

ziehungen von dem Letzteren unterscheidet. Mit Phenylhydrazin erhält man aus diesem Oxydationsproduct ein Osazon, das in dottergelben, flachen, mikroskopischen Nadeln krystallisirt und einen Schmelzpunkt von 195° zeigt. Sowohl die Salpetersäureester als auch die Oxydationsproducte der löslichen Stärke beabsichtige ich weiter zu studiren.

Lemberg, technische Hochschule. Laboratorium des Prof. Br. Pawlewski.

296. A. Wohl: Ueber die Acetale des Acroleins und des Glycerinaldehyds.

(Eingegangen am 27. Juni.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Das Erscheinen mehrerer Arbeiten, die sich mit den Acetalen der Aldehyde und Ketone beschäftigen¹⁾, giebt mir Veranlassung, über die folgenden, schon vor längerer Zeit ausgeführten Versuche kurz zu berichten.

Das Ziel der Arbeit ist die synthetische Reindarstellung des Glycerinaldehyds. Die bei der Oxydation des Glycerins gebildete Glycerose ist bekanntermaassen wesentlich²⁾ das isomere Dioxy-aceton. Bei der Zersetzung des Dibromacroleins³⁾, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHO}$, mit Barytwasser entstehen nur Condensationsproducte des Glycerinaldehyds, die Acrosen.

Nach allen bisherigen Erfahrungen zeigen die niederen Zucker gegen die stärker wirkenden Agentien und auch schon gegen Temperaturerhöhung in neutraler Lösung eine ausserordentlich grosse Empfindlichkeit. Das ist es, was ihre Gewinnung, die sonst auf mancherlei Wegen leicht ausführbar wäre, so sehr erschwert. Es schien deshalb für die Synthese des Glycerinaldehyds noch am meisten Aussicht zu bieten, zunächst nach einem Derivat zu suchen, in welchem die empfindliche Aldehydgruppe gebunden und diese Bindung unter anderen Versuchsbedingungen, als sie die Darstellung erfordert, leicht wieder lösbar ist.

Vor einer Reihe von Jahren habe ich⁴⁾ gezeigt, dass man zu Derivaten der in ähnlicher Art empfindlichen Amidoaldehyde leicht

¹⁾ E. Fischer und Giebe, diese Berichte 30, 3053; 31, 545; Claisen, diese Berichte 31, 1010, 1021.

²⁾ E. Fischer, diese Berichte 23, 2125; vergl. Piloty, diese Berichte 30, 3163.

³⁾ E. Fischer und Tafel, diese Berichte 20, 1093.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 616.

gelangen kann auf dem Umwege über die Amidoacetale, die gegen Alkalien von bemerkenswerther Beständigkeit sind und von verdünnten Säuren leicht gespalten werden. Um den entsprechenden Weg auch hier einzuschlagen, zunächst also das Acetal des Glycerinaldehyds zu erhalten, war vom Acetal des Acroleins, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, auszugehen.

Ein Acroleinacetal ist bisher nicht bekannt und auch auf keinem der für die Acetalbildung jüngst beschriebenen Wege erhältlich. Auffälliger Weise tritt bei der Einwirkung von Alkoholen auf das Acrolein unter allen bisher geprüften Versuchsbedingungen zugleich mit der Acetalbildung eine Addition von Alkohol an die doppelte Bindung ein, und es entsteht ein Acetal des β -Oxyäthylpropionaldehyds, $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, wie Alsberg ¹⁾, Newsbury und Chamot ²⁾, E. Fischer und Giebe (l. c.) und Claisen (l. c.) übereinstimmend gefunden haben.

Folgender Umweg führt dagegen leicht und glatt zu der gesuchten Verbindung. Alsberg (l. c.) hat beobachtet, dass beim Sättigen eines Gemenges von Acrolein und Alkohol mit Salzsäuregas ein schweres Oel abgeschieden wird von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_8(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl}$, das er als Chlorhydrinäther beschreibt. Das Entstehen eines Glycerinäthers bei dieser Reaction ist nun ausserordentlich unwahrscheinlich. Bekanntlich vereinigt sich das Acrolein mit Salzsäuregas bei Abwesenheit von Alkohol leicht zum β -Chlorpropionaldehyd, und es war dementsprechend hier in erster Reihe die Bildung von β -Chlorpropionalacetal, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, vielleicht neben der α -Verbindung zu erwarten. In Uebereinstimmung damit habe ich schon vor längerer Zeit angegeben, dass das aus Acrolein und Alkohol mit Salzsäure erhaltene Oel mit Ammoniak eine Base vom Charakter der Amidoacetale giebt, habe diese Reaction aber bisher nicht weiter verfolgt ³⁾.

