

Über cyclische Acetale

(I. Mitteilung)

Von

Rudolf Dworzak und Theresia M. Lasch

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. November 1928)

Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Acetale mehrwertiger Alkohole stellte Emil Fischer¹ das Benzal des Trimethylenglykols durch Einwirkung gasförmigen Chlorwasserstoffs bei 0° auf das Gemisch des Glykols mit Benzaldehyd dar. Versuche, auf demselben Wege die Benzale des Äthylen- und Propylenglykols zu erhalten, mißlingen. Während A. Verley² wohl nur irrtümlich das Benzal des Äthylen-glykols dargestellt zu haben vermeinte³, wird das des Propylenglykols zum erstenmal von Gerhardt⁴ erwähnt.

Untersuchungen, die vor kürzerer Zeit im hiesigen Institute über die Benzalbildung von Glykolen angestellt worden waren⁵ und sich auf ein umfangreicheres experimentelles Material erstreckten, führten zu dem Ergebnis, daß ganz allgemein beim Arbeiten mit trockenem, gasförmigem Chlorwasserstoff in der Kälte nur die β -Glykole Benzale liefern, diese aber leicht und teilweise in Form schön kristallisierter Körper. Hibbert (l. c.) konnte durch Anwendung anderer Versuchsbedingungen — u. zw. zehnstündiges Kochen des Glykol-Aldehydgemisches mit etwas 40%iger Schwefelsäure als Katalysator — auch das Benzal des Äthylenglykols einwandfrei erhalten und dadurch die Möglichkeit der Benzalbildung bei α -Glykolen zum ersten Male sicher nachweisen. Doch auch beim Arbeiten mit Schwefelsäure in der Hitze lassen sich die 1,3-Glykole noch merklich leichter benzalisieren als die 1,2-Glykole. Hibbert zeigte dies, indem er auf ein Gemisch von je einem Mol α - und β -Glykol nur 1 Mol — also eine zur völligen Acetalisierung beider Glykole ungenügende Menge — Aldehyd nebst Schwefelsäure einwirken ließ und in diesem Falle das Acetal mit dem sechsgliedrigen Ring in einer vielfach größeren Menge neben dem fünfgliedrigen Ring erhielt.

Diese bei der Reihe der Benzale festgestellte ausgesprochene Bevorzugung des Sechsrings gegenüber dem Fünfring erscheint um so auffälliger, als es nach den einschlägigen Arbei-

¹ B. 27, 1537.

² C. r. 128, 317.

³ Vergleiche H. Hibbert und J. A. Timm, Journ. Am. Chem. Soc. 46, 1283 ff.

⁴ Zentralblatt 1912 II, 1953.

⁵ Franke und Gigerl, Monatsh. f. Ch. 49, 8.

ten der letzten Zeit über die Acetonverbindungen der Polyalkohole und Zucker als sicher angenommen werden muß, daß dort die α -Stellung der Hydroxyle einen unbedingten Vorzug bezüglich der Leichtigkeit der Bildung von Acetonverbindungen einnimmt.

Fischer und Pfähler⁶ hatten seinerseit „zur Sicherung der Anschauungen über die Struktur des Acetonglycerins zunächst den Versuch wiederholt, Trimethylenglykol mit Aceton zu vereinigen. Bei längerem Stehen mit wasserfreier, acetonischer Salzsäurelösung, also bei Bedingungen, die beim Äthylen- und Propylenglykol leicht zu Acetonverbindungen führen, wird Trimethylenglykol kaum verändert.“ Bald darauf konnte zwar Boeseken⁷ auch die Bildung der Acetonverbindung des Trimethylenglykols nachweisen, gleichzeitig aber neuerdings darauf hinweisen, daß das Gleichgewicht zu ihrer Bildung sehr ungünstig liegt. Einen zahlenmäßigen Ausdruck erbringt er hiefür⁸ in nachstehender Tabelle:

