

**105. Burckhardt Helferich und Arno Russe: Synthese des  $\alpha,\gamma$ -Dioxy-capronaldehyds und seiner Methyl-halbacetale.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin und d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie Dahlem.]

(Eingegangen am 24. Januar 1923.)

Zum Vergleich mit den Aldosen und ihren Derivaten ist von dem einen von uns eine Reihe von  $\gamma$ -Oxy-aldehyden dargestellt worden. Die folgende Arbeit beschreibt die zu dem gleichen Zweck gewonnenen Derivate eines  $\alpha,\gamma$ -Dioxy-aldehyds.

Durch Kondensation von Diäthoxy-essigester und Methyl-äthyl-keton mittels Natriumäthylats<sup>1)</sup> wurde das Diäthylacetal des  $\alpha,\gamma$ -Dioxy-capronaldehyds (I) dargestellt, und einerseits durch Enolreaktion und Darstellung eines schön krystallisierten Kupfersalzes als  $\beta$ -Diketon charakterisiert, andererseits durch die leichte Spaltbarkeit mit verd. Mineralsäuren zu einem stark reduzierenden Körper die Acetalgruppe nachgewiesen. Außerdem zeigt die Substanz eine merkwürdige Eigenschaft, die leicht zu Täuschungen Anlaß geben kann und die daher auch erwähnt sei: Mit etwas Kupfer, z. B. an einem Kupferdraht nach Art der Beilsteinschen Probe, erhitzt, färben selbst geringe Spuren eine Bunsen-Flamme leuchtend grün infolge der Bildung eines flüchtigen Kupfersalzes.

Reduktionsversuche mit diesem Diketo-acetal führten jedoch nicht zu dem gewünschten Erfolg. Wohl gelang es, 2 Wasserstoffatome anzulagern und damit zu einer Substanz zu kommen, die vielleicht das  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -oxy-acetal (II) darstellt, aber eine weitere Reduktion ohne Spaltung der Kohlenstoffkette gelang nicht. Erfolge in dieser Richtung wurden erst erzielt, als an Stelle des Diäthylacetals das Dimethylacetal — ausgehend von dem ebenfalls neu dargestellten Dimethoxy-essigester — zur Reduktion verwandt wurde. Diese Substanz nahm in schwach alkalischer Lösung mittels Natrium-amalgams bei Gegenwart von Ammoniumchlorid (Ammonium-amalgam?) leicht 4 Atome Wasserstoff auf und ging in ein  $\alpha,\gamma$ -Dioxy-acetal (III) über. Aus ihm ließ sich durch vorsichtige Verseifung mit  $n/_{10}$ -Schwefelsäure der  $\alpha,\gamma$ -Dioxy-capronaldehyd darstellen. Allerdings reichte die Substanzmenge nicht zur Herstellung von analysenreinem Material aus, da die Hauptmenge auf die interessanteren beiden folgenden Derivate des Aldehyds verarbeitet wurde:

Läßt man das Dioxy-capron-dimethylacetal bei Zimmertemperatur mit 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure stehen, so geht es unter Abspaltung von Methylalkohol in ein Monoxy-methylhalbacetal über (das mit A bezeichnet sei). Erhitzt man aber eine Lösung des Dioxy-acetals mit 0.25-proz. methylalkoholischer Salzsäure auf 100°, so erhält man — wieder unter Abspaltung von Methylalkohol — ein von dem ersten Produkt deutlich verschiedenes, mit ihm also isomeres Monoxy-methylhalbacetal (das mit B bezeichnet sei).

<sup>1)</sup> vergl. Soc. 105, 2453 [1914].

Ein Vergleich der beiden Isomeren ist im Folgenden zusammengestellt.

Methylhalbacetal A:  $d_4^{22.5} = 1.0510$ ,  $n_D^{20.7} = 1.4375$ .

Geruch: Intensiv nach Pfefferminz, Geschmack schwach bitter. Leicht löslich in Wasser, wird aus dieser Lösung durch Alkalilauge nicht ausgesalzen.