War obige Auffassung über die Structur der von Alsberg beschriebenen Verbindung richtig, so stand zu erwarten, dass dieselbe auch unter geeigneten Bedingungen mit Alkalien Salzsäure abspalten und in Acroleinacetal, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, übergehen würde. Das ist in der That der Fall.

Diäthylacetal des Chlorpropionaldehyds.

Die Verbindung wird besser, als nach Alsberg's Vorschrift so erhalten, dass man 2 Volumentheile käuflichen absoluten Alkohols unter Eiskühlung mit Salzsäuregas sättigt und unter Umrühren der gekühlten Flüssigkeit langsam ein Volumtheil Acrolein zutropfen lässt. Die Reaktionsmasse bleibt so ganz farblos und trennt sich

¹⁾ Jahresbericht 1864, 495.

²⁾ Americ. Chem. Journ. 12, 522.

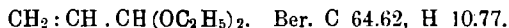
³⁾ Diese Berichte 20, 618

innerhalb einer halben Stunde in eine schwerere ölige Schicht und eine aufschwimmende Flüssigkeit, aus der sich durch wiederholtes Einleiten von Salzsäuregas noch kleinere Mengen Oel abscheiden lassen. Die Gesamtmenge des Rohproductes (aus 100 g Acrolein 235 g) wird zur Entfernung der Salzsäure mit einem Ueberschuss von trockenem feingepulvertem Natriumbicarbonat bis zur neutralen Reaction gegen Lakmuspapier geschüttelt, dann vom Alkohol durch Waschen mit Wasser befreit und mit Pottasche getrocknet. Die völlige Entfernung der Salzsäure vor Zugabe von Wasser ist nothwendig, weil das Acetal auch schon bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnten Säuren sehr leicht verseift wird und deshalb beim Waschen mit saurem Wasser viel verloren geht. Das so erhaltene Oel dient direct zur Darstellung des

Acroleinacetal.

Zu diesem Zwecke wird dasselbe mit dem doppelten Gewicht festem, feingepulvertem und gesiebttem Kalihydrat¹⁾ allmählich gemischt und das Gemenge am besten aus einer Kupferretorte mit aufgesetztem, gläsernem, dreikugeligem Siederohr langsam abdestillirt, sodass die Temperatur der übergehenden Dämpfe anfangs nicht über 125° und nur zuletzt bis 130° steigt. Die Hauptmenge des Destillates geht zwischen 120° und 130° über und siedet nach einmaligem Fractioniren mit dem gleichen Siederohr constant. Die Ausbeute beträgt etwas mehr, als das gleiche Gewicht des angewandten Acroleins.

Das Acroleinacetal ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch, in Wasser sehr wenig löslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Verdünnte Salzsäure spaltet das Acetal schon in der Kälte, wie der sofort auftretende stechende Geruch des Acroleins erkennen lässt. Siedepunkt: 123.5° bei 762 mm. Spec. Gewicht: 0.85425 bei 15°.



Gef. » 64.31, » 11.01.

Mit Brom vereinigt sich das Acetal zu Dibromacroleinacetal; letzteres wird leicht durch festes Kali und langsam auch schon beim Kochen mit wässriger Kaliumcarbonatlösung in Monobromacroleinacetal verwandelt, sodass sich dieser Weg zur Darstellung von Glycerinaldehydacetal nicht eignet. Monobrom- und Dibrom-Acroleinacetal sind inzwischen von Claisen (l. c.) direct aus dem Dibromacrolein dargestellt und beschrieben worden.

¹⁾ Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali wird hauptsächlich Oxyäthylacetat gebildet, eine wässrige Lösung von Kalihydrat greift auch beim Sieden die Verbindung nur langsam an, siedendes Chinolin veranlasst totale Verharzung.

