

Zur Kenntnis des Glycerinaldehyds.

Von

E. Waldmann und V. Prey.

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. März 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 23. April 1953.)

Es wird eine neue einfache Synthese zur Herstellung von racemischem Glycerinaldehyd angegeben. Der so dargestellte kristallisierte Glycerinaldehyd vom Schmp. $141,5^{\circ}$ erwies sich im Gegensatz zu anderen Literaturangaben als monomer. Aus den durchgeführten Zähligkeitskurven geht hervor, daß der Aldehyd in wäßriger Lösung vermutlich durch zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken assoziiert ist.

Da wir für unsere Untersuchungen laufend größere Mengen racemischen Glycerinaldehyds benötigten, haben wir die Literatur nach Verfahren durchmustert, mit deren Hilfe wir uns die genannte Verbindung mit einfachen Mitteln rasch und in erträglicher Ausbeute herstellen konnten.

Die Vorschriften, nach denen *Glycerin oxydiert* wird¹, geben den Aldehyd in schlechter Ausbeute und gemischt mit anderen Stoffen, besonders Dioxyaceton. Ein neueres Verfahren von *W. F. Gresham* und *W. E. Grigsby*², das von 1,2-Isopropylidenglycerin ausgeht und dieses katalytisch zum entsprechenden Aldehyd oxydiert, benötigt eine verhältnismäßig komplizierte Apparatur.

Neuere Angaben, nach denen Glycerin unmittelbar bei höherer Temperatur katalytisch zu Glycerinaldehyd dehydriert werden soll³, haben wir überprüft und nur Methylglyoxal gefunden. Eine andere Gruppe von Verfahren¹ benützt Acroleindiäthylacetal, das selbst erst auf einem Umweg mit ziemlich schlechter Ausbeute aus Acrolein her-

¹ *Beilsteins* Handbuch der organischen Chemie, Bd. I, S. 845 und Ergänzungsbände.

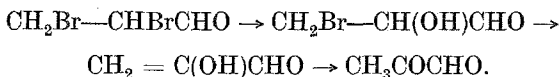
² *J. Org. Chem.* **14**, 110 (1949).

³ *W. A. Lazier*, *Chem. Zbl.* **1934 II**, 512; A. P. 1949425.

gestellt werden muß und peinlich genaues Arbeiten erfordert. Wir haben versucht, das Diäthylacetal durch das cyclische Acetal des Acroleins mit Äthylenglykol zu ersetzen, dessen Bildung nach den Angaben des D. R. P. 434989⁴ *unmittelbar* aus den Komponenten möglich hätte sein sollen. Es waren aber nur hochsiedende, offenbar polymere Stoffe zu erhalten; das Ergebnis war nicht anders bei Ausschluß von Luft und bei Benützung von Stabilisatoren.

Die von optisch aktiven Naturstoffen (z. B. Mannit, Xylan u. dgl.) ausgehenden Verfahren⁵ zur Gewinnung von optisch aktivem Glycerinaldehyd kamen, da wir die Herstellung der racemischen Verbindung anstreben, für uns nicht in Betracht.

Bei unseren eigenen Untersuchungen haben wir zuerst Acroleindibromid durch sehr milde alkalische Behandlung in Glycerinaldehyd umzuwandeln getrachtet. Es wurde das Dibromid mit CaCO₃ bzw. Natrium- und Ammoniumformiat in Wasser oder verdünntem Alkohol in der Kälte geschüttelt. In allen Fällen bildeten sich aber hauptsächlich α -Bromacrolein CH₂=CBr—CHO und Methylglyoxal; letzteres wurde als Bis-*m*-nitrobenzhydrazon gekennzeichnet. Glycerinaldehyd trat anscheinend überhaupt nicht auf. Obwohl es bekannt ist, daß zu einer Carboxyl- oder Carbonylgruppe β -ständiges Halogen leicht als Halogenwasserstoff abgespalten werden kann, war der Umfang dieser Abspaltung unter so *milden* Bedingungen doch etwas überraschend. Das Auftreten von Methylglyoxal erklärt sich zwanglos damit, daß in einem Teil des Acroleindibromids das α -ständige Brom durch Hydroxyl ersetzt wird, worauf Bromwasserstoff abgespalten und damit die Enolform des Methylglyoxals gebildet wird, die sich in dieses umlagert:



