daher die folgenden Versuche unter Luftausschluß ausgeführt.

Versuch d). Eine Lösung von 3.5 g Milchsäurealdehyd in 200 cm³ Wasser wurde mit 99 cm³ 1 n. NaOH vermischt und 8 Tage unter Stickstoff stehen gelassen.

Zur Neutralisation verbraucht .	92.16 cm ³ 1 n. H ₂ SO ₄
Die Lösung enthielt	99.0 cm ³ 1 n. NaOH
Differenz	6.84 cm ³

In $\frac{1}{6}$ der Lösung wurde in der Kälte eine Reduktionsbestimmung ausgeführt; es ergaben sich 0.2214 g CuO, das ist, auf Milchsäurealdehyd berechnet, 0.6 im Gesamtvolumen.

In $\frac{1}{12}$ der Lösung wurde in der Hitze eine Reduktionsbestimmung gemacht und dabei 0.4547 g CuO, d. i. 2.64 g reduzierender Substanz im Gesamtvolumen gefunden, wenn man der Berechnung das Reduktionsvermögen des Milchsäurealdehyds zugrunde legt³¹.

Ein Teil der restlichen Lösung, die durch Abdampfen im Vakuum auf 100 cm³ konzentriert worden war, wurde mit Phenylhydrazin, Essigsäure und Natriumacetat 5 Stunden im zugeschmolzenen Rohr in der Wasserbadkanone erhitzt. Nach dieser Zeit hatten sich braune, harzige Klumpen gebildet, die nicht näher untersucht wurden. Ebenso mißlang ein Versuch, mit Benzylphenylhydrazin ein Hydrazon zu isolieren.

³⁰ Die Lösung enthielt außer dem Milchsäurealdehyd noch Natriumbromid; ihr Gehalt war durch Reduktionsbestimmung festgestellt worden.

³¹ Milchsäurealdehyd reduziert in der Kälte bereits vollständig; an anderer Stelle (Anm. 4, Seite 460) überzeugten wir uns, daß auch bei anhaltendem Kochen des Filtrats nicht die geringste Reduktionswirkung zu beobachten ist.

B. Die Einwirkung 4% iger Natronlauge auf Milchsäurealdehyd.

Versuch a): Eine Lösung von 13.0 g Milchsäurealdehyd in 350 cm³ Wasser wurde mit einer Lösung von 20 g reinstem Natriumhydroxyli in 120 cm³ Wasser versetzt und bei vollständigem Luftabschluß stehen gelassen. Nach 2 Tagen wurde 1 cm³ herauspipettiert; 1 cm³ der Lösung gab in der Kälte 0.0116 g CuO, entsprechend 0.0057 g Milchsäurealdehyd, d. i. zirka 40% der angewendeten Menge. Nach weiteren drei Tagen wurde mit 2 n. Salzsäure neutralisiert (Verbrauch 234.12 cm³ 2 n. HCl) und in der Kälte eine Reduktionsbestimmung unternommen. 2 cm³ gaben in der Kälte 0.0074 g CuO; das Filtrat wurde aufgeköcht, wodurch schließlich weitere 0.0613 g CuO erhalten wurden.

Die neutralisierte wässrige Lösung wurde im Vakuum zur Trockene verdampft und der Salzurückstand mit absolutem Äthylalkohol extrahiert. Nach Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein zäher, dunkel gefärbter Rückstand, der, wie eine Prüfung in einem kleinen Teil zeigte, noch beträchtliche Mengen Halogen enthielt.

Die Aschenbestimmung ergab aus 0.2555 g des Rückstandes 0.0596 g anorganische Substanz (ca. 23%).

Zur weiteren Reinigung wurde der Rückstand in absolutem Methylalkohol gelöst, die braune Lösung mit Tierkohle in der Kälte geschüttelt und die von der Tierkohle³² abfiltrierte, jetzt bedeutend hellere Lösung mit absolutem Äther gefällt. Es wurde von dem voluminösen flockigen Niederschlag abfiltriert, vom Filtrate das bis 40° Übergehende abdestilliert und der Rest in einer tiefen Porzellanschale im Wasserbad verdampft.

Die Aschenbestimmung in dem so gereinigten Produkt ergab aus 0.0301 g Substanz 0.0035 g anorganisches Salz (ca. 11%).

