

Über die Konstitution der dimeren Glykolaldehyde.

(XIII. Mitteilung über Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds.)*

Von

E. Späth, w. M. d. Akad. d. Wiss., und **L. Raschik**.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. Nov. 1945. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jan. 1946.)

In früheren Arbeiten haben wir¹ die Aldoxanstruktur einiger dimerer Aldole, z. B. des Paraldots (Formel I), bewiesen. Bei der Bildung dieser Verbindungen lagert sich zunächst das monomere Aldol unter Entstehung eines Halbacetals an eine zweite Aldolmolekel, worauf Ringschluß zum Aldoxan erfolgt. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen über den Aufbau der dimeren β -Oxyaldehyde haben wir versucht festzustellen, ob es sich auch bei den dimeren α -Oxyaldehyden um aldoxanartige Stoffe handelt oder ob hier Verbindungen von ganz anderer Konstitution vorliegen. Zur Überprüfung dieser Strukturmöglichkeiten haben wir die bekannte dimere Form des einfachsten α -Oxyaldehyds, des Glykolaldehyds, der Bearbeitung unterzogen.

1899 stellten *H. J. H. Fenton* und *H. Jackson*² fest, daß der kristallisierte Glykolaldehyd dimolekular ist, konnten aber nichts über seine Konstitution aussagen. *A. Wohl* und *C. Neuberg*³ kamen im folgenden Jahr auf Grund der Überlegung, daß „Säuren wie Aldehyde, die Hydroxylgruppen tragen, durch Lactonbildung (bzw. Halbacetalbildung) in ein stabiles Gebilde“ übergehen, zur Auffassung einer Dioxanstruktur für den Glycerinaldehyd und übertrugen sodann diese Vorstellung auch auf den

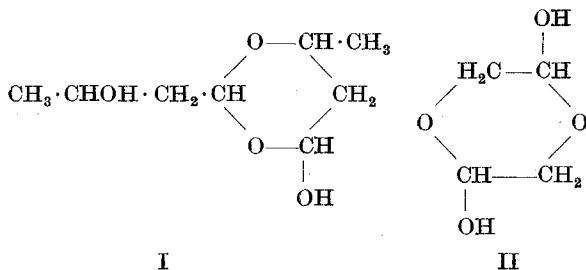
* Die Mitteilungen II bis XII sind in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft erschienen.

¹ *E. Späth* und *H. Schmid*, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 859 (1941). — *E. Späth* und *I. v. Szilágyi*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 949 (1943).

² J. chem. Soc. London **75**, 575 (1899).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3097 (1900).

dimeren Glykolaldehyd. Bei der Bildung des dimeren Glykolaldehyds wurde angenommen, daß zwei Molekeln des monomeren Glykolaldehyds derart miteinander reagieren, daß die Carbonylgruppe je einer Aldehydmolekel sich mit dem Hydroxylrest der zweiten Aldehydmolekel unter Entstehung eines Halbacetals umsetzt, so daß als Endprodukt eine Verbindung von der Struktur II auftritt.

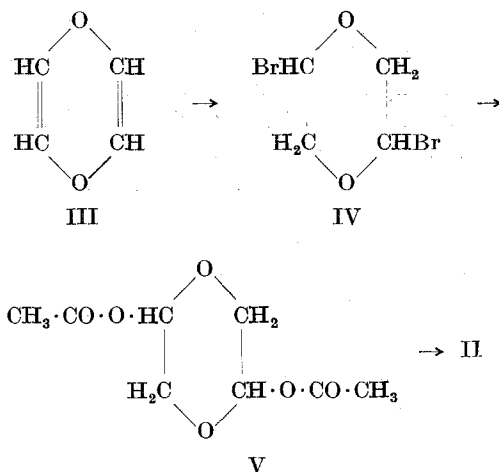


H. O. L. Fischer,⁴ der sich später in interessanten Arbeiten mit dem Glykolaldehyd beschäftigt hat, begnügte sich mit der Feststellung, daß die von ihm untersuchten Derivate, das Acetat, das Bromid und andere, dimolekular seien, ohne auf die Frage der Konstitution der dimeren Formen näher einzugehen. Einen Beweis für die von *A. Wohl* und *C. Neuberg*³ angenommene Dioxanstruktur des dimeren Glykolaldehyds lieferten letzthin *R. K. Summerbell* und *L. K. Roehen*⁵ durch eine vom Dioxanring ausgehende Synthese des kristallisierten Diacetats des dimeren Glykolaldehyds, dessen Darstellung aus dem dimeren Glykolaldehyd von *H. O. L. Fischer* bereits beschrieben worden ist. Sie schlugen hierbei den folgenden Weg ein: Trockner HBr lieferte mit Dioxadien (III) unter Addition des Halogenwasserstoffs an die Doppelbindungen 2,5-Dibrom-1,4-dioxan (IV), das mit Ag-Acetat in Toluollösung 2,5-Diacetoxy-1,4-dioxan (V) bildete. Das nach *H. O. L. Fischer* gewonnene Diacetat des dimeren Glykolaldehyds war mit der Verbindung V identisch, auch zeigte der Stoff IV die gleichen Eigenschaften wie das aus dem dimeren Glykolaldehyd erhaltene entsprechende Derivat. Somit nahmen diese Autoren an, daß dem dimeren Glykolaldehyd die Struktur eines 2,5-Dioxy-1,4-dioxans (II) zukommt.

