

62. C. Harries und Max Boegemann: Zur Kenntnis des Lävulinaldehyds.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingeg. am 19. Januar 1909; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Der Lävulinaldehyd ist im Jahre 1898¹⁾ bei der Aufspaltung des Methylfurans zuerst erhalten worden, nachdem vorher Ciamician und Zanetti²⁾ beobachtet hatten, daß durch Einwirkung von Hydroxylamin auf α -Methylpyrrol sein Dioxim bereitet werden kann.

Später ist dieser Aldehyd bei der Einwirkung von Ozon auf eine ganze Anzahl ungesättigter Verbindungen, wie Allylaceton, Methylheptenon³⁾, 2,6-Dimethylheptadien-(2,5)⁴⁾, Citral⁵⁾, Geraniol, Linalool⁶⁾, Kautschuk⁷⁾, Guttapercha⁸⁾ gewonnen worden.

Da der Lävulinaldehyd beim Abbau synthetischer und natürlicher Körper so häufig aufgefunden wird, besitzt er für die Konstitutionsbestimmung Wichtigkeit. Eine eingehende Untersuchung hat nun gezeigt, daß er in nicht unwesentlichen Punkten von dem Succinaldehyd abweicht. Obwohl er durch mancherlei Reaktionen ganz zweifellos als wahrer Ketoaldehyd gekennzeichnet ist, sprechen wieder andere Erscheinungen dafür, daß er nicht die ihm bisher zugewiesene normale Konstitution besitzen dürfte; sicher erscheint allerdings, daß diese anders gearteten Erscheinungen nicht durch die gewöhnliche Enol-Konfiguration bedingt werden.

Zur präparativen Darstellung benutzten wir zurzeit noch das früher angegebene Verfahren, indem wir Methylheptenon ozonisierten und das Ozonid darauf mit wenig Wasser spalteten⁹⁾. Die Ausbeuten sind je nach der Erfahrung des betreffenden Experimentators wechselnd, da es nicht leicht ist, mit dem sehr empfindlichen Körper zu arbeiten. Über diesen Gegenstand sollen später noch genauere Angaben gemacht werden.

Der Aldehyd bildet, wie früher schon mitgeteilt, ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von stechendem, önantholartigem Geruch. In Wasser ist er leicht löslich und reduziert Fehlingsche Flüssigkeit

¹⁾ Harries, diese Berichte **31**, 37 [1898].

²⁾ Gaz. chim. Ital. **22**, II 269 [1892].

³⁾ Harries, diese Berichte **36**, 1935 [1903].

⁴⁾ Harries und Weil, diese Berichte **37**, 1847 [1904]; Türk, Ann. d. Chem. **343**, 362 [1906].

⁵⁾ Harries und Himmelmann, diese Berichte **40**, 2823 [1903].

⁶⁾ Himmelmann, Inaug.-Diss., Kiel 1908.

⁷⁾ Harries, diese Berichte **38**, 1200 [1905].

⁸⁾ Harries, diese Berichte **38**, 3986 [1905].

⁹⁾ Ann. d. Chem. **343**, 349, Anm. [1906].

sofort in der Kälte. Wegen der dabei auftretenden Verharzung läßt sich das molekulare Reduktionsvermögen nicht genau ermitteln. Es beträgt ungefähr 0.25—0.33 von dem des Traubenzuckers. Eine glasige Form wie beim Succindialdehyd scheint nicht zu existieren: selbst nach jahrelangem Stehen erhält er sich dünnflüssig. Früher wurde aus dem Siedepunkt geschlossen, daß die monomolekulare Form vorliegt, wir bestätigten dies jetzt dadurch, daß wir die Molekulargröße nach der kryoskopischen Methode in Eisessig und Benzol ermittelten und in beiden Fällen als einfach feststellten.

Mol.-Gew. I. 0.2282 g Sbst., 31.55 g Eisessig, Depr. 0.257°.

Mol.-Gew. Ber. 100.06. Gef. 109.74.