Da es auf beide vorstehende Arten nicht gelungen war, das anorganische Salz im wesentlichen zu entfernen, wurde nun in Chloroform gelöst, vom Unlöslichen abfiltriert und das Chloroform im Vakuum verdunstet. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, von geringen Mengen ausgeschiedener Öltröpfchen filtriert und die Lösung im Vakuum über Chlorcalcium zur Trockene gebracht. Auf diese Art blieb ein gelblich-brauner, durchsichtiger äußerst zäher Sirup zurück.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

a) 0.0847 g Substanz, gelöst in 19.20 g Wasser, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von . . . 0.04°.

Gefunden M 205.1

b) 0.1641 g Substanz, gelöst in 17.81 g Wasser, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von . . . 0.09°.

Gefunden M 190.4

Nach 24stündigem Stehen war die Depression 0.09°, daher unverändert.

³² Die abfiltrierte Tierkohle wurde mit Wasser ausgeköcht; die so erhaltene Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung nur mehr sehr schwach. Die Tierkohle adsorbierte also nur einen geringen Teil der Substanz.

Elementaranalyse:

a) 0·1905 g Substanz gaben . . .	0·3773 g CO ₂ , 0·1277 g H ₂ O
Gefunden	C 54·02, H 7·50%
b) 0·1431 g Substanz gaben . . .	0·2871 g CO ₂ , 0·0968 g H ₂ O
Gefunden	C 54·72, H 7·57%

Reduktionswirkung gegenüber Fehlingscher Lösung:

0·1365 g Substanz gaben in der Kälte nach 12stündigem Stehen 0·0230 g CuO, nach Aufkochen des Filtrats weitere 0·2754 g CuO.

Versuch b): 5 g reiner kristallisierter Milchsäurealdehyd wurden in Wasser gelöst, 7·2 g reinstes Natriumhydroxyd, gelöst in 120 cm³ Wasser, zugefügt und das Ganze auf 180 cm³ verdünnt. Die Lösung wurde unter völligem Luftabschluß 5 Tage stehen gelassen. Die mit Salzsäure neutralisierte Lösung wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Salzzrückstand mit absolutem Methylalkohol extrahiert; da nur Chlorid vorhanden war, ging hierbei weniger Salz in Lösung.

Nun wurde die methylalkoholische Lösung mit Tierkohle geschüttelt und filtriert, wobei sie beträchtlich heller wurde, und der Methylalkohol wieder abgedampft. Durch Lösen in Chloroform wurde auch hier eine völlige Trennung vom anorganischen Salz erzielt. Nach Vertreiben des Chloroforms im Vakuum wurde der Rückstand zur Verbrennung gebracht.

0·1104 g Substanz gaben . . .	0·2028 g CO ₂ , 0·0737 g H ₂ O
Gefunden	C 50·1, H 7·47%

Die Zahlen lassen, im Vergleich mit den bei Versuch a) erhaltenen Werten, den Schluß zu, daß noch eine geringe Menge Chloroform der Substanz beigemischt war. Tatsächlich zeigte sich auch bei einem Versuch, das Produkt zum Zwecke der Molekulargewichtsbestimmung in Wasser zu lösen, daß ein in Wasser unlöslicher Teil darin enthalten war. Es wurde daher der Rückstand des Chloroformextraktes wieder mit wenig Wasser behandelt, von der geringen Menge des Wasserunlöslichen abfiltriert und das Filtrat über Chlorcalcium im Vakuum zur Trockene gebracht.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0·1259 g Substanz, gelöst in 19·94 g Wasser, gaben eine Gefrierpunktsdepression von 0·065 g.

Gefunden M 180·7

Nach 24 stündigem Stehen hatte sich die Depression nicht geändert.

E l e m e n t a r a n a l y s e :

0·1908 g Substanz gaben . . . 0·3818 g CO₂, 0·1427 g HO₂
 Gefunden C 54·57, H 8·37%.

Die jetzt erhaltenen Analysenzahlen stimmen, soweit dies bei der Beschaffenheit der Substanz, die keine Möglichkeit zur Reinigung durch Destillation oder Kristallisation bot, zu erwarten war, mit den bei Versuch a) erhaltenen überein.

V. Oxydation von Milchsäurealdehyd zu Brenztraubenaldehyd.

Zunächst wurde ein Versuch angesetzt, der nach der von Evans und Waring³³ angegebenen Methode aufgearbeitet wurde.