Blockiert man die Aldehydgruppe, um die allzu leichte HBr-Abspaltung zu verhindern, etwa indem man das Acroleindibromid mit Essigsäureanhydrid in das α,β -Dibrompropyliden-diacetat CH₂BrCHBrCH(OCOCH₃)₂ überführt, so wird das Brom — wie das in ähnlichen Fällen bei halogenierten Acetalen bekannt ist — viel schwerer beweglich. Man muß z. B. mit Natriumacetat und Eisessig mehrere Stunden unter Rückfluß kochen, um eine befriedigende Bromabspaltung

⁴ Chem. Zbl. 1926 I, 2845.

⁵ H. O. L. Fischer und Mitarb., Helv. Chim. Acta 17, 622 (1934); 19, 522 (1938); J. Biol. Chem. 128, 463 (1939); J. Amer. Chem. Soc. 61, 2607 (1939). — M. Hamada und K. Maekana, Chem. Abstr. 42, 1885 b (1948). — P. Briegel und H. Gruener, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 931 (1933). — E. Baer und H. O. L. Fischer, Science 88, 108 (1938). — R. C. Pressmans und Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 72, 2404 (1950). — E. Baer, J. Amer. Chem. Soc. 67, 338 (1945).

zu erzielen. Es entsteht dann ein braunes Öl in schlechter Ausbeute, das *Fehlingsche* Lösung auch in der Hitze kaum reduziert. Wahrscheinlich ist auch hier, wenngleich langsamer, das β -ständige Brom zuerst als Bromwasserstoff abgespalten worden.

Das aus Acrolein und Essigsäureanhydrid in leidlicher Ausbeute direkt erhältliche *Allylidendiacetat*⁶ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$ lud dazu ein, es an Stelle des schwieriger zugänglichen Acroleindiäthylacetals für die Glycerinaldehydsynthese einzusetzen.

Eine orientierende Voruntersuchung zeigte, daß das Diacetat in Wasser oder wäßrigem Alkohol selbst in der Wärme sich als verhältnismäßig beständig erwies; auch Salzsäurezusatz bis zu einem $\text{pH} = 1$ bis 2 wurde in der Kälte noch einige Stunden vertragen, Alkali- und Sodalösungen verseiften aber in kurzer Zeit. Versuche, das Allylidendiacetat in essigsaurer Lösung mit H_2O_2 in Anwesenheit verschiedener Katalysatoren zu hydroxylieren, hatten keinen befriedigenden Erfolg; ebensowenig führte die Oxydation mit KMnO_4 in neutraler Lösung zum Ziel, vielmehr zeigte sich, daß das wahrscheinlich zuerst entstandene Glycerinaldehyddiacetat sehr rasch die Essigsäure verliert und der bloßgelegte Glycerinaldehyd bei seiner Empfindlichkeit aus dem Salzmisch nicht unverändert isoliert werden kann.

Schließlich griffen wir auf das bekannte 2-Chlor-propanol-(3)-al-(1) $\text{HOCH}_2-\text{CHCl}-\text{CHO}$ zurück, das von *Wohl* und *Neuberg*⁷ aus dem Acroleindiäthylacetal durch Addition von HClO und Hydrolyse des Acetals $\text{HOCH}_2-\text{CHClCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ von der Degussa⁸, Frankfurt a. M., durch unmittelbare Anlagerung von HClO an Acrolein gewonnen worden war. Wir haben für Laboratoriumszwecke die HClO -Herstellung vereinfacht und dabei die Bildung kleiner Chlormengen in Kauf genommen. Auf Grund unserer Erfahrungen erwarteten wir nicht, durch milde alkalische Einwirkung aus diesem Chlor-propanolal Glycerinaldehyd erhalten zu können. Wir mußten auch hier mit der leichten Abspaltbarkeit der β -ständigen OH -Gruppe und Bildung von α -Chloracrolein rechnen; außerdem geht der zwischendurch gebildete Glycerinaldehyd unter der Einwirkung selbst schwach alkalischer Mittel zu einem beträchtlichen Teil in Methylglyoxal über, das sich mit *m*-Nitrobenzhydrazid leicht nachweisen läßt. Auch *H. Schulz* und *H. Wagner*⁸ konnten aus Chlorpropanolal durch milde basische Agenzien keinen Glycerinaldehyd gewinnen.