	K_{18}	
ethanediol	0·14	„ K_{18} est la constante de formation du complexe à 18° et en solution concentrée.“
propanediol 1,2	0·44	
propanediol 1,3	0·026	

und kommt zu dem Schlusse: „Très remarquable est le chiffre obtenu avec le propanediol-1,3; il fait voir que les OH du β -glykol saturé et à chaîne ouverte se trouvent très rarement dans une position favorable. Ce resultat est d'importance pour l'interprétation de la constitution des produits de condensation des polyalcools et des sucres avec les aldehydes et les cétones.“ Die im letzten Teil dieses Zitates liegende Verallgemeinerung der nur an den Acetalen des Acetons gemachten Beobachtungen auf Aldehyde und Ketone überhaupt, die die Neigung zur Acetalbildung nur aus der Konstitution des Glykols abzuleiten sucht, läßt sich nach dem jetzt vorliegenden Tatsachenmaterial keineswegs mehr rechtfertigen. Bezüglich des Acetons allerdings hat sich die Bevorzugung der Fünfringbildung auch weiterhin bestätigt, so daß Freudenberg⁹ zusammenfassend bemerkte: „...denn wo Aceton die Wahl hat, einen 5- oder 6-Ring zu bilden, z. B. beim Glyzerin, wählt es den 5-Ring¹⁰.“

Diese Verschiedenheit zwischen Acetonverbindungen und Benzalen erscheint deshalb besonders interessant, weil die beiden Arten von Acetalen sich nur durch die am ehemaligen Carbonylkohlenstoffatom haftenden Reste unterscheiden, dagegen bezüglich der am Ringschluß beteiligten Atome völlig gleichzustellen sind.

⁶ B. 53, 1611.

⁷ B. 55, 3758.

⁸ R. 40, 560.

⁹ B. 58, 302.

¹⁰ Acetonglycerin vgl. Bergmann, Z. f. physiolog. Chem. 137, 27, 47.

Acetal erhalten. Beim Parallelversuch unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas war die Fraktion vom Siedepunkt des Acetals in annähernd derselben Menge erhalten worden.

Aus den hier erwähnten Versuchen ergibt sich, daß man bei aliphatischen Aldehyden nicht die beim Benzaldehyd gefundenen Unterschiede zwischen der Acetalbildung in der Kälte und in der Hitze feststellen kann, offenbar, da die Acetalisierung mit aliphatischen Aldehyden überhaupt leichter verläuft und daher auch unter sonst ungünstigen Verhältnissen noch gute Ausbeuten ergibt. Wir konnten nämlich nach dem einen oder anderen Verfahren eine ganze Reihe von Acetalen, u. z. w. sowohl aus 1, 2- wie 1, 3-Glykolen erhalten und durch Vergleich der Ausbeuten nicht feststellen, daß eine der beiden Arten von Glykolen zur Acetalbildung mit aliphatischen Aldehyden mehr neigt.

Was die Unterschiede primärer, sekundärer und tertiärer Alkoholgruppen bei der Bildung der Acetale betrifft, so läßt sich — wie zu erwarten — höchstens ein Sinken der Ausbeute bei ditertiären Glykolen gegenüber den anderen merken, doch konnten auch ihre Acetale im übrigen ohne Schwierigkeit¹³ erhalten werden.

Zur Vervollständigung dehnten wir unsere Versuche außer auf α - und β -Glykole auch auf solche mit größerer Entfernung der Hydroxylgruppen aus. Wie aus der Beschreibung der Versuche ersichtlich, konnten bei keinem der mit 1, 4-, 1, 8-, 1, 9- und 1, 10-Glykol durchgeführten Versuche ein Acetal oder sonst eine einheitliche Substanz isoliert werden. Von vornherein waren ja bezüglich der Bildung solcher Acetale große Schwierigkeiten zu erwarten. Immerhin bestand nach den Versuchen H i b b e r t s, dem es — wenn auch mit bedeutend geringerer Ausbeute als bei 5- und 6-Ringbildung — gelungen ist, das Acetal des Tetramethylenglykols darzustellen¹⁴, die Möglichkeit der Gewinnung eines Acetals eines 1, 4-Glykols. Hierbei erhielten wir jedoch einen großen Teil des Aldehyds wieder zurück, wahrscheinlich mit dem aus dem Glykol stammenden Oxyd verunreinigt, dann eine Fraktion, die dem Siedepunkt des zu erwartenden Acetals nahe lag, sich aber als stark halogenhaltig erwies und vielleicht ein Gemenge von Chlorhydrin und Acetal darstellt. Ferner fanden wir Fraktionen vom Siedepunkt des Glykols und darüber hinaus, welche letztere noch immer ca. 5% Halogen enthielten. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit denen von Franke und Gigerl (l. c.),