II. 0.211 g Sbst., 25.215 g Benzol, Depr. 0.383°.

Mol.-Gew. Ber. 100.06. Gef. 107.40.

Die früher aus dem spez. Gewicht und dem Brechungsindex für Natriumlicht¹⁾ ermittelte Molrefraktion stimmt mit den für einen Ketoaldehyd und nicht für eine Enol- oder Dienolverbindung berechneten Werte überein. Wir haben nun von neuem diese Konstanten festgestellt und dabei gefunden, daß auch die Moldispersion genau mit den für die Ketoaldoform berechneten Werten zusammenfällt.

Molrefraktion und -dispersion des Pentanonals.

Sdp. 66—68° unter 10 mm Druck $d_4^{21.5} = 1.0184$, $n_D^{21.5} = 1.42567$, $n_a^{21.5} = 1.42359$, $n_\gamma^{21.5} = 1.43658$.

	Gef. Werte	Ber. für Keto- aldo- form	Ber. für 1 Enol	Ber. für 2 Enol	Ber. für $\begin{array}{c} \text{CH:C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{O} \end{array} \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH.OH} \end{array}$	Ber. für $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{.C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \text{O} \end{array}$
M.-R. _D	25.14	25.49	26.45	27.37	25.82	24.28
M.-R. _x	25.03	25.30	25.32	27.33	25.65	23.96
M.-R. _γ	25.71	25.96	26.93	27.90	26.39	24.47
M.-D. _{γ-a}	0.68	0.66	0.43	0.53	0.74	0.51

Nach der Moldispersion liegt also die Form $\text{CH}_3\text{.CO.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CHO}$ vor, die Differenz von $0.68 - 0.66 = 0.02$ ist ähnlich wie beim Succindialdehyd²⁾, bei dem nur eine solche von 0.01 gefunden wurde. Auch in anderen Fällen beim Halbaldehyd der Glutarsäure³⁾ und der

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1200 [1905].

²⁾ Harries und Hohenemser, diese Berichte **41**, 255 [1905].

³⁾ Harries und Tank, diese Berichte **41**, 1707 [1908].

Bernsteinsäure¹⁾ ist die Differenz zwischen berechneter und gefundener Molldispersion für die Aldoform sehr gering. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante nach der Kondensator-Methode von Nernst ergab einen hohen Wert, der denjenigen des Succindialdehyds noch übertrifft, aber nicht so weit abweicht, daß man daraus auf eine anders geartete Konstitution schließen könnte. Es wurde beobachtet:

S	Korrigierte Verschiebung für Lävulinaldehyd	. .	2.8	
s	»	»	» Luft	0.3
s ₀	»	»	Anilin	0.8
D ₀	Dielektrizitätskonstante für Anilin	7.2	

Nach der Formel

$$D_x = (D_0 + 1) \cdot \frac{S-s}{s_0-s} + 1$$

ergibt sich für den Aldehyd der Wert 32 bei 18°; Succindialdehyd ergab den Wert 28.5 bei 20°.

Reaktionen, welche für die normale Konstitution des Pentanons als Ketoaldehyd sprechen.

Wie früher gezeigt wurde, liefert der Lävulinaldehyd ein krystallisiertes Dioxim mit Hydroxylamin, dessen Schmelzpunkt zu 67—68° bestimmt worden ist. Hr. Prof. Ciamician machte darauf aufmerksam, daß der Schmelzpunkt des aus Methylpyrrol durch Aufspaltung gewonnenen Dioxims bei 76° liegt. Nach seiner Angabe wurde daher das Oxim, welches bei 67—68° schmilzt, mehrfach aus Essigester umkrystallisiert, wobei in der Tat ein Steigen des Schmelzpunkts bis auf 73—74° konstatiert werden konnte. Wie Hr. Prof. Ciamician brieflich die Güte hatte mitzuteilen, besitzt das Dioxim, welches er aus einem von uns bereiteten und ihm übersandten Specimen von reinem Lävulinaldehyd hergestellt hatte, genau den gleichen Schmelzpunkt, wie das aus α-Methylpyrrol gewonnene Präparat.