Methylhalbacetal B:  $d_4^{20.6} = 1.0246$ ,  $n_D^{20.6} = 1.4379$ .

Geruch an Pfefferminz erinnernd, Geschmack stark bitter. In Wasser mäßig leicht löslich, wird daraus durch Alkalilauge ausgesalzen.

Der deutlichste Unterschied zwischen den beiden Isomeren tritt in der Geschwindigkeit der Hydrolyse durch  $n/_{100}$ -Schwefelsäure hervor (siehe Versuchsteil).

Nach der Darstellungsweise und damit vielleicht auch nach der Formulierung entsprechen die beiden Methylhalbacetale dem  $\gamma$ -Methyl-glucosid einerseits und dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-glucosid andererseits. Daß man die Isomerie, wie es die beiden Formelbilder IV und V wiedergeben, auf verschiedene Oxydringe zurückführen kann, ist, wie bei den Methyl-glucosiden, möglich, aber nicht bewiesen.

Eine andere Erklärung könnte in diesem Fall durch das Vorhandensein von 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen (=2 Racempaaren) gegeben werden.

Ein sicheres Resultat der Arbeit ist jedenfalls, daß die Anwesenheit von 2 Oxy-Gruppen im Molekül eines Aldehyds, die eine in  $\alpha$ -, die andere in  $\gamma$ -Stellung genügt zur Bildung von 2 isomeren Halbacetalen, die bisher unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen bei  $\gamma$ -Oxy-aldehyden nicht beobachtet wurden.

Schließlich wurde noch festgestellt, daß beide Methylhalbacetale weder durch  $\alpha$ -Glucosidase aus Hefe, noch durch Emulsin aus Pflaumenkernen hydrolytisch gespalten werden.

I.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

II.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

III.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ .

IV.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{OCH}_3$ .

V.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OCH}_3$ .

### Beschreibung der Versuche.

Dioxo-*n*-capronaldehyd-diäthylacetal (I).

50 g trockner Diäthoxy-essigester (1 Mol.) werden in einer von außen mit Eis abgekühlten Reibschale mit trockenem, feingepulvertem Natriumäthylat (aus 6.7 g Natrium) (1 Mol.) vermischt. Die Masse färbt sich sofort gelb und erstarrt nach etwa 10 Min. Zur Fernhaltung der Luft-Feuchtigkeit wird die Reibschale sofort nach dem Vermischen in einen Exsiccator über Chlorcalcium gestellt. Nach im ganzen 15 Min. fügt man 20.5 g (1 Mol.) Methyl-äthyl-keton (über die Natriumbisulfit-Verbindung gereinigt) hinzu und verreibt tüchtig. Die Masse färbt sich gelb und unter Erwärmung schließlich dunkelrot. Nach etwa 1-stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur im Exsiccator wird das Reaktionsgemisch unter Umrühren in 120 ccm Eiswasser gelöst und diese Lösung zur Entfernung von alkali-unlöslichen Nebenprodukten 2-mal mit Äther ausgeschüttelt. Dann wird sie mit 200 ccm Äther überschichtet und unter dauernder Kühlung

mit Eiswasser langsam mit 58 ccm kalter 5-n. Salzsäure angesäuert. Die Äther-Lösung wird abgehoben, mit kalter gesättigter Bicarbonat-Lösung von Säure befreit und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wird der gelbe Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Sdp.<sub>10</sub> (nach 2-maligem Fraktionieren) 110—116° (140—160° Ölbad-Temperatur). Die Ausbeute betrug im besten Fall 19 g, das sind 33% der Theorie.

0.1551 g Sbst.: 0.3336 g CO<sub>2</sub>, 0.1282 g H<sub>2</sub>O. — 0.1500 g Sbst.: 0.3213 g CO<sub>2</sub>, 0.1208 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (202.19). Ber. C 59.37, H 8.97.

Gef. » 58.68, 58.44, » 9.25, 9.01.