¹³ Nach L o c h e r t, A. ch. (6) 16, 60, und D è l è p i n e, Bl. (3) 25, 531, wären ungünstigere Resultate zu erwarten gewesen.

¹⁴ Einerseits aus Tetramethylenglykol und Acetylen (20% Ausbeute), Journ. Am. Chem. Soc. XLV, 3115; andererseits aus Tetramethylenglykol und Paraldehyd mit einem Tropfen 40%iger Schwefelsäure (27% Ausbeute), Journ. Am. Chem. Soc. XLV, 3130.

welche ebenfalls mit ihrer an 1,3-Glykolen bewährten Arbeitsmethode kein cyclisches Benzal des Tetramethylglykols darstellen konnten¹⁵.

Die Versuche mit 1,8-, 1,9- und 1,10-Glykolen konnten wir leider nur mit relativ geringen Substanzmengen ausführen; sie ergaben übereinstimmend nur unerhebliche Mengen von Substanzen, deren Siedepunkte unter denen der Glykole lagen und die sich außerdem halogenhaltig erwiesen; daneben gewannen wir unverändertes Glykol wieder und außerdem waren noch Körper vorhanden, deren Siedepunkte weit über die der Glykole anstiegen. Sie liegen, soweit die Substanzen überhaupt destilliert werden konnten, ungefähr in jenen Grenzen, wie sie Hibbert für die Körper fand, die er als polymerisiert cyclische Acetale anspricht und deren Ring er eine Struktur ungefähr im Sinne der nebenstehenden Zeichnung zuschreibt; auch Analysen, welche einigermaßen dafür sprechen, führt Hibbert an.



Leider war es bei den geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen nicht möglich, auf diese interessante Frage, ob es sich hier um kettenförmige oder Doppelringacetale nach Hibberts Annahme oder bloß um Gemenge ganz anderer Körper handelt, einzugehen. Es läßt sich nur in Übereinstimmung mit ihm behaupten, daß die Körper, die bei der Einwirkung der Aldehyde auf Glykole mit großer Distanz der Hydroxylgruppen entstehen, in ihren Eigenschaften von den cyclischen Acetalen der α - und β -Glykole wesentlich verschieden sind. Solche mit den einfachen cyclischen Acetalen der 1,2- und 1,3-Glykole vergleichbare Körper entstehen jedenfalls hier nicht. Da bei unseren anders gearteten Versuchsbedingungen Körper entstehen, die mit den von Hibbert beschriebenen große Ähnlichkeit haben, gewinnen sie an allgemeinem Interesse; allerdings konnten wir z. B. im Falle des 1,9-Glykols¹⁶ aus einer Fraktion, die zirka 50° über dem Siedepunkt des Glykols relativ konstant übergang, durch rein physikalische Methoden noch ungefähr die Hälfte an Glykol isolieren.

Während so unsere Arbeiten vielfach zu Resultaten führten, die mit den auf ganz anderer Basis gewonnenen Versuchsergebnissen erfreulich übereinstimmen, müssen wir auch noch auf einen Unterschied verweisen, der vorläufig ungeklärt erscheint.

Zum Beginne unserer Arbeit hatten wir Versuche unternommen, um festzustellen, welcher Aldehyd sich am besten eignet, die beabsichtigten Versuche mit den Glykolen durchzuführen. Dimethyltrimethylglykol bzw. Methyläthyltrimethylglykol wurden mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Isobutyraldehyd und Oenanthol unter sonst gleichen Versuchsbedingungen¹⁷ in Reaktion gebracht; die Ausbeuten betragen:

¹⁵ Vgl. auch Henry C. B. 1902, II, 929.

