

Wimpfen zur Verfügung gestellt wurde, ermittelt, daß nach Abtrennung des Fluors mittels der Destillationsmethode im Destillat durch die beschriebene Titration des Fluors mit Zr-Lösung genau dieselben Werte (54,0% F für den Fluor-Gehalt des Kryoliths) gefunden wurde, wie er auf Grund andersarbeitender bisheriger Standardverfahren für dieses Präparat sichergestellt war.

Damit erscheint die beschriebene Methode zur allgemeinen Anwendung auf die Analyse fluor-haltiger Substanzen geeignet.

Die beschriebenen Analysenmethoden eignen sich wegen ihres geringen Zeitbedarfs zur laufenden betrieblichen Überwachung.

Eingeg. am 6. Februar 1952

[A 421]

Zuschriften

Eine einfache Synthese des Laevulinaldehyds

Von Dr. A. MONDON

Chemisches Institut der Universität Kiel

Die grundlegenden Arbeiten über den Laevulinaldehyd verdankt man Harries, der diese Verbindung durch Hydrolyse des α -Methylfurans¹⁾ und bei der Ozon-Spaltung zahlreicher ungesättigter Verbindungen²⁾ erhalten und charakterisiert hat. Die direkte Hydrolyse des Furan-Ringes gelingt sehr schwer und führt zu schlechten Ausbeuten; in neuerer Zeit ist Fakstorp³⁾ daher den Umweg über hydrierte Furan-Derivate gegangen. Die Ozon-Spaltung ist von F. G. Fischer⁴⁾ und Freudenberg⁵⁾ präparativ ausgearbeitet worden, doch sind alle diese Verfahren nicht voll befriedigend.

In einfacher Weise wird das Acetal des Laevulinaldehyds durch Anlagerung von Acetaldehyd an Acroleinacetal in Gegenwart von Radikal-Katalysatoren erhalten. Diese Additionsreaktion wurde zuerst von Ziegler⁶⁾ und Kharasch⁷⁾ an Aldehyden und α -Olefinen studiert, wobei über radikalartige Zwischenprodukte Ketone entstehen. Als Katalysatoren eignen sich vorzüglich das von Ziegler⁶⁾ eingeführte Azoisobuttersäurenitril oder Benzoylperoxyd.

Auf dem neuen Wege ist der Laevulinaldehyd aus billigen Ausgangsmaterialien und bequemer als nach den bisher bekannten Verfahren zugänglich. Zu seiner Charakterisierung eignet sich besonders das sehr schwer lösliche Bis-2,4-dinitro-phenylhydrazon⁸⁾ und das bisher noch nicht beschriebene, leicht lösliche 2,4-Dinitrophenyl-methyl-dihydropyridazin-Derivat.

Darstellung des Laevulinaldehyds:

39 g Acroleindiäthylacetal⁹⁾ werden mit 66 g Acetaldehyd und 2,1 g Azoisobuttersäurenitril (bzw. Benzoylperoxyd) in einer Druckflasche oder im Autoklaven 40 h auf 80° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der überschüssige Acetaldehyd abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Man erhält einen Vorlauf von 40–80°/12 mm (6,7 g) und einen Hauptlauf von 80–95°/12 mm (25,2 g), der aus dem rohen Acetal besteht. Das reine Acetal hat den Kp 85–88°/11 mm, n_D^{20} 1,4232.

Zur Verseifung werden 25,2 g ungereinigtes Acetal mit 200 cm³ Wasser und 10 cm³ 2 n Salzsäure gemischt und 2 h bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man überschichtet mit Äther und sättigt die wässrige Phase mit Kaliumcarbonat, schüttelt noch zweimal mit Äther aus und trocknet die vereinigten äther. Lösungen über Kaliumcarbonat. Nach dem Abdampfen des Äthers wird im Vakuum destilliert, Kp 64–65°/11 mm, n_D^{20} 1,4272; Ausbeute 12,4 g.

C₆H₈O₂ (100,1) Ber. C 59,98 H 8,06

Gef. C 59,83 H 8,12

Der Vorlauf, der aus einem Gemisch von Laevulinaldehyd und Acetal besteht, wird in gleicher Weise verseift und liefert weitere 3,6 g Aldehyd; die Gesamtausbeute beträgt daher 16 g entspr. 53% d.Th.

Das Methyl-phenyl-dihydropyridazin-Derivat, Fp 191°¹⁾, und das Bis-2,4-dinitro-phenylhydrazon, Fp 235°⁸⁾, geben mit den authentischen Präparaten aus α -Methylfuran im Misch-Fp keine Erniedrigung. Aus den Mutterlaugen des Bis-2,4-dinitro-phenylhydrazons wird das in schönen, orangefarbenen Nadeln kristallisierende Dihydro-pyridazin-Derivat, Fp 153°, isoliert.

C₁₁H₁₀N₄O₃ (262,2) Ber. C 50,38 H 3,84 N 21,37

Gef. C 50,43 H 3,96 N 21,16

Eingeg. am 26. März 1952

[Z 23]

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 41 [1898].

²⁾ Ebenda 36, 1934 [1903] u. spät. Arb.