$n_D^{18.5} = 1.4505$ ,  $d_4^{18} = 1.0102$  (48 Stdn. nach der Destillation).

Das Acetal ist eine leicht bewegliche, wasserklare, flüchtige Flüssigkeit von brenzlich ätherischem Geruch. Es ist in Wasser schwer, in Alkali und Ammoniak leicht löslich, mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar. Seine Lösung in Alkohol gibt, mit alkoholischem Eisenchlorid vermischt, eine intensive rotviolette Färbung. Es reduziert Fehlingsche Lösung auch beim Kochen nicht. Durch Erwärmen mit Mineralsäuren wird es gespalten: nach 1/4-stündigem Erhitzen einer Probe auf dem Wasserbad mit 2-n. Salzsäure tritt Gelbfärbung ein, und nach dem Neutralisieren mit Bicarbonat reduziert die Flüssigkeit stark Fehlingsche Lösung. Beim Aufbewahren färbt sich das Keto-acetal gelb bis orangerot.

Es gibt bei der Beilsteinschen Probe intensive Grünfärbung auf Grund der Bildung eines flüchtigen

#### Kupfersalzes:

0.8 g Keto-acetal (2 Mol.) werden mit einer Lösung von 0.4 g Kupferacetal-Monohydrat (1 Mol.) in 4 ccm Wasser versetzt. Es fällt ein dunkelblaues Öl, das nach kurzem Aufbewahren in Eis in hellblauen Krystallen erstarrt. Es wird durch Lösen in wenig heißem Alkohol, Filtrieren, und Fällen mit wenig Wasser gereinigt. Ausbeute etwa 50% d. Th. Das Salz schmilzt bei 115°. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Selbst geringe Spuren färben eine Bunsen-Flamme intensiv grün.

0.1624 g Sbst.: 0.3036 g CO<sub>2</sub>, 0.1056 g H<sub>2</sub>O. — 0.1602 g Sbst.: 0.2990 g CO<sub>2</sub>, 0.1039 g H<sub>2</sub>O.  
— 0.6811 g Sbst.: 0.1141 g CuO.

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>Cu (465.94). Ber. C 51.53, H 7.36, Cu 13.64.

Gef. » 51.00, 50.92, » 7.28, 7.26, » 13.38.

#### (?)-Oxy-(?)-oxo-*n*-capronaldehyd-diäthylacetal (II?).

10 g Keto-acetal werden nach einer weiter unten beim entsprechenden Dimethylacetal beschriebenen Methode reduziert. Auch bei Anwendung eines erheblichen Überschusses an Amalgam bleibt die Aufnahme von Wasserstoff bei 2 Atomen stehen. Es gingen von der neuen Substanz 2.7 g bei 2.5 mm Druck von 110—119° über. Zur Reinigung wurde die Substanz in 10 Tln. Wasser gelöst, mit etwas Tierkohle zur Entfernung einer geringen Menge ungelösten Öls geschüttelt, filtriert und das Filter 2-mal mit 5 ccm Wasser gewaschen. Durch Aussalzen mit 26 g Kaliumcarbonat und Ausäthern erhält man ein Produkt, das bei 3.5 mm von 110—120° (140—149° Ölbad-Temperatur) übergeht (1.8 g).

0.2501 g Sbst. 0.5389 g CO<sub>2</sub>, 0.2236 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (204.21). Ber. C 58.79, H 9.87.

Gef. » 58.78, » 10.01.

$n_D^{18.4} = 1.4401$ ,  $d_4^{18.5} = 1.0040$ .

Die Substanz ist eine zähflüssige, schwach gelbe Flüssigkeit von harzigem Geruch und öligem Geschmack; sie ist in Wasser leicht löslich, mit organischen Lösungsmitteln mischbar. Durch Alkali wird sie aus der wäßrigen Lösung ausgesalzen, mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung mehr. Fehlingsche Lösung reduziert sie erst nach der Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren.