¹⁶ Siehe experimenteller Teil, Seite 65.

¹⁷ Nach Apel und Tollens, A. 289, 44.

Formal	des Dimethyltrimethylenglykols	ca. 30 %
Formal	„ Methyläthyltrimethylenglykols	„ 30 %
Acetal	„ Methyläthyltrimethylenglykols	„ 30 %
Isobutyral	„ Dimethyltrimethylenglykols	„ 67 %
Oenanthal	„ Dimethyltrimethylenglykols	„ 78 %

Aus vorstehenden Angaben ist ein Ansteigen der Ausbeuten von den niederen zu den höheren Aldehyden bemerkbar. Die weiteren nur mit Isobutyraldehyd angestellten Versuche ergaben auch bei allen anderen α - und β -Glykolen mit Ausnahme einzelner ditertiärer ungefähr gleich gute Ausbeuten und von der Verwendung des Oenanthols zu den Hauptversuchen wurde abgesehen, da beim Isobutyraldehyd die geringeren experimentellen Schwierigkeiten bei der Reinigung der entstandenen Acetale von den Ausgangsmaterialien zu erwarten waren. Jedenfalls scheint daraus hervorzugehen, daß sich die Acetale mit steigender Kohlenstoffzahl des Aldehydmoleküls in besserer Ausbeute bilden.

Darauf weisen auch Dèlèpine's¹⁸ Untersuchungen über die Bildungswärmen von Acetalen hin. In neuerer Zeit befaßten sich Adams und Adkins¹⁹ mit derselben Frage bezüglich der Acetale einwertiger Alkohole. Nach ihrem ziemlich reichen Versuchsmaterial läßt sich überhaupt keine Konstanz bloß nach der Anzahl der Kohlenstoffatome finden, doch ergibt der Isobutyraldehyd stets ein wenig schlechtere Ausbeuten als der Acetaldehyd, der zwischenliegende Propionaldehyd liefert bedeutend geringere, stets sehr geringe das Oenanthal. Schließlich brachte Hibbert²⁰ ein Molekül Äthylenglykol bzw. Trimethylenglykol mit einer Mischung von je einem Mol Benzaldehyd und einem Mol eines der untenstehenden aliphatischen Aldehyde zur Reaktion und erhielt hiebei folgendes Verhältnis der Acetale:

	Äthylenglykol	Trimethylenglykol
Acetal: Benzal	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \cdot 5 : 1 \\ 3 \cdot 8 : 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \cdot 1 : 1 \\ 6 \cdot 3 : 1 \end{array} \right\}$
Butyral: Benzal	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \cdot 1 : 1 \\ 1 \cdot 3 : 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \cdot 3 : 1 \\ 4 \cdot 5 : 1 \end{array} \right\}$
Oenanthal: Benzal	0·7 : 1	2·0 : 1

Da bei der erwähnten Versuchsanordnung alle aliphatischen Aldehyde dem Benzaldehyd gegenübergestellt werden und mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome das Verhältnis der Ausbeuten zu ihren Ungunsten sinkt, sollte man daraus wohl den Schluß ziehen können, daß mit zunehmendem Molekulargewicht des aliphatischen Aldehyds die Leichtigkeit der Acetalbildung abnimmt; letzteres steht mit unseren Erfahrungen nicht im Einklang. Durch weitere Versuche, die zum Teil schon im Gang sind, hoffen wir diese Frage zur Klärung zu

¹⁸ A. ch. (7) 23, 373, 482; vgl. auch Verley, C. r. 128, 317.

¹⁹ C. B. 1925 II, 1276.