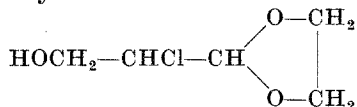
Wir versuchten daher, das 2-Chlor-propanol-(3)-al-(1) in der üblichen Weise mit salzsäurehaltigem Alkohol zu acetalisieren, um aus dem entstandenen α -Chlor- β -oxy-propionaldehyd-diäthylacetal

⁶ *A. Wohl* und *R. Maag*, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 3293 (1911).

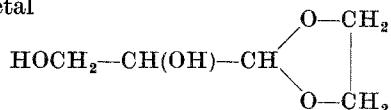
⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3102 (1900).

⁸ *H. Schulz* und *H. Wagner*, Angew. Chem. **62**, 110 (1950).

$\text{HOCH}_2\text{—CHCl—CH(OC}_2\text{H}_5)_2$ nach *Wohl*⁹ durch Kochen mit Pottaschelösung zum Glycerinaldehyd-diäthylacetal zu gelangen. Die Acetalisierung verlief aber sehr schleppend und unvollständig. Dagegen ließ sich der genannte Aldehyd leicht und mit ausgezeichneter Ausbeute mit Hilfe von Äthylenglykol in sein cyclisches Acetal, das α -Chlor- β -oxy-propionaldehyd-äthylenacetal



überführen. Bei mehrstündigem Kochen mit Sodalösung bildet sich aus diesem Acetal in ebenfalls ausgezeichneter Ausbeute das Glycerinaldehyd-äthylenacetal



das sich, wie wir gefunden haben, durch 0,1 n H_2SO_4 bei 50° praktisch quantitativ ohne Nebenprodukte zum Glycerinaldehyd spalten läßt. Diese glatte Spaltung war nicht vorzusehen, da nach *M. Kühn*¹⁰ gerade cyclische Acetale und Ketale durch verhältnismäßige Säureresistenz auffallen. Nach quantitativem Entfernen der Schwefelsäure mit der äquivalenten Menge Barytwasser wurde die klare, neutrale Lösung bei gutem Vakuum und einer Innentemperatur von höchstens 50° bis zum Sirup eingedampft. Für viele Untersuchungen haben wir der Einfachheit wegen diesen glykolhaltigen Glycerinaldehyd verwendet. Ausbeute an Aldehyd, bezogen auf eingesetztes Acrolein: zirka 50% d. Th. Durch mehrmaliges Verreiben des Sirups mit ätherhaltigem Alkohol konnten wir ihn zum größten Teil zum Kristallisieren bringen.

Der so erhaltene kristallisierte Aldehyd zeigte nach 24stündigem Trocknen über P_2O_5 einen Schmp. von 108 bis 113° und einen Aldehydgehalt von 87%. Nach dem Erwärmen des Aldehyds in einem Destillierkölbchen auf 30° bei 0,08 Torr wurde ein Schmp. von $141,5^\circ$ und ein Aldehydgehalt von 100,8% erhalten. Offenbar waren noch kleine Mengen Lösungsmittel, insbesondere Spuren Glykol, anwesend, die sich verflüchtigt hatten. In der Literatur¹ sind Schmelzpunkte des Glycerinaldehyds von 137 bis 145° angegeben.

Die für die Gehaltsbestimmung des Glycerinaldehyds öfters herangezogenen Methoden von *R. Willstätter* und *G. Schudel*¹¹ sowie von *F. Auerbach* und *R. Bodländer*¹² haben sich nicht sonderlich bewährt, da der Glycerinaldehyd während der Analyse einige Zeit dem Einfluß

⁹ *A. Wohl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1799 (1898).

¹⁰ *J. prakt. Chem.* **156**, 107 (1940).