#### Dimethoxy-essigsäure-methylester.

Die Vorschrift schließt sich an die Darstellung des Diäthoxy-essigesters von Wohl und Lange an, mit einigen Änderungen, die der niedrigere Siedepunkt des Methylalkohols nötig machte. Die Vorschrift sei daher hier wiedergegeben:

In eine am Rückflußkühler siedende Lösung von 37,5 g Natrium (2,5 Mol.) in 820 ccm absol. Methylalkohol werden innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. unter gleichzeitigem Einleiten eines mäßigen Wasserstoff-Stromes 108 g feingepulvertes dichlor-essigsaures Kalium (1 Mol.) in kleinen Portionen unter gehörigem Umschütteln eingetragen. Die methylalkoholische Lösung färbt sich hellrot und scheidet eine reichliche Menge Chlornatrium aus. Die Lösung wird auf dem Wasserbade 12 Stdn. rückfließend erwärmt. Nun wird zur Zerstörung von noch unveränderten chlorhaltigen Bestandteilen der Methylalkohol abdestilliert (80–100° Wasserbad-Temperatur), der Rückstand in etwa 170 ccm Wasser größtenteils gelöst und  $\frac{1}{4}$  Stde. gekocht, wobei der Kolbeninhalt stark schäumt. In die erkaltete Emulsion leitet man Kohlendioxyd bis zur Abstumpfung des überschüssigen Natriumhydroxyds ein. Darauf wird die Masse im Vakuum bei 30–16 mm und 20–70° Wasserbad-Temperatur zur Trockne verdampft. Der hellbraune Trockenrückstand wird 5-mal mit 200 ccm heißem absol. Methylalkohol ausgezogen. In Lösung geht das Salz der Dimethoxy-essigsäure. Die im Dampfrichter filtrierte, gelbrote Lösung wird unter kräftigem Schütteln und starker Abkühlung mit Eis-Kochsalz allmählich mit soviel methylalkoholischer Salzsäure versetzt, daß das Kali gebunden wird und ein Überschuß von 0,5 Mol. HCl = 18,25 g entsteht. Angewandt wurden 173 ccm 6,45-n. methylalkoholischer Salzsäure. Nachdem die gelbe Lösung zur vollständigen Veresterung über Nacht bei Zimmertemperatur gestanden hat, wird sie unter guter Abkühlung mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung genau neutralisiert, vom Salzgemisch abgesaugt und mit Äther solange nachgewaschen, bis dieser farblos abläuft. Das gelbe Filtrat wird im Vakuum bei 28–20 mm Druck und 20–25° Wasserbad-Temperatur eingedampft und die Vorlage dabei mit Kältemischung gekühlt. Das Destillat wird nochmals unter gewöhnlichem Druck mit einem Fraktionier-Aufsatz im Wasserbade eingedampft, wobei man noch etwa 19 g gelblich gefärbten Ester erhält. Die vereinigten Rückstände, ein hellrot gefärbtes Öl, welches stets durch Alkalisalze verunreinigt ist, werden mit 200 ccm Äther und mit 45 ccm Wasser aufgenommen, und die wäßrige Schicht noch 4-mal mit 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach Verdampfen des Äthers der hellgelbe Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Sdp.<sub>12</sub> 61–65°. Die Ausbeute wechselt etwas. Sie betrug im besten Fall 54 g Ester aus 108 g dichlor-essigsäurem Kalium, d. i. 62% der Theorie.

Zur Analyse wurde nochmals fraktioniert. Sdp.<sub>12</sub> 61–64° (88–93° Ölbad-Temperatur).

0,0789 g Subst.: 0,1294 g CO<sub>2</sub>, 0,0557 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (134,11). Ber. C 44,76, H 7,52.

Gef. » 44,74, » 7,90.

$$n_D^{18.2} = 1.4045, \quad d_4^{18} = 1.0962.$$

Der Ester ist eine leicht bewegliche, wasserklare Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Er ist in Wasser leicht löslich, mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar. Er reduziert Fehlingsche Lösung auch beim Kochen nicht, durch Erwärmen mit Mineralsäuren wird er gespalten. Er ist etwas hygroskopisch, sonst aber haltbar.