Das Disemicarbazon war bisher noch nicht bekannt. Es ist leicht löslich wie das Dioxim und man kann es nur isolieren, wenn man die Reaktionsflüssigkeit, nach Baeyer-Thiele bereitet, welche ca. 12 Stunden gestanden hat, im Vakuum vollständig zur Trockne eindampft und den Rückstand darauf mehrere Male mit wenig heißem absoluten Alkohol extrahiert. Diese Lösung wird wieder im Vakuum eingedampft und der weiße, krystallinische Rückstand aus dem 6—8-fachen Volumen heißen Methylalkohols drei- bis viermal umkrystallisiert. Man erhält so weiße Blätter oder Prismen vom Schmp. 178—180°.

¹⁾ Harries und Alefeld, diese Berichte **42**, 159 [1909].

Die Werte der Analyse zeigen, daß ein normales Disemicarbazon,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N}:\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$,
 vorliegt.

0.0963 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 30.55 ccm N (12°, 770.5 mm). —
 0.1620 g Sbst.: 0.2282 g CO_2 , 0.0951 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}_2$. Ber. N 39.25, C 39.25, H 6.54.

Gef. » 38.10, » 38.42, » 6.60.

Es ist nicht gelungen, den Körper völlig analysenrein zu erhalten, da er sich schwierig umkrystallisieren läßt.

Beim Zufügen einer Auflösung von Phenylhydrazin in 50-prozentiger Essigsäure zu der wäßrigen Lösung des Lävulinaldehyds erhält man ein dickes, gelbes Öl, welches nicht direkt zum Krystallisieren gebracht werden kann. Versetzt man aber die Reaktionsflüssigkeit mit verdünnter Salzsäure, so erstarrt das Öl in hellgelben Blättchen. Diese Blättchen sind dann das Phenyl-methyl-dihydropyridazin vom Schmp. 197°. Wahrscheinlich bildet sich zuerst das Bisphenylhydrazon, welches unter der Einwirkung der Mineralsäure ein Molekül Phenylhydrazin abspaltet und in den Ringkörper übergeht. Ähnlich verhält sich ja auch das Bisphenylhydrazon des Succindialdehyds, wie Ciamician¹⁾ früher gezeigt hat.

Daß der Lävulinaldehyd tatsächlich ein normales Bishydrazon zu bilden vermag, gelang uns mit Nitrophenylhydrazin nachzuweisen.

Das Bis-*p*-nitrophenylhydrazon bildet sich beim Versetzen einer Auflösung von Nitrophenylhydrazin in 50-prozentiger Essigsäure mit einer eben-
 solchen von Lävulinaldehyd. Bei einigem Stehen in der Kälte scheiden sich rotbraune Flocken ab, welche aus heißem Alkohol ziemlich schwierig umkrystallisiert werden können. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen braunen Blättchen liegt bei ca. 106°. Der Körper wird von Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, Chloroform leicht, von Äther, Benzol wenig, von Petroläther nicht aufgenommen und zeigt große Neigung zum Verharzen.

0.1519 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 24.2 ccm N (20.5°, 768.3 mm). —
 0.1287 g Sbst.: 0.2682 g CO_2 , 0.0615 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4$. Ber. N 22.8, C 56.0, H 5.1.

Gef. » 22.9, » 56.8, » 5.3.

Mit salzsaurem Nitrophenylhydrazin bildet der Lävulinaldehyd in wäßriger Lösung ebenfalls einen schönen, rotgelben Niederschlag. Dieser besteht aber aus einem Gemisch von dem eben beschriebenen Bisnitrophenylhydrazon und einem Ringkörper, dem Nitrophenyl-methyl-dihydropyridazin vom Schmp. 202°. Man kann die beiden Verbindungen durch Waschen mit Alkohol trennen, da die letztere darin fast unlöslich ist. Die Ausbeute an dem Ringkörper ist aber sehr gering, so daß dadurch eine genauere Untersuchung verhindert wurde.