Es wurde zunächst versucht, das Acetal des Epihydrinaldehyds, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHO}$, zu gewinnen. Acroleïnacetal vereinigt sich bei

längerem Stehen mit wässriger unterchloriger Säure (d. h. einem Gemenge von Chlorkalklösung mit überschüssiger Borsäure ¹⁾) zu

Oxychlorpropionacetal,

das dem Gemenge durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen wird. Es hinterbleibt ein farbloses, ziemlich dickflüssiges, wasserlösliches Oel, das im Vacuum unter 32 mm Druck bei 126° siedet und wie die folgenden Verbindungen späterhin eingehender untersucht werden soll; es entspricht der Formel $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Ber. Cl 19.7.

Gef. » 19.4.

Wird die Substanz, wie es zur Darstellung des Acroleïnacetals oben beschrieben ist, mit festem Aetzkali destillirt, so tritt völlige Zersetzung ein. Destillirt man aber über feingepulvertem Kali unter vermindertem Druck, sodass bei etwa 100° die Hauptmenge des Destillates übergeht, so wird eine leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten, die bei 165° unzersetzt siedet und das erwartete

Epihydrinaldehydacetal,

darstellt; die Verbindung ist in Wasser kaum löslich, wird aber von verdünnten Säuren rasch unter Abspaltung des Alkohols (und Wasseranlagerung?) gelöst.

$\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Ber. C 57.53, H 9.59.

Gef. » 57.15, » 9.83.

Ebenso lässt sich das Chlor des Oxychlorpropionacetals beim mehrstündigen Kochen mit wässrigem Kaliumcarbonat leicht durch Hydroxyl ersetzen, sodass direct das

Acetal des Glycerinaldehyds

entsteht. Die Umsetzung ist beendet, wenn in einer Probe beim Ausschütteln mit Aether ein Oel erhalten wird, das beim Erwärmen mit Silbernitrat und starker Salpetersäure keine erhebliche Chlorreaction mehr anzeigt. Alsdann wird das gebildete Glycerinacetal durch Sättigen der Lösung mit Kaliumcarbonat als aufschwimmende Oelschicht abgeschieden.

Bequemer, als aus Oxychlorpropionacetal lässt sich das Acetal des Glycerinaldehyds direct aus dem Acroleïnacetal erhalten, nach der von Wagner²⁾ angegebenen Methode durch directe Oxydation

¹⁾ Lauch, diese Berichte 18, 2287.

²⁾ Diese Berichte 21, 1230.

mit Permanganat. Es ist nicht nothwendig mit sehr verdünnter Permanganatlösung und dementsprechend grossen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten, wodurch die Abscheidung des Reactionsproductes erschwert wird. Zweckmässig wird das Acetal in der 10-fachen Menge Wasser unter Rühren suspendirt, und in die kalt ($2-3^{\circ}$) gehaltene Flüssigkeit unter fortgesetztem starkem Rühren die berechnete Menge einer etwa 4-procentigen Permanganatlösung tropfenweise zufließen gelassen. Nachdem die Abscheidung des Manganhyperoxydhydrates beendet ist, wird aufgeköcht, abgesaugt, ausgewaschen und das Filtrat bis zur vollständigen Abscheidung des Glycerinacetals mit Kaliumcarbonat versetzt; es ist fast 1 kg Pottasche pro Liter Flüssigkeit erforderlich. Das abgehobene Oel wird in viel wasserfreiem Aether gelöst und filtrirt, um einen Teil des aufgenommenen Kaliumcarbonates abzuscheiden, und dann nach dem Abtreiben des Aethers durch Destillation in vacuo gereinigt. Ausbeute $\frac{1}{3}$ der Theorie.

$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Ber. C 51.22, H 9.75.
Gef. C¹⁾ 51.37, C²⁾ 51.07, » 10.06, 9.88.

Das Acetal des Glycerinaldehyds stellt ein farbloses, dickes Liquidum dar, von brennendem, nicht süßem Geschmack, mit Wasser Alkohol und Aether mischbar. Siedepunkt: 130° bei 20.7 mm. Von verdünnten Mineralsäuren wird dasselbe sehr leicht gespalten. Die erhaltene Lösung reducirt Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin das Glycerosazon vom Schmp. 131° .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$. Ber. N 20.9. Gef. N 20.9.