Da es sich bei diesen Umsetzungen der amerikanischen Autoren um zum Teil energische Reaktionen mit teilweise empfindlichen Substanzen handelt, die Addition des HBr wenigstens im Prinzip auch in anderer Weise erfolgen kann, ferner unsere Arbeit über die Konstitution des dimeren Glykolaldehyds schon weit gediehen war, als die Veröffentlichung

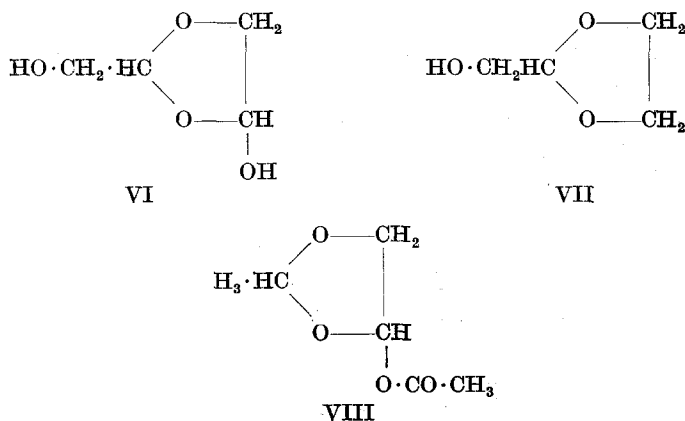
⁴ *H. O. L. Fischer* und *C. Taube*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1704 (1927). — *H. O. L. Fischer* und *L. Feldmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 854 (1929).

⁵ *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 3241 (1941); *Chem. Zbl.* **1942** II, 1119.



dieser Chemiker in unsere Hände gelangte, haben wir unsere Untersuchung weiter fortgesetzt.

Das Ziel unserer Bemühungen war zunächst, das kristallisierte Diacetat des dimeren Glykolaldehyds zu reduzieren. Waren die Vorstellungen von *A. Wohl* und *C. Neuberg* und die Ergebnisse von *Summerbell* und *Rochen* richtig, so mußte hierbei 1,4-Dioxan gebildet werden. Schließlich war noch immerhin denkbar, daß in anderer Reaktionsweise bei der Dimerisierung des monomeren Glykolaldehyds nach Art der Entstehung des Paraldots aus monomeren Acetaldehyd eine aldoxanartige Verbindung von der Struktur VI gebildet wird, die bei der Reduktion des Diacetats und nachfolgenden Verseifung das Acetal VII geben müßte.



Bei der Darstellung des dimeren Glykolaldehyds hielten wir uns an die Angaben *H. O. L. Fischers*, fanden es jedoch zweckmäßiger, wenn

auch etwas umständlicher, die Reinigung des Rohproduktes aus Äther vorzunehmen, in welchem die Verbindung schwer löslich ist. Kristallisiert man den unreinen Aldehyd aus Aceton um, so bleibt ein nicht unbeträchtlicher Teil in der Mutterlauge zurück und wird nur schwer wieder kristallisiert erhalten. *H. J. H. Fenton* und *H. Jackson* gaben für den dimeren Glykolaldehyd einen Schmelzpunkt von 95 bis 97° an, *H. O. L. Fischer* fand nach dem Umlösen aus Aceton 76°. Wir haben unter genau definierten Bedingungen den Schmelzpunkt bestimmt und festgestellt, daß die ersten Sinterungserscheinungen bei 74° wahrzunehmen sind, bei 84 bis 85° bis auf wenige Kriställchen alles schmilzt und auch diese bei 93 bis 94° völlig durchgeschmolzen sind. Die Unschärfe des Schmelzpunktes des dimeren Glykolaldehyds dürfte im wesentlichen darauf zurückzuführen sein, daß, wie wir im folgenden sehen werden, der dimere Aldehyd in mehreren Formen im untersuchten Produkt vorliegt. Auch ist es denkbar, daß, ähnlich wie bei der Bestimmung des Schmelzpunktes des Paraldots, teilweise Umwandlung in den monomeren Aldehyd erfolgt und so unscharfe Schmelzpunkte entstehen.