²⁰ Journ. Am. Chem. Soc. XLVI, 1283.

bringen. Ebenso stehen Versuche mit nicht aliphatischen Aldehyden und verschiedenen Ketonen, die zur Lösung der eingangs aufgeworfenen Frage, welche Gesetzmäßigkeiten verschiedene Carbonylverbindungen zu einer Bevorzugung der Acetalbildung mit 1,2- oder 1,3-Glykolen bestimmen, sich geeigneter erwiesen als die aliphatischen Aldehyde, vor dem Abschluß und soll über ihr Ergebnis in Kürze berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Zur Vermeidung von Wiederholungen in den folgenden Abschnitten geben wir zunächst eine kurze Beschreibung, wie die Darstellung der Acetale der 1,2- und 1,3-Glykole erfolgte; sie geschah stets mit Salzsäure als Katalysator in der Wärme oder Kälte.

Beim Arbeiten in der Wärme wurde im wesentlichen nach Tollens²¹ verfahren, d. h. Glykol und Aldehyd, letzterer im geringen Überschuß, wurden mit konzentrierter Salzsäure ($d = 1.19$) versetzt, eine Stunde mit Steigrohr erhitzt; es bilden sich zwei Schichten. Die gesamte Flüssigkeit wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit Pottasche getrocknet und nach Verdampfen des Lösungsmittels der Rückstand fraktioniert.

Bei einigen Versuchen wurde nach dem Zusammenfügen der Ausgangsmaterialien überdies noch mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, bei anderen überhaupt keine wässrige Salzsäure verwendet, sondern das Gemisch von Glykol und Aldehyd mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt.

Bei den in der Kälte durchgeführten Versuchen²² wurde in das Gemenge von Glykol und Aldehyd unter Eiskühlung und bei sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluß Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet; hiebei tritt gewöhnlich intensive Rot- bis Braunfärbung und Bildung von zwei Schichten ein. Nach mehrstündigem Verweilen in der Kältemischung wurde der Chlorwasserstoff bei fortgesetzter Kühlung durch Durchsaugen eines Kohlendioxidstromes im Vakuum vertrieben, der Rückstand in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit eiskaltem Wasser gewaschen, mit Pottasche getrocknet und der nach Abdestillieren des Äthers verbliebene Rückstand fraktioniert.

Allgemeine Unterschiede zwischen den einzelnen Arbeitsmethoden oder besondere Vorzüge derselben ließen sich nicht feststellen.

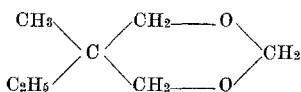
Waren die Acetale schwer von Resten Glykol zu befreien, so wurden sie über metallischem Natrium destilliert.

Zeigte das Rohprodukt einen merklichen Halogengehalt, dann wurde eine Stunde am Rückflußkühler über molekularem Silber gekocht und dann abdestilliert.

²¹ A. 289, 44.

²² Im wesentlichen nach der von Franke und Gigerl (Monatsh. f. Ch. 49, 8) modifizierten Vorschrift E. Fischers (B. 27, 1537) durchgeführt.

I. F o r m a l d e s 2 - M e t h y l , 2 - m e t h y l o l - B u t a n o l s (1)
(M e t h y l ä t h y l t r i m e t h y l e n g l y k o l).



a) 5 g Glykol, 3.5 g Formaldehydlösung (40% wässrig), 5 g konzentrierte Salzsäure; die Darstellung erfolgte in der Wärme. Das erhaltene Rohprodukt (K. P. 145—175°) wurde über Natrium destilliert. Siedepunkt des Acetals 150—152°, Ausbeute 1 g; wasserklare Flüssigkeit von kampferähnlichem Geruch.

b) 3 g Glykol, 3.5 g Formaldehydlösung (40% wässrig), 5 g konzentrierte Salzsäure; das Gemenge wurde überdies bei Zimmertemperatur mit Salzsäuregas gesättigt, die Darstellung erfolgte in der Wärme. Ausbeute 1.4 g vom Siedepunkt 149 bis 154°.

c) 5 g Glykol, 5 g Formaldehydlösung (40% wässrig), 5 g konzentrierte Salzsäure; das Gemenge wurde überdies bei Zimmertemperatur mit Salzsäuregas gesättigt, die Darstellung erfolgte in der Wärme. Ausbeute an zweimal über Natrium destillierter Substanz vom K. P. 150—152° betrug 1.6 g, d. i. zirka 30% der Theorie; etwas unverändertes Glykol wurde rückgewonnen.