$\alpha, \gamma$ -Dioxo-*n*-capronaldehyd-dimethylacetal.

Auf die gleiche Weise wie das Diäthylacetal, nur mit Natrium-methylat als Kondensationsmittel, wurde das Diketo-dimethylacetal dargestellt. Aus 40 g Dimethoxy-essigester erhielt man bis zu 42% d. Th. (22 g) der Substanz als wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 100—106° bei 11 mm Druck (Ölbad-Temp. 130—135 g).

0.1848 g Sbst.: 0.3688 g CO<sub>2</sub>, 0.1361 g H<sub>2</sub>O. — 0.1674 g Sbst.: 0.3334 g CO<sub>2</sub>, 0.1222 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (174.15). Ber. C 55.15, H 8.10.  
 Gef. » 54.44, 54.33, » 8.24, 8.17.

$n_D^{18} = 1.4574$ ,  $d_4^{17} = 1.0660$  (23 Stdn. nach der Destillation).

Die Substanz ist in Wasser etwas leichter löslich als das Diäthylacetal, gleicht sonst aber diesem in seinen Eigenschaften ganz.

Ihr Kupfersalz (Darstellung wie beim Diäthylacetal) fällt zunächst amorph. Durch Schmelzen unter wenig Wasser wurde es beim Abkühlen und Reiben in Krystallen erhalten, die durch Lösen in etwa 20 Tln. Wasser, Abfiltrieren und Einengen im Exsiccator bis fast zur Trockne, analysenrein erhalten wurden.

Das lufttrockne Salz bildet dunkelblaugrüne Krystalltäfelchen, die bei 72° zu einem dunkelblauen Öl schmelzen und ihr Krystallwasser leicht bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd bei 0.3 mm Druck verlieren.

0.5509 g Sbst. (lufttrocken) verloren 0.0231 g H<sub>2</sub>O.  
 Ber. 1 aq 4.21. Gef. 1 aq 4.19.

0.1189 g Sbst. (wasserfrei): 0.2050 g CO<sub>2</sub>, 0.0674 g H<sub>2</sub>O. — 0.4991 g Sbst.: 0.0967 g CuO.

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>Cu (409.86). Ber. C 46.86, H 6.40, Cu 15.51.  
 Gef. » 47.04, » 6.34, » 15.48.

Das wasserfreie Kupfersalz bildet dunkelgrüne Krystalltäfelchen, die bei 78° zu einem dunkelblauen Öl schmelzen; mit wenig Wasser bildet es sofort das Hydrat; dieses ist in kaltem Wasser löslich, die Lösung trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines dunkelblauen Öls (Anhydrid). In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Mit konz. Schwefelsäure färbt es sich dunkelbraun, mit konz. Salzsäure dunkelgelb. Es färbt selbst in Spuren eine Bunsen-Flamme intensiv grün.

 $\alpha, \gamma$ -Dioxy-*n*-capronaldehyd-dimethylacetal (III).

20 g Keto-dimethylacetal (1 Mol.) werden in einer Stöpselflasche von mindestens 500 ccm Inhalt in 115 ccm kalter *n*-Natronlauge (1 Mol.) unter guter Abkühlung durch Kältemischung und Umschütteln gelöst und bis zur Eisbildung abgekühlt. Dann fügt man 36 g Ammoniumchlorid und danach 100 g 2.5-proz. gepulvertes Natrium-amalgam zu. Die Masse wird sofort heftig geschüttelt und durch öfteres Eintauchen in die Kältemischung möglichst kühl gehalten. Wenn das Amalgam größtenteils verbraucht ist, fügt man wieder Amalgam in Mengen von 100 g zu und fährt mit dem Schütteln fort. Das jedesmal entstehende Ammonium-amalgam zerfällt zuerst sehr rasch, bei den vier ersten Zugaben in etwa 3 Min., zuletzt sehr träge unter starkem Aufblähen, bei der letzten Zugabe in 1¼ Stdn. Nachdem auf diese Weise innerhalb 1¾ Stdn. im ganzen 500 g (ber. 424 g = 2 Mol. Wasserstoff) Amalgam verbraucht sind, wird die ammoniakalische Lösung vom Quecksilber abgegossen und mit etwas Wasser nachgewaschen. Darauf wird die wäßrige Salzlösung mit 200 ccm Äther überschichtet und unter guter Abkühlung mit Kältemischung bei fortwährendem Umschütteln mit 130 (ber. 135) ccm kalter 5-n. Schwefelsäure angesäuert. Die wäßrige Schicht wird noch 4-mal