Von Bedeutung für die Lösung des aufgeworfenen Problems war das Studium der Acetylprodukte. Das kristallisierte Diacetat des dimeren Glykolaldehyds erhielten wir nach den Angaben *H. O. L. Fischers* aus dem Aldehyd mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in einer Ausbeute von 50%, während *Fischer* 45% angab. Die Kristalle ließen sich im Hochvakuum sublimieren und zeigten nach dem Umlösen aus Äther einen Vak.-Schmp. 161 bis 162°, ein wenig höher als *Fischer* fand (157 bis 158°).

Die verhältnismäßig schlechte Ausbeute an dem kristallisierten Diacetat veranlaßte uns zur genaueren Untersuchung der Mutterlauge. Wir schüttelten ihre ätherische Lösung mit 2%iger Salzsäure und mit 2%igem K_2CO_3 aus und bekamen ein farbloses dickliches Öl, das bei 0,8 Torr und 112 bis 114° destillierte. Die Ausbeute an diesem Produkt war etwa 20%. Die restlichen 30% waren vielleicht zum Teil als Acetylderivat des monomeren Glykolaldehyds vorhanden und bei der Destillation in die Pumpe abgesaugt worden. Auch dürfte bei den vorgenommenen Reinigungsoperationen eine gewisse Menge verseift worden sein.

Das kristallisierte Diacetat des dimeren Glykolaldehyds wurde nun in Eisessiglösung bei Anwesenheit von Pd-Mohr unter geringem Überdruck hydriert, wobei aber die Wasserstoffaufnahme nur sehr langsam erfolgte. Besser kamen wir zum Ziel, als wir unter einem H_2 -Druck von 30 Atm. arbeiteten. Bei diesen Versuchen haben wir in allen Fällen aus dem kristallisierten Diacetat 1,4-Dioxan durch Hydrierung erhalten können. Der Nachweis kleiner Mengen von 1,4-Dioxan, namentlich in wässrigen Lösungen, ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, gelingt aber bei Einhaltung bestimmter Bedingungen durch die Ab-

scheidung der Additionsverbindung mit Quecksilberchlorid,⁶ $C_4H_8O_2 \cdot HgCl_2$, die in kaltem Wasser nicht gerade leicht löslich ist. Im geschlossenen Röhrchen schmilzt diese Verbindung bei 172 bis 173°. Läßt man sie im Vakuum oder an der Luft einige Zeit stehen, so dampft das 1,4-Dioxan allmählich ab. Aus dem Reduktionsprodukt des kristallisierten Diacetats haben wir diese charakteristische Doppelverbindung tatsächlich isolieren können, womit der Nachweis für die Bildung des 1,4-Dioxans erbracht ist. Dadurch ist bewiesen, daß der kristallisierten Diacetylverbindung des dimeren Glykolaldehyds die Formel V zukommt, die Form des dimeren Glykolaldehyds, die dem kristallisierten Acetylprodukt zugrunde liegt, als 2,5-Dioxy-1,4-dioxan aufzufassen ist und daß die Annahme von *Wohl* und *Neuberg*, ferner die Beweisführung von *Summerbell* und *Rochen* durchaus stimmen.

Wir nehmen an, daß bei der von uns durchgeführten milden Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei 0° jeder Bestandteil des dimeren Glykolaldehyds im wesentlichen in der Form acetyliert wird, in der er vorliegt. 50% sind demnach als 2,5-Dioxy-1,4-dioxan vorhanden. 20% des dimeren Glykolaldehyds sind bei der Acetylierung in Form einer flüssigen Diacetylverbindung isoliert worden. Dieses Produkt erwies sich bei der Analyse als isomer mit dem kristallisierten Diacetat. Bei der Hydrierung der öligen Acetylverbindung wurde gleichfalls 1,4-Dioxan erhalten, wenn auch in etwas geringerer Menge. Dieses Ergebnis beweist, daß auch die ölige Acetylverbindung das Diacetylprodukt eines 2,5-Dioxy-1,4-dioxans in überwiegender Menge enthält. Die Möglichkeit, daß das kristallisierte Diacetat dem öligen beigemischt ist und so bei der Hydrierung 1,4-Dioxan entstehen könnte, ist dadurch ausgeschlossen, daß die kristallisierte Verbindung in Äther sehr schwer löslich ist und die letzten Reste an diesem Stoff durch längeres Stehenlassen der ätherischen Lösung des öligen Acetylproduktes bei tiefer Temperatur zur Abscheidung gebracht worden waren. Beide Verbindungen, die kristallisierte und die ölige, soweit sie 2,5-Diacetoxy-1,4-dioxan vorstellt, sind demnach stereoisomer. Die Ermittlung der sterischen Konfiguration haben wir in der vorliegenden Untersuchung nicht durchgeführt. Die Verhältnisse liegen hier dadurch etwas komplizierter, weil über den sterischen Bau des 1,4-Dioxans selber keine einhellige Meinung vorliegt. Während *W. C. Vaughan*⁷ fand, daß das 1,4-Dioxan kein Dipolmoment besitzt und diese Verbindung nur in der *trans*-Form auftritt, liegt nach *B. D. Saksena*⁸ und *H. de Vries Robles*⁹ im 1,4-Dioxan ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Form vor. Es

⁶ *E. Paternò* und *R. Spallino*, *Gazz. chim. Ital.* **37 I**, 109 (1907).