³⁾ Fakstorp, Raleigh u. Schniepp, J. Amer. Chem. Soc. 72, 870 [1950].

⁴⁾ F. G. Fischer, Düll u. Ertel, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1467 [1932].

⁵⁾ Freudenberg, William, Bruce u. Gauf, Liebigs Ann. Chem. 510, 206 [1934].

⁶⁾ Brennstoff-Chemie 30, 181 [1949].

⁷⁾ Kharasch, Urry u. Kuderna, J. Org. Chemistry 14, 248 [1949].

⁸⁾ Strain, J. biol. Chemistry 102, 151 [1933].

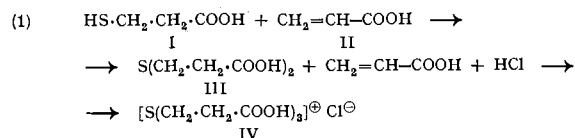
⁹⁾ Org. Syntheses 25, 1 [1945] u. H. O. L. Fischer u. Baer, Helv. Chim. Acta 18, 516 [1935].

Über eine Sulfoniumsalzbildung bei der Addition von Mercaptocarbonsäuren an ungesättigte Säuren

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL und Dipl.-Chem. G. LANGE

Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

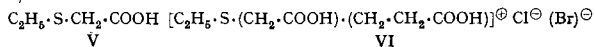
In Fortführung früherer Untersuchungen über die Anlagerung von Mercaptocarbonsäuren an ungesättigte Säuren¹⁾ suchten wir Reaktionsbedingungen festzulegen, um eine gerichtete Addition an die Kohlenstoff-Doppelbindung herbeizuführen. Als hierbei die Umsetzung zwischen Thiohydracrylsäure (I) und Acrylsäure (II) in stark salzsaurer Lösung studiert wurde, fiel ein salzartiges Reaktionsprodukt an, das als ein Sulfoniumsalz (IV) erkannt wurde. Die Thiohydracrylsäure lagert sich zunächst in normaler Weise an die Acrylsäure unter Bildung der Diäthylsulfid- β,β' -dicarbonsäure (III) an. Dieser Thioether tritt dann mit vorhandener überschüssiger Acrylsäure und Chlorwasserstoff zu einem besonderen Typ eines Sulfoniumsalzes (Tri-(β -carboxyäthyl)-sulfoniumchlorid, IV) zusammen. Summarisch vollzieht sich die Umsetzung nach folgender Gleichung (1):



Dieses Sulfoniumsalz ist aus absol. Alkohol umkristallisierbar, leicht in Wasser löslich, aber unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Sein Fp liegt bei 163° (Zers.). Die Carboxyl-Gruppen lassen sich alkalimetrisch (Phenolphthalein), das Cl-Ion nach Volhard titrieren.

Zum Beweis dieser Reaktionsfolge wurde eine Mischung von Diäthylsulfid- β,β' -dicarbonsäure (III) und Acrylsäure im molaren Verhältnis 1:1 in Wasser aufgeschlämmt und Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach kurzer Zeit fiel das erwartete Sulfoniumsalz aus, das mit dem auf dem oben genannten Weg erhaltenen (IV) identisch war (Misch-Fp 163°). Analog stellten wir nach beiden Möglichkeiten auch das Sulfoniumbromid (Tri-(β -carboxyäthyl)-sulfoniumbromid) dar. Es ist ebenfalls leicht in Wasser löslich, aber unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und kann aus absol. Alkohol durch Äther-Zusatz umkristallisiert werden; Fp = 151° (Zers.).

Auch S-alkylierte Thioglykolsäuren lassen sich auf diese Art in Sulfoniumsalze überführen. Beispielsweise entstand aus S-Äthyl-thioglykolsäure (V) in Aceton mit Acrylsäure und HCl bzw. HBr das entspr. Sulfoniumchlorid bzw. -bromid (Äthyl-carboxymethyl-(β -carboxyäthyl)-sulfoniumchlorid bzw. -bromid, VI):



Das Chlorid schmilzt bei 118° (aus Alkohol + Aceton), das Bromid bei 121° (aus Alkohol + Äther) (Zers.). Bemerkenswerterweise handelt es sich hier um Sulfoniumsalze mit asymmetrisch substituiertem S-Atom.

Wir sind in verschiedenen Richtungen mit dem naheliegenden weiteren Ausbau dieser Untersuchungen, vor allem was die Variation der Reaktionskomponenten betrifft, beschäftigt²⁾. Hingewiesen sei auch noch auf die Beziehungen, die sich zu der Formulierung der öfters studierten thermischen Spaltung von Sulfonium-Verbindungen ergeben. Hierüber und über den mutmaßlichen Reaktionsmechanismus wird später nach Vervollständigung des experimentellen Materials berichtet werden³⁾.

Eingeg. am 31. März 1952

[Z 24]

¹⁾ A. Schöberl, A. Wagner, Chem. Ber. 80, 379 [1947]; Dissert. A. Wagner, TH. Hannover 1951.

²⁾ Gedacht wird hierbei auch an Bildungsmöglichkeiten für andere „Oniumsals“.

³⁾ Die Versuche werden durch Sachbeihilfen von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und aus dem „Fonds der Chemie“ unterstützt.