mit 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird 2-mal mit 30-proz. Natronlauge zur Bindung von unverändertem Acetal und anhaften der Säure gut durchgeschüttelt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wird der hellrote, fluoreszierende Rückstand unter stark vermindertem Druck destilliert und in folgende 3 Fraktionen getrennt:

1. 43—111° 3 mm 1.1 g (leicht beweglich).
  2. 112—120° 3 » 1.9 » (viscos).
  3. 121—155° 3 » 4.5 » (zähflüssig).
- (Rückstand im Kolben: 6 g — harzig.)

Zur Analyse und Bestimmung der Molekularrefraktion wurde die zweite Fraktion benutzt. Die erste Fraktion enthält vermutlich das eine Methylhalbacetal (s. unt.). Die dritte Fraktion wurde nochmals fraktioniert:

113—121° 1.3 mm 2.8 g (viscos, also wie Fraktion 2).

Die Ausbeute beträgt bis zu 4.7 g Dioxy-acetal aus 20 g Methylacetal, d. s. 23% der Theorie.

0.2181 g Sbst.: 0.4307 g CO<sub>2</sub>, 0.2022 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (178.18). Ber. C 53.90, H 10.18.

Gef. » 53.87, » 10.37.

$n_D^{18} = 1.4460$ ,  $d_4^{21} = 1.0407$  (3 Stdn. nach der Destillation).

Das Dioxy-acetal ist eine viscose, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von angenehm harzigem Geruch. Es ist in Wasser leicht löslich, mit organischen Lösungsmitteln mischbar. Aus seiner wäßrigen Lösung wird es durch Alkalilauge sofort ausgesalzen. In Ammoniak ist es dagegen leicht löslich. Mit Eisenchlorid gibt es keine Färbung. Es reduziert beim kurzen Kochen Fehlingsche Lösung nicht; bei längerem Kochen tritt eine schwache Grünfärbung ein. Durch 10 Min. langes Erhitzen in 2-n. Schwefelsäure auf 100° oder durch längeres Aufbewahren in  $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure bei Zimmertemperatur wird das Acetal in den Aldehyd übergeführt. Das Acetal ist etwas hygroskopisch und färbt sich bei längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur allmählich gelb.

#### $\alpha, \gamma$ -Dioxy-*n*-capronaldehyd.

3 g Dioxy-methylacetal wurden mit 30 ccm  $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur vermischt, wobei eine hellgelbe Trübung entstand und ein hellrotes Öl allmählich ausfiel. Nach etwa 3-tägigem Stehen wurde die Lösung vom Öl durch Filtrieren getrennt, mit etwas Wasser nachgewaschen und das gelbe Filtrat mit verd. Barytwasser genau neutralisiert. Die filtrierte Lösung wurde bei 13.5 mm Druck und 20—35° Wasserbad-Temperatur eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wurde 3 Tage unter verm. Druck über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur getrocknet und dann unter stark verm. Druck destilliert. Sdp.<sub>0.5</sub> 95—107.5° (140—155° Ölbad-Temperatur).

0.1764 g Sbst.: 0.3594 g CO<sub>2</sub>, 0.1497 g H<sub>2</sub>O. — 0.1998 g Sbst.: 0.4094 g CO<sub>2</sub>, 0.1673 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (132.13). Ber. C 54.51, H 9.16.