⁷ *Philos. Mag. J. Sci.* (7) **27**, 669 (1939).

⁸ *Proceed. Indian Acad. Sci., Sect. A* **12**, 321 (1940).

⁹ *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **59**, 184 (1940).

erscheint bei der Bedeutung dieser Verbindung notwendig, daß diese Frage demnächst geklärt wird.

Das ölige Acetylderivat des dimeren Glykolaldehyds stellt keine einheitliche Verbindung vor. Bei der katalytischen Hydrierung dieses Produktes entsteht nämlich außer dem 1,4-Dioxan das Acetylprodukt der Verbindung VII, wodurch bewiesen ist, daß die Dimerisierung des monomeren Glykolaldehyds zum Teil auch nach einem anderen Prinzip erfolgt. Wenn man die bei der Hydrierung des öligen Diacetats anfallende Flüssigkeit zunächst auf 1,4-Dioxan verarbeitet, nach dem Behandeln mit KOH mit Äther auszieht, so erhält man bei der Destillation im 1-Torr-Vakuum eine geringe Menge einer Flüssigkeit, die sich durch ein bei 58° schmelzendes p-Nitrobenzoylderivat charakterisieren läßt. Die Analyse dieser Verbindung stimmte auf die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}O_6N$. Es war durchaus denkbar, daß hier das p-Nitrobenzoylprodukt der Verbindung VII vorlag. Dieser Alkohol war bereits in einem Patent¹⁰ beschrieben und als 2-Oxymethyl-1,3-dioxalan bezeichnet worden. Wir stellten den Stoff VII dar, indem wir Monochlor-acetaldehyd-äthylen-acetal mit wässrigem KOH 40 Stunden im Autoklaven auf 150 bis 160° erhitzen, das erhaltene Rohprodukt durch Destillation im Vakuum reinigten und in das p-Nitrobenzoylderivat überführten. Es schmolz bei 58 bis 59° und gab mit dem p-Nitrobenzoylderivat der durch Reduktion erhaltenen Verbindung keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Damit ist bewiesen, daß im Reduktionsprodukt des öligen Diacetats des dimeren Glykolaldehyds die Verbindung VII als Acetylderivat vorhanden ist. Die denkbare Möglichkeit, daß das erhaltene p-Nitrobenzoylprodukt mit dem Monop-nitrobenzoylderivat des Äthylenglykols identisch sein konnte, schlossen wir durch direkten Vergleich aus. Die letztere Verbindung¹¹ schmolz bei 77°, also wesentlich höher als das von uns erhaltene Produkt vom Schmp. 58 bis 59° und gab im Gemisch eine starke Herabsetzung des Schmelzpunktes.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß der „dimere Glykolaldehyd“ kein einheitlicher Stoff ist, sondern ein Gemisch vorstellt, das aus zwei stereoisomeren Formen des 2,5-Dioxy-1,4-dioxans (II) und aus 2-Oxymethyl-5-oxy-1,3-dioxalan (VI) besteht. Die beiden Formen des 2,5-Dioxy-1,4-dioxans sind in diesem Gemisch in überwiegender Menge vorhanden, das 2-Oxymethyl-5-oxy-1,3-dioxalan hingegen tritt nur untergeordnet auf. Dieser Befund erklärt den unscharfen Schmelzpunkt des gereinigten „dimeren Glykolaldehyds“, wobei auch die Tendenz zur Entpolymerisation eine Rolle spielen könnte. Die Dimerisation des monomeren Glykolaldehyds verläuft daher nach beiden zu erwartenden Rich-

¹⁰ Carbide u. Carbon Chemicals Corp. F. PP. 823 276, 823 277; Chem. Zbl. 1938 I, 2954.

¹¹ L. H. Cretcher und W. H. Pittenger, J. Amer. chem. Soc. 47, 2561 (1925).

tungen, wobei sich wahrscheinlich ein Gleichgewicht zwischen den einzelnen Komponenten einstellt. Diese werden durch die Bildung von Acetylderivaten in stabile Verbindungen überführt.