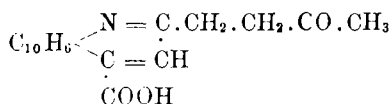
¹⁾ Ciamician, diese Berichte **22**, 3176 [1889]; **23**, 1784 [1890].

Für den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Lävulinaldehyds eignet sich am besten seine Überführung in das Phenylmethyldihydropyridazin¹⁾. Es ist dies das einzige Derivat, welches schwer löslich ist und gut krystallisiert. Versuche mit anderen Phenylhydrazinen ergaben nur negative Erfolge.

Anwendung der Doebnerschen Reaktion.

2-[γ -Oxobutyl]-naphthocinchoninsäure.

Nach der Vorschrift von Doebner²⁾ werden Brenztraubensäure und Lävulinaldehyd in molekularen Mengen in absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Mischung 1 Mol.-Gew. β -Naphthylamin ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben. Das Ganze wird dann drei Stunden am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich schwach gelb gefärbte Nadelchen aus, die bei 290—291° schmelzen. Die Ausbeute betrug aus 1 g Aldehyd 2 g Oxobutyl-naphthocinchoninsäure, die möglicherweise folgendermaßen konstituiert ist:



Der Körper zeigte sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, weshalb er zur Analyse nur durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wurde. Infolgedessen stimmen die Werte derselben nicht scharf mit den berechneten überein.

0.1528 g Sbst.: 7.3 ccm N (19°, 770 mm). — 0.0548 g Sbst.: 0.1520 g CO₂, 0.0324 g H₂O.

C₁₈H₁₅O₃N. Ber. N 4.8, C 73.93, H 5.20.

Gef. » 5.5, » 75.05, » 6.61.

Anormales Verhalten des Lävulinaldehyds bei verschiedenen Reaktionen.

Als anormal betrachten wir das Verhalten des Lävulinaldehyds, wenn er nicht wie der Succinaldehyd reagiert, der ja dieselbe Konfiguration der Carbonyle in 1.4-Stellung besitzt.

Zunächst sei noch einmal hervorgehoben, daß der Lävulinaldehyd sich nicht polymerisiert wie der Succinaldehyd, welcher bekanntlich mit Spuren von Wasser in die sogenannte glasige Form übergeht.

Besonders wertvoll erscheint zurzeit zur Prüfung der Frage, ob ein wahrer Aldehyd vorliegt oder nicht, die Reaktion von Angeli³⁾.

¹⁾ Vergl. Harries, diese Berichte **38**, 1200 [1905].

²⁾ Diese Berichte **27**, 352 [1894].

³⁾ Gazz. chim. Ital. **34**, I, 50 [1904].

Sie besteht darin, daß ein Aldehyd mit Benzsulphydroxamsäure in die Hydroxamsäure der zugehörigen Säure übergeführt wird, welche man durch charakteristische Reaktionen identifizieren kann. Diese Reaktion liefert beim Succindialdehyd ganz glatt positive¹⁾, beim Lävulinaldehyd dagegen negative Resultate. Hr. Prof. Angeli²⁾ hat bereits mitgeteilt, daß er dieselbe Beobachtung gemacht hat.

Zum Zweck des Versuchs wurde der Aldehyd (1.75 g = 1 Mol.) in Wasser gelöst und mit einer wäßrigen Auflösung von Benzsulphydroxamsäure (3.5 g = 2 Mol.) im Wasserbad erwärmt, darauf mit normaler Kalilauge versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Mit Eisenchlorid bildet sich eine violettrote Färbung, die sich bald als schmutzig brauner Niederschlag absetzt, mit Kupferacetat nach mehrtägigem Stehen eine geringe Abscheidung von blaßgrünen Blättchen, welche sich bei der Analyse aber nicht als das Kupfersalz der Hydroxamsäure erwiesen. Für letzteres berechnen sich nämlich 33.02 % Kupfer, während nur 16.93 % Kupfer gefunden wurden.