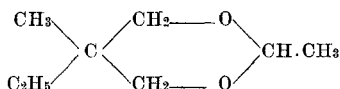
Elementaranalyse:

0.0611 g Substanz gaben 0.1437 g CO₂, 0.0596 g H₂O.

Gefunden: C 64.16 %
H 10.92 %

Berechnet für C₇H₁₄O₂: C 64.56 %
H 10.85 %

II. A c e t a l d e s 2 - M e t h y l , 2 - m e t h y l o l - B u t a n o l s (1)
(M e t h y l ä t h y l t r i m e t h y l e n g l y k o l).



a) 5 g Glykol, 2 g Acetaldehyd; die Darstellung erfolgte durch Sättigung mit Chlorwasserstoffgas in der Kälte. Das Rohprodukt (K. P. 150—180°) wurde zweimal über Natrium destilliert. Siedepunkt des Acetals 155—160°, Ausbeute 1.6 g; klare Flüssigkeit von angenehmem, kampferartigem Geruch. Eine Wiederholung des Versuches lieferte dasselbe Ergebnis.

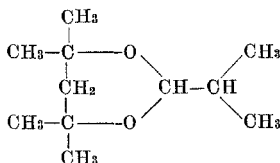
b) 5 g Glykol, 2.5 g Acetaldehyd; das Gemenge wurde bei Zimmertemperatur mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt, wobei Erwärmung eintrat; die Reaktion wurde in der Hitze vollendet. Nach zweimaliger Destillation über Natrium erhielten wir 1.7 g vom K. P. 156—160°; Ausbeute zirka 30% der Theorie.

7 g Glykol²⁶, 7 g Isobutyraldehyd, 7 g konzentrierte Salzsäure; die Darstellung erfolgte in der Wärme. Bei der Vakuumdestillation ging die Hauptmenge ohne wesentlichen Vorlauf zwischen 38 und 46° über; danach wurde noch etwas unverändertes Glykol rückgewonnen. Bei nochmaliger Destillation zeigte das Acetal bei 10 mm einen Siedepunkt von 42·5–43°. Ausbeute 7 g, 63% der Theorie; wasserklare Flüssigkeit von angenehm kampferartigem Geruch.

Elementaranalyse:

0·1760 g Substanz gaben	0·4290 g CO ₂ ,	0·1752 g H ₂ O	
0·1318 g " " "	0·3215 g CO ₂ ,	0·1297 g H ₂ O.	
Gefunden: C	66·50 %	Berechnet für C ₈ H ₁₆ O ₃ :	C 66·61 %
	66·55 %		
H	11·14 %		H 11·19 %
	11·01 %		

VIII. Isobutyral des 2,4-Dimethylpentandiols (2,4).

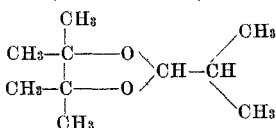


10 g Glykol²⁷, 7 g Isobutyraldehyd, 11 g konzentrierte Salzsäure; die Darstellung erfolgte in der Wärme. Bei der ersten Destillation ging bei einem Druck von 12 mm nach einem minimalen Vorlauf die Acetalfraktion zwischen 60 und 80° über; zwischen 90 und 100°, dem Siedepunkt des Glykols, destillierte eine ziemlich halogenhaltige (gegen 13% Cl) Fraktion über. Der Siedepunkt des Acetals wurde bei nochmaliger Destillation zu Kp.₂₁ = 67–73° gefunden; es gelang nicht, dasselbe ganz halogenfrei zu erhalten. Ausbeute 3·5 g, 25% der Theorie; leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm kampferartigem Geruch.