Gef. » 55.58, 55.90, » 9.50, 9.37.

$n_D^{18.8} = 1.4564$ ,  $d_4^{20.5} = 1.0927$ .

Der Aldehyd ist eine schwach gelb gefärbte, mäßig leicht bewegliche Flüssigkeit von harzig-caramelartigem Geruch und Geschmack. Er ist in Wasser leicht löslich, mit organischen Lösungsmitteln mischbar. Seine

wäßrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung schnell schon in der Kälte und Tollenssche Silberlösung in starker Verdünnung momentan unter Spiegelbildung; fuchsin-schweflige Säure rötet sie in etwa 1 Min. Bei Versuchen, ein Phenyl-hydrazon und ein *p*-Nitrophenyl-hydrazon bzw. -osazon darzustellen, wurden nur amorphe Produkte erhalten. Der Aldehyd ist etwas hygroskopisch und färbt sich beim Aufbewahren bald gelb.

Methyl-halbacetal des  $\alpha, \gamma$ -Dioxy-*n*-capronaldehyds A (V?).

2.75 g Dioxy-acetal werden unter guter Abkühlung mit Eis-Kochsalz und dauerndem Umschütteln allmählich mit der 15-fachen Gewichtsmenge kalter, 1-proz., methylalkoholischer Salzsäure versetzt; die anfangs hellgelbe Lösung färbt sich bald gelbrot. Sie wird 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufgehoben. Dann wird die nunmehr tiefviolette Lösung mit dem Dreifachen der berechneten Menge, d. s. 2.4 g, gepulvertem Kaliumcarbonat nach und nach unter Umschütteln versetzt, wobei die Färbung der Lösung zuletzt in hellbraun umschlägt. Der Methylalkohol wird hierauf über dem Kaliumcarbonat auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand 4-mal mit 50 ccm Äther extrahiert, und die Ätherlösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wird das zurückbleibende Acetal destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 103—109.5° (129—136° Ölbad-Temperatur). Die Ausbeute betrug 0.9 g Halbacetal aus 2.75 g Dioxyacetal, d. s. 40 % der Th.

0.3736 g Sbst.: 0.7768 g CO<sub>2</sub>, 0.3190 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (146.15). Ber. C 57.50, H 9.66.

Gef. » 56.72, » 9.56.

$n_D^{20.7} = 1.4375$ ,  $d_4^{22.5} = 1.0510$ .

Das Halbacetal ist eine leicht bewegliche, wasserklare, flüchtige Flüssigkeit, deren Geruch sehr dem des Pfefferminzöls ähnelt, und die angenehm bitter schmeckt. Es ist in Wasser leicht löslich, mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar. Aus seiner wäßrigen Lösung wird es durch Alkalilauge nicht ausgesalzen. Es reduziert Fehlingsche Lösung auch beim Kochen nicht. Von  $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure wird es durch 5 Min. langes Erhitzen auf 100° unter geringer Verfärbung der Lösung in den Aldehyd übergeführt, welcher Fehlingsche Lösung schon in der Kälte reduziert. Das Acetal ist etwas hygroskopisch, sonst aber haltbar.

Zur Hydrolyse wurden 0.05 g Halbacetal mit 2.5 ccm  $\frac{1}{100}$ -Schwefelsäure 1 Stde. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. 0.5 ccm dieser Lösung reduzierten, nach Neutralisation mit Natriumbicarbonat, 0.05 ccm Fehlingsche Lösung beim Kochen. Nach 3 Tagen war der Geruch des Acetals fast völlig verschwunden.

Methyl-halbacetal des  $\alpha, \gamma$ -Dioxy-*n*-capronaldehyds B (IV?).