Verhalten bei der Acetalisierung nach Claisen. Die Acetale des Lävulinaldehyds sind bereits in der ersten Abhandlung³⁾ beschrieben worden, mit ihrer Hilfe gelang es, diesen Aldehyd aus den Umwandlungsprodukten des Methylfurans durch 2—4 % Chlorwasserstoff enthaltenden Methyl- oder Äthylalkohol zu isolieren. Der umgekehrte Weg, den reinen Lävulinaldehyd wieder in die Acetale zu verwandeln, ist bisher noch nicht beschritten worden. Wir benutzten hierzu nach den Methoden von Claisen⁴⁾ sowohl orthoameisensaures Äthyl als auch salzsauren Formidoäther, jedoch gelang es nur, die Bildung von kleinen Mengen des Acetals nachzuweisen. Die Reaktion scheint ganz unvollkommen zu verlaufen. Wir erinnern hier daran, daß sich der Succindialdehyd nach dieser Methode quantitativ acetalisieren läßt.

Kurz angeführt sei noch, daß alle Versuche, den Lävulinaldehyd in Methylfuran (Sylvan) zurückzuverwandeln, fehlgeschlagen sind.

Die direkte Bromierung, die beim Succindialdehyd zu dem krystallinischen Dibromsuccindialdehyd⁵⁾ in guter Ausbeute führt, liefert beim Lävulinaldehyd ein dunkelbraunes Öl, welches sich im Vakuumexsiccator unter Abgabe von Bromwasserstoffgas zu einem schwarzen Harz zersetzt.

Verhalten bei der Reduktion.

Besonders merkwürdig ist das Verhalten des Lävulinaldehyds bei der Reduktion. Für diese kommen nur neutrale Mittel in Betracht, da Mineralsäuren und Alkalien den empfindlichen Körper sofort unter Dunkelfärbung anderweitig verändern. Wir haben Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung und Aluminiumamalgam angewendet.

¹⁾ Vergl. Hohenemser, Inaug.-Diss., Kiel 1908.

²⁾ Angeli, Marchetti Rendic. d. R. Acc. d. Lincei XVII. 5a, 2 fasc. 8, 364 [1908].

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Diese Berichte **29**, 1005 [1896]; **31**, 1010 [1898].

⁵⁾ Harries und Krütfeld, diese Berichte **39**, 3674 [1896].

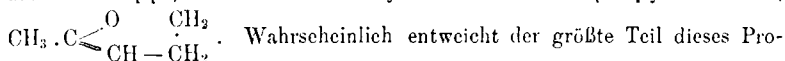
Mit Platinmoör und Wasserstoff nach der interessanten, von Willstätter¹⁾ kürzlich empfohlenen Methode trat in ätherischer Lösung keine Veränderung ein. Der Lävulinaldehyd wird nicht leicht durch Aluminiumamalgam angegriffen; so ist es möglich, Ozonide, die bei der Spaltung mit Wasser diesen Aldehyd liefern, in ätherischer Lösung mit Aluminiumamalgam in der Weise zu reduzieren, daß ein Gemisch von Aldehyd und Acetopropylalkohol entsteht. Will man zu dem Endprodukt der Reduktion, dem γ -Pentylenglykol, gelangen, so muß man einen großen Überschuß vom Reduktionsmittel anwenden.

5 g Lävulinaldehyd wurden mit 100 g Aluminiumamalgam in Äther reduziert, der Äther nach dem Filtrieren mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Es bleibt ein öliges Rückstand von ca. 2.5 g, der bei der Destillation 2 Fraktionen lieferte.