¹¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 780 (1918).

von Alkali ausgesetzt ist, was teilweise Umlagerung zu Methylglyoxal und damit höheren Jodverbrauch bedingt. Am besten hat sich die Gehaltsbestimmung durch Umsetzung der Aldehydlösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Titration der freigewordenen Salzsäure nach *A. Eitel*¹³ erwiesen.

Der Glycerinaldehyd mit dem Schmp. 138 bis 142,5° wird in der Literatur^{5, 7, 9, 14} als dimolekular angegeben. *Reeves*¹⁵ bestimmt das Molekulargewicht mit 180, nach Ständigem Stehen in wäßriger Lösung mit 90, *Wohl*⁹ erhält nach Istündigem Stehen in wäßriger Lösung 164, nach einem Tag 102 und nach weiteren 2 Tagen ebenfalls 102.

Wir haben wiederholt festgestellt, daß Glycerinaldehydlösungen leicht von Pilzen befallen werden, wodurch der Aldehydgehalt abnimmt.

Wir haben ebenfalls Molgewichtsbestimmungen in wäßriger Lösung durchgeführt und erhielten unmittelbar nach dem Lösen des Aldehyds den Wert 90 bei einer Konzentration kleiner als 0,1 Mol/kg, dagegen ein Molgewicht von 122 bei einer Konzentration von etwa 0,4 Mol/kg Wasser. Aus der beigefügten Zähligkeitskurve^{16, 17} (Abb. 1) ist ersichtlich, daß der Glycerinaldehyd offenbar in einer durch eine zwischenmolekulare Wasserstoffbrücke bedingten assoziierten Form vorliegt.

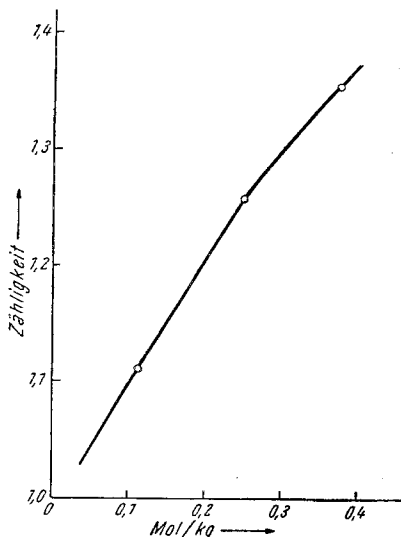


Abb. 1. Molgewichte, kryoskopisch in wäßriger Lösung ermittelt.

$$\text{Zähligkeit} = \frac{\text{gef. Molgewicht}}{\text{ber. Molgewicht}} \quad {}^{14, 16}.$$

Experimenteller Teil.

1. Darstellung von Na-Hypochloritlösung.

In einem 1½-l-Kolben mit Zu- und Ableitungsrohr und Thermometer werden eingefüllt 200 g Natronlauge, 39,0%ig (→ 78,0 g NaOH), 400 g Eis, *grob zerstoßen* und unter Außenkühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung Chlor in *raschem* Strom eingeleitet.

¹² *Angew. Chem.* **36**, 602 (1923).

¹³ *J. prakt. Chem. (N. F.)* **159**, 292 (1942).

¹⁴ *H. O. L. Fischer, C. Taube und E. Baer*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **60**, 479 (1927).

¹⁵ *H. G. Reeves*, *J. Chem. Soc. London* **1927**, 2483.

¹⁶ *H. Hoyer*, *Z. Elektrochem.* **49**, 111 (1943).

¹⁷ *R. Mecke*, *Z. Elektrochem.* **52**, 272 (1948).

Chloraufnahme: 61,0 g (allenfalls 60 g bis 63 g Cl_2). Gewicht der Gesamtlösung nachher 661 g.

100 g obiger NaOCl-Lösung enthalten: 6,8 g HClO (entsprechen theoret. 7,25 g Acrolein), die durch 37,6 g Salzsäure, 16,0%ig, in Freiheit gesetzt werden.