Zur Spaltung des Glycerinaldehydacetals wird dasselbe in der zehnfachen Menge $\frac{1}{10}$ -normaler Schwefelsäure gelöst und 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur belassen; statt dessen genügt auch halbstündiges Erwärmen auf 50° , aber es scheint, als ob dabei der abgespaltene Glycerinaldehyd eher verändert wird. Im ersteren Falle ergab sich für denselben das maximale Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung zu 94 pCt. von dem des gleichen Gewichtes Traubenzucker, im letzteren Falle zu 90 pCt. Die Spaltung wurde auch bezüglich des Alkohols quantitativ verfolgt. 2 g Glycerinacetal lieferten nach Spaltung bei 50° und Neutralisation der Lösung 1.024 g Alkohol im Destillat. bestimmt aus dem spec. Gewicht desselben statt der berechneten 1.122 g; das Destillat reducirt Fehling'sche Lösung nicht, der Aldehyd ist also mit Wasserdampf nicht flüchtig. Die Lösung des Glycerinaldehydes nach der Neutralisation mit Magnesia durch Hefe in Gährung zu bringen, ist bisher nicht gelungen.

¹⁾ Substanz aus Oxychlorpropionacetal dargestellt.

²⁾ Substanz aus Acroleinacetal mittels Permanganat dargestellt.

Wird der Lösung die Schwefelsäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Barytwasser entzogen, so liefert das Filtrat beim Eindampfen in vacuo einen farblosen Syrup von süßem und zugleich bitterem Geschmack. Es soll weiter versucht werden, denselben krystallisirt zu erhalten oder in andere charakteristische Derivate als das oben erwähnte Osazon überzuführen.

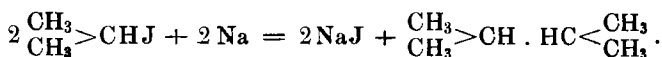
297. Ossian Aschan: Nachweis von Diisopropyl im Petroleumäther aus Baku.

(Eingegangen am 28. Juni.)

In einer früheren Publication¹⁾ über die Bestandtheile der niedrig siedenden Antheile des russischen Petroleums wurde gezeigt, dass der Haupttheil der bis 70° siedenden Paraffinkohlenwasserstoffe anormaler Structur ist. Ein nicht normaler Kohlenwasserstoff liegt auch in der damals erhaltenen, ziemlich bedeutenden Fraction vor, die bei 57—59° constant siedet. Nach der unten beschriebenen Untersuchung besteht diese aus Diisopropyl oder Tetramethyläthan,



Diisopropyl wurde früher ausschliesslich auf synthetischem Wege dargestellt, nämlich von Schorlemmer²⁾; er erhielt es, wie es scheint³⁾, in kleiner Ausbeute, bei der Einwirkung von Natrium auf in Aether aufgelöstes Isopropyljodid, woraus die Constitution zugleich erhellt:



Silon⁴⁾ hat später dieselbe Reaction studirt; er fand, dass sie nur dann stattfindet, wenn der angewandte Aether wasserhaltig ist.

Nach den vorliegenden Angaben siedet Diisopropyl bei 58°. Sein spec. Gewicht beträgt bei 17.5° 0.668. Der Geruch erinnert an den des normalen Hexans. Bei der Einwirkung von Chlor auf den mit etwas Jod versetzten Kohlenwasserstoff erhielt Schorlemmer ein festes Dichlorid, welches bei 160° schmilzt und schon früher leicht sublimirt. Dagegen fand Silon, dass Chlor, welches in Abwesenheit von Jod auf den Kohlenwasserstoff einwirkt, zunächst zwei Monochloride erzeugt, später entsteht ein Dichlorid, welches mit dem von

¹⁾ Finska vetenskapssocietätens förh. 1896, S. 140, Chem. Zeitg. 1897, S. 288.

²⁾ Ann. d. Chem. 144, 184.

³⁾ Ebenda 214, 167.

⁴⁾ Diese Berichte 5, 984; 6, 36, 147; 7, 953.