I. 40—100° unter gewöhnlichem Druck,

II. 80—130° unter 16 mm Druck.

Fraktion I bildet bei nochmaliger Destillation ein unterhalb 80° siedendes dünnflüssiges Liquidum, welches der geringen Menge wegen nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Es erinnert in seinen Eigenschaften an das von Lipp²⁾ beschriebene Anhydrid des Aceto-propylalkohols,



Wahrscheinlich entweicht der größte Teil dieses Produkts beim Abdestillieren des Äthers, da es sehr flüchtig ist. Nur so erklärt sich nämlich die geringe Ausbeute an Reduktionsprodukten.

Fraktion II siedet nach zweimaligem Rektifizieren unter 16 mm Druck bei 100—105°, bildet ein dickes, in Wasser lösliches Öl, welches Fehling'sche Lösung noch schwach reduziert und auch schwach die Pyrrolprobe anzeigt. Es enthält daher noch Spuren von Lävulinaldehyd beigemengt. Nach der Elementaranalyse scheint es ein Gemenge von Aceto-propylalkohol und γ -Pentylenglykol³⁾ zu sein.

0.139 g Sbst.: 0.2949 g CO₂, 0.127 g H₂O.

C₅H₁₀O₂. Ber. C 58.82, H 9.80.

C₅H₁₂O₂. » » 57.69, » 11.54.

Gef. » 57.86, » 10.29.

Wir haben vorläufig diese Untersuchung wegen der Schwierigkeiten, größere Mengen von Material zu beschaffen, nicht fortgesetzt. Man ersieht aber aus den vorstehenden Mitteilungen, daß sich der Lävulinaldehyd wesentlich anders als der Succinaldehyd⁴⁾ bei der Reduktion verhält, denn letzterer konnte mit Aluminiumamalgam leicht und quantitativ in das zugehörige Glykol umgewandelt werden.

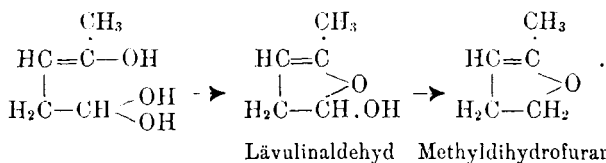
¹⁾ Diese Berichte **41**, 1475, 2199 [1908].

²⁾ Diese Berichte **22**, 1199 [1889].

³⁾ Diese Berichte **22**, 2567 [1889]; Freer, Perkin jun., diese Berichte **19**, 2566 [1886]; Journ. Chem. Soc. **1887**, 836.

⁴⁾ Diese Berichte **35**, 1187 [1902].

Sollte das niedrig siedende Produkt mit dem Lippschen Anhydrid wirklich identisch sein, so könnte der Lävulinaldehyd den Furanring vorgebildet enthalten:



Damit stimmen allerdings die optischen Messungen, bezw. die Mol-dispersion nicht überein, wie wir in der Übersicht schon gezeigt haben. Ein derartiges ringförmiges Produkt würde außerdem ebenso wenig wie ein solches der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}$ den aldehydischen Geruch und die Fähigkeit der Substanz, Fehlingsche Lösung schon in der Kälte zu reduzieren, erklären; außerdem erscheint es rätselhaft, warum es sich dann nicht in Methylfuran zurückverwandeln läßt.

Wir glauben vielmehr, daß das in mancher Beziehung abweichende Verhalten nur in sterischen Verhältnissen begründet ist.

63. C. Harries: Über die Einwirkung des Ozons auf Ölsäure.

[Der experimentelle Teil ist mitbearbeitet von Walther Franck.]

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel]

(Eingegangen am 20. Januar 1909.)

Nach Molinari¹⁾ entsteht mit niedrigprozentigem Ozon ein anderes Ölsäureozonid als mit hochprozentigem; denn anders wären die verschiedenen Resultate bei der Spaltung nicht zu erklären.

Dies ist aber nicht der Fall. Die durch Ozonisieren mit verschieden starkem Ozon in verschiedenen Lösungsmitteln oder durch Waschen des Perozonids mit Natriumbicarbonat und Wasser erhältlichen normalen Ölsäure-ozonide der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5$ sind identisch.

¹⁾ Diese Berichte 41, 2782 [1908].