2. Anlagerung von HClO an Acrolein.

Ein Rührkolben, zirka 1 l fassend, mit Thermometer und Einfüllstutzen. Vorgang: Die vorgekühlte NaOCl-Lösung (250 g) wird mit 160 g *fein* zerstoßenem Eis in den Kolben gegeben und unter Rühren unter dem *Abzug* aus einem Tropftrichter flott 94 g Salzsäure, 16%ig, innerhalb von 2 bis 3 Min. zugesetzt. Die Temp. steigt von -5° bis auf -1° . Schwache Chlorentwicklung. Die Mischung wird nun in einen 500-ccm-Kolben gegossen (allfällige Eisstückchen bleiben im Rührkolben) und in den nicht gereinigten Rührkolben eine kalte Lösung von 20 g Acrolein in 125 ccm Wasser gefüllt. Nun wird die HClO-Lösung unter starkem Rühren innerhalb von zirka 6 Min. zugesetzt. Die Temp. steigt dabei, anfangs langsamer, auf 26 bis 28° . Ist die ganze HClO-Lösung zugesetzt, läßt man noch 1 bis 2 Min. das Rührwerk weiterlaufen und prüft einen Tropfen der Lösung, ob noch freie HClO vorhanden ist (Blaufärbung, wenn man diesen Tropfen zu einer Lösung von KJ + Stärkekleister + verd. Essigsäure gibt). Ist noch HClO vorhanden, rührt man noch weiter bei einer Temp. zwischen 26 bis höchstens 30° durch einige Min.; ist das HClO dann noch nicht verschwunden, muß man etwas Acroleinlösung zusetzen.

Man prüft das pH der farblosen Lösung und stellt, wenn nötig, durch verd. Natronlauge oder verd. HCl *genau* auf pH = 7 ein. Die ganze Lösung wird in einem Kolben aus dem Wasserbad im Vak. (zirka 10 bis 12 mm) rasch abdestilliert, bis fast nichts mehr übergeht, wobei die Wasserbadtemp. nicht über 50° steigt. Im Kolben bleibt ein weißer, feuchter Salzrückstand, der 3mal mit absol. Alkohol (je 100 ccm) gut durchgeschüttelt und abgenutscht wird. Die vereinigten alkohol. Lösungen werden wieder unter ähnlichen Umständen im Vak. abdestilliert (Wasserbadtemp. nicht über 50°). Rückstand: rohes Chlorpropanolal = zirka 30 bis 33 g farbloses, durch wenig Salz getrübbtes Öl.

3. Acetalisierung.

Apparatur: 500-ccm-Weithalskolben mit Kork, in dem ein *Marcusson*-Wasserabscheider steckt, daran ein Rückflußkühler. Weithalskolben in Wasserbad versenkt.

30 g rohes Chlorpropanolal, 85 g Glykol, 0,5 g (bis 1,0 g) β -Naphthalinsulfosäure, 70 bis 100 g Benzol.

Das Gemisch wird *flott* gekocht, tunlichst gerührt, um die Benzolschicht mit der Glykollösung gut durchzumischen. Es scheidet sich bereits nach einigen Minuten im kalibrierten Rohr Wasser ab. Innerhalb von 3 bis $3\frac{1}{2}$ Stdn. soll alles Wasser drüben sein (zirka 7,2 ccm) und sich nicht weiter vermehren. Sollte die Wasserabscheidung nicht oder nur träge einsetzen, gibt man noch etwas Sulfosäure zu. Sodann wird die dem verwendeten Säurezusatz äquival. Menge einer konz. Pottaschelösung (+ kleiner Überschuß) zugesetzt und die Glykollösung etwa 5- bis 6mal mit je 100 ccm Benzol ausgeschüttelt (der letzte Benzolextrakt soll geringfügig sein). Sämt-

liche Benzollösungen werden vereinigt, das Benzol auf dem Wasserbad abdestilliert, zuletzt im Vak. Der Rückstand, zirka 32,5 g, ist ein 87- bis 90%iger Oxychlorpropionaldehydäthylenacetal.