Bei der Benzoylierung des „dimeren Glykolaldehyds“ erhielten wir zwei kristallisierte Isomere und außerdem ein öliges Produkt. Das eine Benzoylderivat bestand aus in Äther schwer löslichen Kristallen, die bei 198 bis 199° schmolzen, das zweite wurde bei 98 bis 99° flüssig. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß diese beiden Verbindungen die Dibenzoate der beiden Formen des 2,5-Dioxy-1,4-dioxans vorstellen.

Schließlich ist der monomere Glykolaldehyd befähigt, mit einfachen Aldehyden unter Bildung aldoxanähnlicher Verbindungen, die man als Abkömmlinge des 1,3-Dioxalans bezeichnen kann, zu reagieren. Wir erhitzen Acetaldehyd mit dimerem Glykolaldehyd im Einschlußrohr auf 100° und erhielten eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die im 1-Torr-Vakuum unter geringer Zersetzung überging. Sie lieferte ein stabiles Acetylprodukt, das einen konstanten Siedepunkt zeigte und die erwartete Zusammensetzung aufwies.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Gemisches der dimeren Glykolaldehyde.

10 g kristallisierte Dioxymaleinsäure ($C_4H_4O_6 \cdot 2 H_2O$) wurden in einem Kölbchen mit 20 ccm wasserfreiem Pyridin übergossen, wobei Erwärmung und lebhafte CO_2 -Entwicklung eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde nun in einem Wasserbad so lange auf 55° erwärmt, bis sich alle Kristalle zu einer klaren, gelben Flüssigkeit gelöst hatten, was ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde in Anspruch nahm. Unter Zwischenschaltung einer auf -80° gekühlten Vorlage wurde die erhaltene Lösung aus einem Dreikugelrohr bei 13 Torr und 55° (Luftbad) etwa $\frac{5}{4}$ Stunden destilliert. Hierbei hatte sich der Hauptteil des Pyridins in der Kältefalle kondensiert. Nun wurde die Vorlage erneuert, wieder tief gekühlt und die Luftbadtemperatur allmählich bis auf 150° erhöht. Es destillierte ein farbloses Öl über, das aus einem Gemisch von Glykolaldehyd und Pyridin bestand. In der Vorlage hatten sich Pyridin und mitgerissener Aldehyd kondensiert. In der Kugel blieb als Rückstand ein rotes, dickes Harz. Um das Destillat von etwas mitgerissenem Harz zu befreien, wurde es in die nächste Kugel destilliert. Das Destillat wurde nach 15stündigem Stehen bei 18° im Exsikkator über H_2SO_4 bei 12 Torr und 20° aufbewahrt, um die letzten Reste des Pyridins zu entfernen. Nach längerer Zeit, besonders beim Kratzen und Impfen, schieden sich aus der dicklichen Flüssigkeit Kristalle ab und schließlich erstarrte alles. Die in der Kältefalle befindliche zweite Fraktion wurde gleichfalls im Vakuum über H_2SO_4 belassen, wobei noch etwas roher dimerer Glykolaldehyd erhalten wurde. Die Gesamtausbeute

an diesem Produkt war 2,448 g, d. s. 75% der berechneten Menge. Für die Darstellung kleiner Mengen Glykolaldehyd wird sich die beschriebene Versuchsanordnung bewähren. Zur Reinigung wurde die gewonnene Menge des dimeren Glykolaldehyds mit viel Äther, in dem er schwer löslich ist, gekocht, der Äther klar filtriert und die ätherische Lösung auf ein kleineres Volumen abdestilliert. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis das gesamte Rohprodukt in Lösung gegangen war. Aus der eingeeengten Lösung erhielten wir weiße, plättchenförmige Kristalle. Die zur Schmelzpunktsbestimmung verwendeten Kristalle waren zweimal aus Äther umgelöst. Die Schmelzpunkte wurden im offenen Röhrchen von 1 mm Weite bestimmt und der Schmelzpunktsapparat wurde auf 60° vorgewärmt. Wurde die Temperatur je Minute um 2½ bis 3° gesteigert, so konnte bereits bei 74° ein Weichwerden der Kristalle beobachtet werden, bei 80 bis 81° erfolgte schon ein starkes Sintern, bei 84 bis 85° schmolz die Substanz zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 93 bis 94° klar durchgeschmolzen war. War die Temperatursteigerung bei sonst gleichen Bedingungen nur ½ bis 1° je Minute, so begann das Weichwerden bereits bei 64°, bei 75 bis 76° erhielt man eine trübe Flüssigkeit, die bei 81 bis 82° vollkommen durchgeschmolzen war. Auch im Kofler-Apparat konnte das gleiche unregelmäßige Schmelzen festgestellt werden. Bei diesen Beobachtungen ist es nicht zu verwundern, daß die einzelnen Autoren so verschiedene Angaben über den Schmelzpunkt des dimeren Glykolaldehyds machten.

Acetylierung des dimeren Glykolaldehyds und Hydrierung der Diacetate.