2.85 g Dioxy-acetal werden unter Eiskühlung und Umschütteln in der 4-fachen Gewichtsmenge kalter, 0.25-proz. methylalkoholischer Salzsäure gelöst; die schwachgelbe Flüssigkeit wird in ein Einschmelzrohr gefüllt und 50 Stdn. auf 100° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei dem Methyl-halbacetal A. Nach dem Verdampfen des Äthers wird der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Sdp.<sub>13-15</sub> 102—115° (140—150° Ölbad-Temperatur). Die Ausbeute betrug 1 g Halbacetal aus 2.25 g Dioxy-acetal, d. s. 43 % der Theorie.

0.1766 g Subst.: 0.3735 g CO<sub>2</sub>, 0.1551 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (146.15). Ber. C 57.50, H 9.66.

Gef. » 57.70, » 9.83.

$$n_D^{20.6} = 1.4879, \alpha_D^{20} = 1.0246.$$

Das Halbacetal B ist eine leicht bewegliche, wasserklare flüchtige Flüssigkeit, deren acetal-artiger Geruch an Pfefferminz erinnert, die bitter schmeckt, in Wasser mäßig leicht löslich ist und aus der wäßrigen Lösung durch Alkalilauge ausgesalzen wird (Unterschiede vom Acetal A); mit organischen Lösungsmitteln ist sie mischbar. Beim Kochen mit Fehlingscher Lösung tritt schwache Grünfärbung ein. Von <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Schwefelsäure wird es durch 5 Min. langes Erhitzen auf 100° unter geringer Verfärbung der Lösung in den Aldehyd umgewandelt, der Fehlingsche Lösung schon in der Kälte etwas reduziert. Das Acetal ist etwas hygroskopisch und färbt sich beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur bald gelblich.

Ein Hydrolysenversuch, mit der gleichen Menge Substanz unter den gleichen Bedingungen wie bei dem Halbacetal A ausgeführt, ergab, daß nach 1-stündiger Einwirkung der Salzsäure sich noch keine Spaltung durch Fehlingsche Lösung nachweisen ließ. Erst nach 3 Stdn. war eine geringe Hydrolyse nachweisbar. Aber der Geruch des Acetals war selbst nach 3 Tagen noch nicht ganz verschwunden.

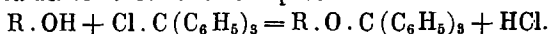
#### 106. Burckhardt Helferich, Paul Elias Speidel und Walter Toeldte: Über Äther des Triphenyl-carbinols.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin u. d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie in Dahlem.]

(Eingegangen am 9. Februar 1923.)

Will man alkoholische Hydroxylgruppen so festlegen, daß sie gegen Einwirkung von Alkalien geschützt sind, durch Säuren aber leicht wieder regeneriert werden können, so stand bisher ihre Überführung in Acetale zur Verfügung. Aber diese Methode hat ihre Grenzen darin, daß wertvolle komplizierte Alkohole nur mit Verlusten oder gar nicht zur Acetal-Bildung herangezogen werden können und außerdem speziell bei Polyhydroxylverbindungen nur immer zwei Hydroxyle paarweise auf diese Art festgelegt werden (Acetonverbindungen der Zuckergruppe). In der folgenden Arbeit sei ein neues, ergänzendes Verfahren beschrieben.

Läßt man auf die Lösung eines Alkohols in absol. Pyridin die berechnete Menge Triphenyl-chlor-methan bei Zimmertemperatur oder unter Erwärmen einwirken, so erhält man unter Austritt von Salzsäure den Triphenylcarbinol-äther des entsprechenden Alkohols:



Diese Reaktion hatte schon früher zur Darstellung des Methyläthers geführt<sup>1)</sup>. Da sie in überschüssigem Pyridin vor sich geht, so eignet sie sich auch für säure-empfindliche Substanzen, speziell für Glucoside, Disaccharide und Polysaccharide. Besonders in dieser Richtung werden die Untersuchungen in größerem Umfang fortgesetzt. Bei der guten Krystallisationsfähigkeit dieser Äther eignen sie sich vielleicht auch zur Charakterisierung von Alkoholen, unter Umständen auch zu ihrer Reinigung.

<sup>1)</sup> Friedel und Crafts, A. ch. [6] 1, 503.