4. Verseifung des Chlorpropanolalacetals zum Glycerinaldehydacetal.

30 g Acetal, 25 g Soda, wasserfrei, 90 g Wasser werden unter Rückfluß 3 bis 4 Stdn. zum Kochen erhitzt. Das zuerst oben aufschwimmende Öl verschwindet nach einiger Zeit, die Flüssigkeit wird gelb. Nachher wird mit etwas Kohle versetzt und filtriert, wobei die Färbung aufgehellt wird. Das Filtrat wird im siedenden Wasserbad im Vak. ohne besondere Vorsicht so

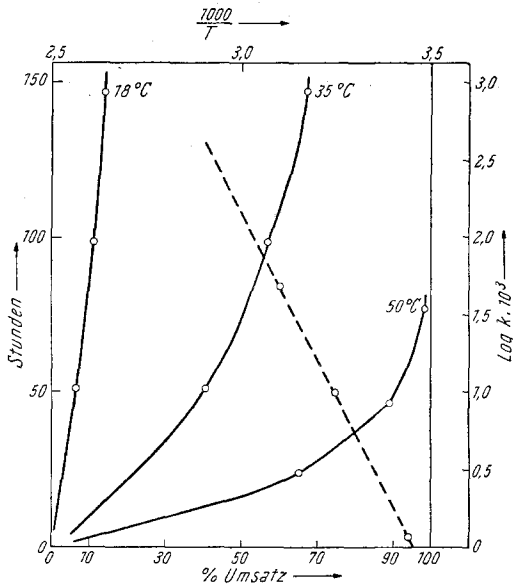


Abb. 2.

weit als möglich eingengt, dann der Kolbeninhalt mit absol. Alkohol 2- bis 3mal ausgekocht. Aus den vereinigten alkohol. Filtraten wird der Alkohol abdestilliert, zuletzt im Vak. aus dem Wasserbad. Der Rückstand ist Glycerinaldehydacetal mit noch etwas Salz. Es wird allenfalls nochmals in wenig absol. Alkohol aufgenommen, filtriert und nun destilliert. Beim Fraktionieren geht das Glycerinaldehydäthylenacetal bei 11 Torr zwischen 149 und 151° als farblose, etwas dickliche Flüssigkeit über. Ausbeute 22 g.

5. Hydrolyse des Glycerinaldehyd-äthylenacetals zum Glycerinaldehyd.

20 g Acetal wurden mit 0,1 n H_2SO_4 auf 250 ccm aufgefüllt und 72 Stdn. auf 50° erwärmt. Eine Bestimmung des freien Glycerinaldehyds ergab einen Umsatz von 95%. Es wurde jetzt mit einer äquival. Menge 0,1 n $Ba(OH)_2$ -Lösung fast neutralisiert und nachher unter Zusatz von etwas reiner saurefreier Kohle vom Bariumsulfatniederschlag abfiltriert. Die so gewonnene, noch schwach saure Lösung wurde über einen Ionenaustauscher auf pH 7

eingestellt und im Vak. bei 37° bis zu Sirupkonsistenz eingedampft. Der so gewonnene Sirup, der, auf Aldehyd bezogen, in einer Ausbeute von 95% gewonnen wurde, kann durch mehrmaliges Anreiben und Umfällen mit Alkohol-Äther-Gemisch (1 : 2) vom Glykol befreit werden und ergibt dann, wie bereits angegeben, nach scharfem Trocknen den kristallisierten Glycerinaldehyd vom Schmp. 141,5°.

Kinetik der Hydrolyse des Glycerinaldehydäthylenacetals.

(Siehe Abb. 2.)

2 bis 5 g des Acetals wurden jeweils mit 0,1 n H₂SO₄ auf 50 ccm aufgefüllt und bei 18, 35 und 50° sich selbst überlassen. Zur jeweiligen Gehaltsbestimmung an freigewordenem Aldehyd wurde eine Probe der Lösung mit 0,5 n Hydroxylaminchlorhydratlösung 1 Std. bei Raumtemp. stehen gelassen, sodann nach *Eitel* die freigewordene Salzsäure potentiometrisch ermittelt.

	18° C			35° C			50° C		
Std.	51	99	147	51	99	147	23,5	47,25	72
$k \cdot 10^3$	1,32	1,14	1,24	11,3	10,15	9,4	46,3	47,7	45,0