1 g des dimeren Glykolaldehyds wurde in eine Mischung von 5 ccm wasserfreiem Pyridin und 3 ccm Essigsäureanhydrid unter Kühlung mit Eis eingetragen. Nach 20 Minuten langem Schütteln entstand eine klare gelbliche Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit Kristalle abschieden. Nach 2stündigem Stehen im Eisschrank wurde abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit Äther verdünnt, die erhaltene Lösung im Scheidetrichter einige Male mit 2%iger Salzsäure, die mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Kochsalzlösung vermischt war, zur Entfernung des Pyridins ausgeschüttelt und hierauf mit 2%iger K₂CO₃-Lösung, die etwa 18% NaCl enthielt, in der gleichen Weise behandelt. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand war ein Öl, das bei 1 Torr und 105 bis 110° (Luftbad) überging. Das Destillat wurde in wenig Äther gelöst und mit einer geringen Menge des kristallisierten Acetylproduktes geimpft. Bei 24stündigem Stehenlassen bei 0° schieden sich noch 0,027 g Kristalle ab. Die gesamte Ausbeute an dem kristallisierten Acetylprodukt des dimeren

Glykolaldehyds war 0,8617 g, das sind 50,6% der ber. Menge. An dem öligen Diacetat wurden 0,3513 g erhalten, das sind 20,6% d. Th. Das kristallisierte Diacetat sublimierte bei 1 Torr und 110 bis 115° (Luftbad) in schönen, weißen Kristallen, die nach dem Umlösen aus Äther den Vak.-Schmp. 161 bis 162° aufwiesen. Die Analysen stimmten auf die erwarteten Verbindungen.

$C_8H_{12}O_6$ (krist.)	Ber. C 47,05, H 5,92	Gef. C 46,76, H 6,01,
$C_8H_{12}O_6$ (ölig)	Ber. C 47,05, H 5,92	Gef. C 47,02, H 5,99.

Eine größere Menge des öligen Diacetats wurde bei 0,8 Torr destilliert. Es ging bei 112 bis 114° über.

Hydrierung des kristallisierten Diacetats des dimeren Glykolaldehyds unter stärkerem Überdruck: 0,2 g dieser Verbindung wurden mit 5 ccm Eisessig und 0,1 g Pd-Mohr in ein kleineres Bombenrohr eingefüllt, das zu einer Kapillare ausgezogen war. Das Rohr wurde in eine *Pfungstsche* Röhre gestellt und bei einem H_2 -Überdruck von 30 Atm. bei 35 bis 40° 48 Stunden geschüttelt. Sodann wurde vom Pd-Mohr filtriert und unter sehr guter Kühlung mit stärkerer wässriger Kalilauge alkalisch gemacht. Von der etwa 50 ccm betragenden Lösung wurden 15 ccm abdestilliert, wobei mit den ersten Anteilen des Destillates das Dioxan übergegangen war. Dieses Destillat wurde nun ein zweites Mal übergetrieben und Fraktionen von etwa je 1 g in gewogenen Gefäßchen aufgefangen. Die einzelnen Fraktionen versetzten wir mit 60% der zur gesättigten Lösung erforderlichen Menge an $HgCl_2$, fügten noch je 2 ccm gesättigter wässriger Sublimatlösung hinzu und schüttelten durch. In den ersten zwei Fraktionen fiel die ziemlich schwer lösliche Doppelverbindung des Dioxans $C_4H_8O_2 \cdot HgCl_2$ in Form weißer Kristalle aus, in den späteren Destillaten erfolgte keine Ausscheidung mehr. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen, 20 Minuten bei 10 Torr über Silicagel getrocknet, sogleich gewogen und der Schmelzpunkt bestimmt. Der Vakuum-Schmelzpunkt lag ebenso wie der Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen bei 172 bis 173°. Im Gemisch mit der Doppelverbindung aus Dioxan und $HgCl_2$, die bei der gleichen Temperatur schmolz, erfolgte keine Depression. Ließ man die Doppelverbindung einige Stunden an der Luft oder im Vakuum stehen, so kam es bei 172 bis 173° nur mehr zu einem teilweisen Schmelzen. Nach 15stündigem Stehen im evakuierten Exsikkator zeigte die Verbindung bei 172 bis 173° keine Sinterungserscheinung mehr, da offenbar das Dioxan aus der Doppelverbindung verdampft war. Die Ausbeute an der durch Hydrierung des kristallisierten Diacetats erhaltenen Doppelverbindung aus Dioxan und $HgCl_2$ betrug 0,0707 g.

Zur Druckhydrierung des öligen Diacetats wurden 0,2 g dieser Verbindung unter den gleichen Versuchsbedingungen wie im vorstehenden

Versuch mit H_2 behandelt und ebenso aufgearbeitet. Die Ausbeute an der Verbindung $C_4H_8O_2 \cdot HgCl_2$ betrug 0,0488 g. Vak.-Schmp. 172 bis 173° , Mischschmp. 172 bis 173° .