1. 3·7 g kristallisierter Milchsäurealdehyd wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und dieser Lösung 30 g Kupferacetat zugefügt. Nach achttägigem Stehen hatten sich 6·5 g Kupferoxydul abgeschieden, während für 1 Grammatom Sauerstoff 7·8 g Kupferoxydul berechnet sind. Die vom Kupferoxydul abfiltrierte Lösung wurde in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gefällt, vom Kupfersulfid abfiltriert und das gelb gefärbte Filtrat im Vakuum bei 30° möglichst von Wasser und Essigsäure befreit. Im Rückstand konnte kein Aldehyd nachgewiesen werden, doch reduzierte das Destillat Fehling'sche Lösung sehr stark und gab mit Phenylhydrazin sofort das gelbe Osazon.

2. Es wurde nun bei einem zweiten Versuch der Brenztraubenaldehyd aus der vom Kupferoxydul abfiltrierten Lösung durch Ausäthern zu gewinnen gesucht.

Eine durch Verseifen von Bromacetal erhaltene Lösung von 19·3 g Milchsäurealdehyd in 500 cm³ Wasser wurde mit 180 g Kupferacetat versetzt³⁴. Hier wurde beobachtet, daß die Oxydation längere Zeit in Anspruch nahm. Durch Ausäthern im Schacherlapparat wurde ein noch stark sauer reagierender Ätherauszug erhalten. Nach Abdunsten des Äthers wurde mit wenig Wasser aufgenommen und durch Calciumcarbonat möglichst zu neutralisieren versucht. Durch Ausäthern dieser Lösung konnte eine ätherische Lösung erhalten werden, die nach Abdunsten des Äthers und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser auf ihr Verhalten gegen Fehling'sche Lösung bzw. Phenylhydrazin geprüft wurde. Es konnte wiederum die starke Reduktionswirkung und die momentane Bildung des Osazons beobachtet werden. Da sich bei diesem Versuch gezeigt hatte, daß Brenztraubenaldehyd durch Äther aus der kupferacetathaltigen Lösung nur unvollkommen extrahiert wird, wendeten wir bei dem folgenden Versuch wieder die Aufarbeitung nach Evans und Waring an.

³³ Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 2678.

³⁴ Da die Lösung noch Natriumbromid enthielt, fiel zuerst Kupferbromür und erst nach diesem Kupferoxydul aus.

3. 5.4 g kristallisierter Milchsäurealdehyd wurden in 150 cm^3 Wasser gelöst und 44 g Kupferacetat zugegeben. Die Lösung wurde unter häufigem Umschütteln 14 Tage stehen gelassen, vom Kupferoxydul abfiltriert und im Filtrate mit Schwefelwasserstoff das Kupfer gefällt. Das Filtrat vom Kupfersulfid wurde durch Abdestillieren des Wassers im Vakuum bei 30° zu konzentrieren gesucht. Als Vorlagen dienten ein größerer Rundkolben und eine durch Eis-Kochsalz gekühlte Ente. Nachdem alles Wasser abgedampft war, blieb im Kolben ein braun gefärbter Rückstand, der mit Fehling'scher Lösung geprüft wurde. Beim Aufkochen schied sich aber statt des erwarteten roten Kupferoxyduls, schwarzes Kupfersulfid ab. Der Rückstand war zum größten Teil in Äther löslich und es hinterließ nach Trocknen der ätherischen Lösung und Abdunsten des Äthers von der letzteren ein braun gefärbter, merkaptanähnlich riechender Sirup³⁵. Die im Vorlagekolben und in der Ente kondensierten Destillate wurden mit Phenylhydrazin geprüft. Es zeigt sich dabei, daß in der Ente mehr Brenztraubenaldehyd war als in dem Vorlagekolben. Das sofort ausfallende Osazon wurde abfiltriert, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und durch seinen Schmelzpunkt 143° mit dem Methylglyoxalosazon (F. P. 145°) identifiziert.

Ein Teil der Destillate wurde im Vakuum über Chlorcalcium und Kaliumhydroxyd vom Wasser befreit, wobei fast gar kein Rückstand blieb. Der restliche Teil der Destillate wurde mit Natriumsulfat gesättigt und 2 Tage im Schacherlapparat ausgeäthert. Durch Prüfen mit Phenylhydrazin konnte eine fast vollständige Extraktion nachgewiesen werden.

Es sei uns auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. A. Franke, an dessen Institut die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die stete wohlwollende Förderung derselben zu danken.

³⁵ Es ist bemerkenswert, daß Evans und Waring beim Dioxyaceton, bzw. Oxybrenztraubenaldehyd von der Bildung schwefelhaltiger Produkte nichts erwähnen.