Elementaranalyse:

0·0695 g Substanz gaben	0·1814 g CO ₂ ,	0·0716 g H ₂ O	
0·0868 g " " "	0·2253 g CO ₂ ,	0·0888 g H ₂ O.	
Gefunden: C	71·21 %	Berechnet für C ₁₁ H ₂₂ O ₂ :	C 70·90 %
	70·81 %		
H	11·53 %		H 11·91 %
	11·45 %		

IX. Isobutyral des 2,3-Dimethylbutandiols (2,3) (Pinakon).



²⁶ Darstellung vgl. A. Franke und M. Kohn, Monatsh. f. Ch. 27, 1107; J. H. Halpern, Monatsh. f. Ch., 22, 63.

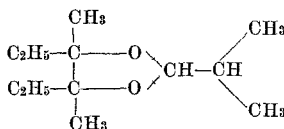
²⁷ Darstellung siehe A. Franke und M. Kohn (Monatsh. f. Ch. 28, 1001) aus Diacetonalkohol mit Magnesiummethyljodid.

10 g Pinakon, 7 g Isobutyraldehyd, 10 g konzentrierte Salzsäure; die Darstellung erfolgte in der Wärme. Bei 9 mm ging das rohe Acetal ohne wesentlichen Vorlauf zwischen 45 und 50° über; geringer Nachlauf. Siedepunkt des reinen Acetals nach Destillation über molekularem Silber $Kp_{13} = 59^\circ$; es hatte nur mehr einen zu vernachlässigenden Halogengehalt. Ausbeute 9.9 g, 68% der Theorie; außerdem wurde aus Vor- und Nachlauf noch eine kleine Menge von geringerer Reinheit gewonnen. Eine Wiederholung des Versuches führte zu gleichen Ergebnissen.

Elementaranalyse:

0.1573 g Substanz gaben	0.4011 g CO ₂ ,	0.1617 g H ₂ O	
0.1141 g " "	0.2907 g CO ₂ ,	0.1195 g H ₂ O.	
Gefunden: C	69.56 %	Berechnet für C ₁₀ H ₂₀ O ₂ :	C 69.70 %
	69.51 %		
H	11.50 %		H 11.71 %.
	11.72 %		

X. Isobutyraldes 3,4-Dimethylhexandiols (3,4).



a) 5 g Glykol²⁸, 3 g Isobutyraldehyd, 5 g konzentrierte Salzsäure; die Darstellung des Acetals erfolgte in der Wärme. Das rohe Acetal zeigte einen Siedepunkt von 75–83°; nach Kochen über molekularem Silber und zweimaliger Destillation 4.5 g (66% der Theorie) reines Acetal vom $Kp_{10} = 81-83^\circ$.

Elementaranalyse:

0.0977 g Substanz gaben	0.2601 g CO ₂ ,	0.1047 g H ₂ O	
0.0690 g " "	0.1838 g CO ₂ ,	0.0741 g H ₂ O.	
Gefunden: C	72.63 %	Berechnet für C ₁₂ H ₂₄ O ₂ :	C 71.93 %
	72.67 %		
H	11.99 %		H 12.08 %
	12.02 %		

b) 6 g Glykol, 4.5 g Isobutyraldehyd; die Acetalisierung erfolgte in der Kälte. Nach dreimaliger Destillation 5.4 g Acetal vom $Kp_9 = 78-83^\circ$. Ausbeute 66% der Theorie; wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

XI. Isobutyraldehyd und Pentandiol (1,4).

a) 5 g Pentandiol²⁹, 5 g Isobutyraldehyd wurden in der bei den anderen Glykolen bewährten Weise in der Kälte zu aceta-

²⁸ Nach Braun und Kittel (Monatsh. f. Ch. 27. 80f) durch Reduktion von Methyläthylketon mit Natrium (vgl. auch A. 185, 124).