Hydrierung des öligen Diacetats unter schwachem Überdruck: 0,5186 g dieses Produktes, 9 ccm Eisessig und 0,2 g Pd-Mohr wurden bei 55 bis 57° 102 Stunden mit H_2 geschüttelt, wobei Überdrucke bis zu 0,5 Atm. verwendet wurden. Die H_2 -Aufnahme erfolgte recht langsam, im Laufe der Zeit wurde sie aber so gering, daß vor Beendigung der Hydrierung die Reaktion unterbrochen werden mußte. Es wurden 73 ccm H_2 (13° , 749 mm) aufgenommen. Das alkalisch gemachte Reaktionsprodukt wurde in der schon vorher beschriebenen Weise auf Dioxan verarbeitet. Ausbeute an der Doppelverbindung $C_4H_8O_2 \cdot HgCl_2$ 0,0761 g. Das Filtrat vom Niederschlag und der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurden vereinigt, alkalisch gemacht, vom HgO durch Filtration getrennt, mit NaCl gesättigt und mit reinem Äther extrahiert. Der Extraktionsrückstand wurde bei 11 Torr und 80 bis 100° (Luftbad) destilliert und das erhaltene Öl (0,0107 g) in Pyridin aufgenommen, 0,019 g p-Nitrobenzoylchlorid hinzugefügt und 15 Stunden bei 20° stehen gelassen. Bei der üblichen Aufarbeitung bekamen wir ein Öl, das im Hochvakuum bei 125 bis 130° (Luftbad) übergang und nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 58° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit dem p-Nitrobenzoylderivat des 2-Oxymethyl-1,3-dioxalans, dessen Darstellung wir im folgenden beschreiben, zeigte keine Depression. Bessere Ausbeuten an 2-Oxymethyl-1,3-dioxalan wurden dadurch erhalten, daß das Hydrierungsprodukt ohne vorherige Aufarbeitung auf 1,4-Dioxan mit Ätzkali versetzt und 18 Stunden bei 20° stehen gelassen wurde, dann mit Kochsalz gesättigt und mit absolutem Äther extrahiert wurde. Aus 0,5 g öligen Diacetat konnten auf diese Weise 0,0478 g 2-Oxymethyl-1,3-dioxalan gewonnen werden.

Hydrierung des kristallisierten Diacetates unter schwachem Überdruck: 0,450 g dieses Stoffes wurden mit 9 ccm Eisessig und 0,2 g Pd-Mohr bei 55 bis 57° bei geringem Überdruck 122 Stunden hydriert. Es wurden 84 ccm H_2 (15° , 753 mm) aufgenommen und aus dem Reaktionsprodukt wurden 0,1125 g der Doppelverbindung aus Dioxan und $HgCl_2$ isoliert.

2-Oxymethyl-1,3-dioxalan.

10 g Chlor-acetaldehyd-äthylen-acetal, das nach den Angaben von M. Delépine¹² dargestellt worden war, wurden mit einer Lösung von 7 g KOH in 175 ccm Wasser im Pfungstschen Rohr 40 Stunden unter ständigem Schütteln auf 150 bis 160° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit NaCl gesättigt und sodann mit Äther extrahiert. Nach dem

¹² Bull. Soc. chim. France (3) 25, 580 (1901).

Vertreiben des Äthers ging der Auszug nach Entfernung eines Vorlaufes bei 11 Torr und 81 bis 83° als farblose Flüssigkeit über. Die Ausbeute war 3,2 g. Die Analyse stimmte annähernd auf die erwartete Verbindung. Zur Charakterisierung erwies es sich als zweckmäßig, kristallisierte Derivate darzustellen.

p-Nitrobenzoylderivat: 0,2173 g 2-Oxymethyl-1,3-dioxalan in 3 ccm wasserfreiem Pyridin wurden mit 0,3865 g p-Nitrobenzoylchlorid versetzt und nach 20stündigem Stehenlassen in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt war ein Öl, das rasch kristallisierte. Im Hochvakuum ging es bei 125 bis 130° (Luftbad) über und schied sich aus Äther-Petroläther in gelblichen Nadeln vom Schmp. 58 bis 59,5° aus. Ausbeute 0,334 g.

$C_{11}H_{11}O_4N$ Ber. C 52,17, H 4,38 Gef. C 52,11, H. 4,39.

3,5-Dinitrobenzoylderivat: 0,2047 g 2-Oxymethyl-1,3-dioxalan wurden in 3 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 0,453 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid versetzt. Bei der Aufarbeitung nach 15stündigem Stehenlassen wurde das erhaltene Öl bei 0,01 Torr und 165 bis 175° (Luftbad) übergetrieben. Es kristallisierte aus Äther oder Methylalkohol und Wasser und schmolz bei 106 bis 107°. Ausbeute 0,3305 g.

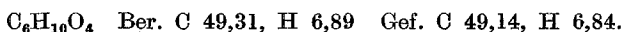
$C_{11}H_{10}O_8N_2$ Ber. C 44,29, H 3,38 Gef. C 44,07, H 3,51.

5-Oxy-2-methyl-1,3-dioxalan, aldoxanähnliche Verbindung aus Acetaldehyd und monomerem Glykolaldehyd.

0,621 g dimerer Glykolaldehyd wurden mit 3,5 ccm frisch destilliertem Acetaldehyd in ein kleines Bombenrohr eingeschmolzen und dann 1½ Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde das Rohr durchgeschüttelt. Nach 15stündigem Stehenlassen bei 18° wurde das Reaktionsgemisch mit wenig Äther in ein Sublimationsröhrchen gebracht und die leicht flüchtigen Bestandteile bei 10 Torr und 20° Badtemperatur entfernt. Der Rückstand destillierte bei 1 Torr und 55 bis 65° (Luftbad) als farbloses, leicht bewegliches Öl, das beim Stehenlassen nach Acetaldehyd roch. Ausbeute 0,6257 g. Ein zähes Öl, das wohl dimeren Glykolaldehyd vorstellt, blieb bei der Destillation zurück. Bei der sogleich durchgeführten Acetaldehydbestimmung¹³ gaben 0,0355 g der Verbindung 0,0538 g Acetaldehyd-p-nitrophenylhydrazon vom Schmp. 126 bis 127°, wodurch also 88% der berechneten Menge Acetaldehyd bestimmt worden sind. Es dürften beim Wägen geringe Verluste an Acetaldehyd aufgetreten sein. Diese Bestimmung beweist, daß hier das Additionsprodukt des Acetaldehyds an Glykolaldehyd in fast reiner Form vorliegt.

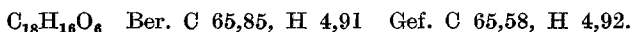
¹³ E. Späth, R. Lorenz und E. Freund, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 63 (1943).

Stabiler erwies sich das Acetylprodukt: 0,5116 g der aldoxanähnlichen Verbindung wurden mit 1 ccm wasserfreiem Pyridin und 1 ccm Essigsäureanhydrid 20 Stunden bei 20° reagieren gelassen. Bei der Aufarbeitung wurden 0,4544 g einer farblosen, beweglichen, scharf riechenden Flüssigkeit erhalten, die bei 11 Torr und 61 bis 65° (Luftbad) überging. Dieser Stoff hat die Konstitution VIII.

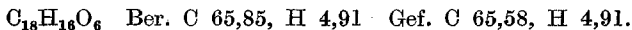


Benzoylierung des dimeren Glykolaldehyds.

1,1925 g kristallisierter Glykolaldehyd wurden mit 8 ccm wasserfreiem Pyridin und 2,3 ccm Benzoylchlorid 16 Stunden bei 20° stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen und nacheinander mit H₂O, 2%iger HCl, 2%igem K₂CO₃ ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit NaCl getrocknet und die eingeeengte Flüssigkeit im Eiskasten belassen. Hierbei schieden sich weiße Kristalle aus, die ein Dibenzolat des dimeren Glykolaldehyds vorstellten. Nach der Hochvakuumsublimation bei 170 bis 175° (Luftbad) und Umlösen aus Äther erhielten wir Kristalle, die bei 198 bis 199° schmolzen (Vak.-Schmp.). Die Verbindung war in Äther und in Alkohol ziemlich schwer löslich. Ausbeute 0,1883 g.



Die Mutterlauge wurde im Röhrchen bei 0,01 Torr und 160 bis 170° (Luftbad) destilliert, das zähe Öl in Äther gelöst, die dabei ausfallenden restlichen Kristalle des Dibenzolats (Vak.-Schmp. 198 bis 199°) abgetrennt und die ätherische Lösung mit Petroläther versetzt. Bei längerem Stehen im Eisschrank, öfterem Kratzen und besonders beim Impfen mit der zu erwartenden Verbindung schied sich ein zweites Dibenzolat aus, das nach dem Umlösen aus Methylalkohol-Wasser bei 98 bis 99° schmolz. Ausbeute 0,1932 g.



In der Mutterlauge waren 0,7820 g einer dickölgigen Verbindung vorhanden, die jedenfalls nicht einheitlich ist. Sie destillierte bei 160 bis 170° (Luftbad) und 0,005 Torr. Aus diesem Produkt konnten keine Kristalle mehr erhalten werden. Die Analyse weicht von den für ein Dibenzolat berechneten Werten nicht wesentlich ab.