²⁹ A. Lipp, B. 22, 2567; Possanner von Ehrenthal (Monatsh. f. Ch. 24 353), Reduktion von Acetopropylalkohol.

lisieren gesucht. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurde eine erhebliche Menge Paraisobutyraldehyd und eine zwischen 140 und 180° übergehende Fraktion erhalten, die sich als halogenhaltig erwies. Außerdem hinterblieb ein tiefbrauner, dickflüssiger Rückstand, der zwar ätherlöslich war, sich aber nicht unzersetzt destillieren ließ.

b) 25 g Glykol, 18 g Isobutyraldehyd, 25 g konzentrierte Salzsäure; die Einwirkung geschah in der üblichen Weise in der Wärme. Bei der Destillation wurde zunächst, ab 60° siedend, Isobutyraldehyd gefunden; dann etwa 10 g einer Fraktion zwischen 70 und 80°; sie zeigte den charakteristischen Geruch des dem Glykol entsprechenden Oxyds (Kp. = 77·5—78°); Molekulargewichtsbestimmung und Verbrennung zeigten aber, daß dasselbe nicht rein vorlag; es war offenbar wegen der geringen Siedepunktdifferenz nicht völlig von Isobutyraldehyd zu trennen, dessen Beimengung wir durch Bildung eines Silberspiegels bestätigt fanden. Die Rückstände der Destillation unter gewöhnlichem Druck wurden im Vakuum weiter fraktioniert. Zwischen 80 und 200° (18 mm) konnte keine Fraktion von einheitlichem Siedepunkt erhalten werden; sämtliche Produkte erwiesen sich als stark halogenhaltig (zwischen 5 und 14% Cl), besonders die niedriger siedenden, so daß sich keine Aussicht für eine Isolierung von Acetal bot.

XII. Isobutyraldehyd und Oktandiol (1, 8).

2·2 g Glykol, 2·1 g Isobutyraldehyd und 2·2 g konzentrierte Salzsäure wurden in der üblichen Weise auf dem Wasserbade erwärmt; die Aufarbeitung ergab nach geringem Vorlauf 1·4 g einer bei 10 mm zwischen 180 und 230° siedenden Fraktion, die ebenso wie der zähflüssige, schwarze, aber ätherlösliche Destillationsrückstand erheblichen Chlorgehalt zeigte. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin gelang es aus der erwähnten Hauptfraktion ein festes Produkt vom Schmelzpunkt 57—58·5° zu gewinnen; sie enthielt also bedeutende Mengen an Glykol.

XIII. Isobutyraldehyd und Nonandiol (1, 9).

1·4 g Glykol (F. P. = 45·5°), 2 g Isobutyraldehyd, 2 g konzentrierte Salzsäure wurden in der üblichen Weise auf dem Wasserbade erwärmt und aufgearbeitet. Bei der Vakuumdestillation wurden im wesentlichen zwei Fraktionen erhalten, eine vom ungefähren Siedepunkt des Glykols (170—180° bei 10 mm; 0·3 g) mit geringem Halogengehalt; weitere 2 g destillierten im Vakuum zwischen 235 und 240° über und bildeten eine gelbliche, halb ölige, halb feste Masse; dieselbe wurde auf einer von unten stark gekühlten Tonplatte aufgestrichen, wobei sich das Öl in diese einsaugte. Es hinterblieben weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 45·5—46°, die sich dadurch als Glykol erwiesen, aus dem demnach die erwähnte hochsiedende Fraktion ebenfalls zu einem wesentlichen Teil bestanden hatte.

XIV. Isobutyraldehyd und Dekandiol (1,10).

5·2 g Glykol, 3 g Isobutyraldehyd, 5 g konzentrierte Salzsäure wurden in der üblichen Weise auf dem Wasserbade erwärmt und dann aufgearbeitet. Bei der Vakuumdestillation gingen nach geringem Vorlauf 2·2 g zwischen 157 und 180° als hellgelbe, schwerflüssige Substanz über, die in der Vorlage halb erstarrte; weitere 1·1 g bis 214°, ein zähes Öl, das sich ebenfalls bald verfestigte. Die erstgenannte Fraktion wurde zweimal aus wässrigem Alkohol umkristallisiert. Der reinste Anteil zeigte den Schmelzpunkt 70·5—72°; die Fraktion bestand demnach zum größten Teil aus rückgewonnenem Glykol.
