

pinen gegenüber dem α -Terpinen vorwiegt, die Nitrosit-Reaktion ausbleiben kann. Es verdient in diesem Zusammenhang erwähnt zu werden, daß auch die Baeyersche Chromschwefelsäure-Reaktion auf Terpinen¹⁰⁾ sowohl beim Crithmen als auch bei der Terpinen-Fraktion des Ajowanöls versagt. Auch sie scheint demnach nur für α -Terpinen charakteristisch zu sein.

Mit der genaueren Untersuchung der Terpinen-Fraktion des Ajowanöls sind wir zur Zeit beschäftigt¹¹⁾.

Berlin, den 18. Januar 1927. Laborat. d. Hofmann-Hauses.

**85. Hermann O. L. Fischer, Carl Taube und Erich Baer:
Über den krystallisierten Glycerinaldehyd und seine Umwandlung
in Dioxy-aceton.**

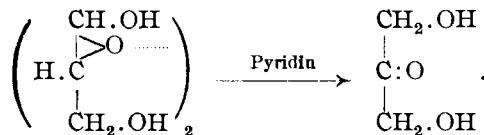
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Januar 1927.)

Durch die Untersuchungen, vor allem von Lobry de Bruyn¹⁾, ist es für die höheren Zuckerarten nachgewiesen, daß Aldose und Ketose durch Verschiebung einer Hydroxylgruppe in alkalischer Lösung ineinander übergehen. Wohl und Neuberg²⁾ haben gezeigt, daß sowohl aus Dioxy-aceton wie aus Glycerinaldehyd in alkalischem Medium dieselbe β -Acrose, identifiziert als Osazon, entsteht. Es ist also auch bei den Triosen indirekt der Übergang von Aldose und Ketose ineinander nachgewiesen³⁾. Neuere Untersuchungen von Evans und Hass⁴⁾ über die Einwirkung von wäßriger Kalilauge auf Glycerinaldehyd sind ebenfalls eine Stütze für diese Auffassung.

Wir konnten nun den Übergang von Glycerinaldehyd in Dioxy-aceton einfach durch Kochen in Pyridin-Lösung bewirken und die Ketose dabei in Substanz isolieren. Die Ausbeute wurde mit Hilfe von Derivaten bestimmt und betrug im besten Falle 49% der Theorie.

Dieser leichte Übergang des krystallisierten, dimolekularen Glycerinaldehyds in monomolekulares Dioxy-aceton wird vielleicht zweckmäßig durch die folgende Formulierung versinnbildlicht:



¹⁰⁾ Baeyer, B. 27, 815 [1894].

¹¹⁾ Wir benutzen diese Gelegenheit, um zwei Versehen aus unserer vorigen Publikation (B. 59, 1733 [1926]) richtigzustellen: eine strukturelle Umlagerung unter dem Einfluß von Edelmetall-Katalysatoren ist auf anderem Gebiete schon von Scheibler (B. 58, 1205 [1925]) beobachtet worden. Eine Umwandlung von β -Pinen in α -Pinen unter dem Einfluß organischer Säuren fand bereits vor Austerweil Delépine (Bull. Soc. chim. France [4] 35, 1475, 1478 [1924], 39, 1679 [1926]).

¹⁾ B. 28, 3078 [1895]. ²⁾ B. 33, 3099 [1900].

³⁾ vergl. auch E. Fischer und Tafel, B. 20, 1092, 2566, 3384 [1887] a. a. O., sowie Schmitz, B. 46, 2327 [1913].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2703 [1926].

Diese Formulierung entspricht den Anschauungen von Max Bergmann, die er in mehreren Arbeiten⁵⁾ über die Acetale der dimolekularen, einfachen Oxy-ketone bzw. -aldehyde niedergelegt hat, und die vor allem der leichten Bildung und Auflösung solcher Doppelmoleküle Rechnung trägt. Wir haben sie uns seinerzeit auch für die Formulierung der Aceton-Verbindung und des Cyclo-acetals des Dioxy-acetons zu eigen gemacht⁶⁾.

Für eine solche 1.2-Ringstruktur des krystallisierten Glycerinaldehyds spricht ferner sein Verhalten bei der Hochvakuum-Destillation (vergl. experimentellen Teil), die Vergeblichkeit unserer Bemühungen, den freien Glycerinaldehyd zu acetonieren (1.3-Stellung der beiden Hydroxyle), die Schwierigkeiten, die Wohl und Moember⁷⁾ bei der Anlagerung von Blausäure an den Aldehyd hatten, und vor allem die Indifferenz des Acetates des dimolekularen Aldehyds gegen Phenyl-hydrazin.

Im Gegensatz zum freien Glycerinaldehyd ließ sich sein Acetal, das nach seiner Entstehung aus Acrolein-acetal die Hydroxyle in 1.2-Stellung haben muß, leicht mit Aceton und Kupfersulfat acetonieren.

Das Acetat des dimolekularen Glycerinaldehyds haben wir durch Behandeln mit Pyridin und Acetanhydrid in der Kälte hergestellt. Es gab in Eisessig mit Phenyl-hydrazin kein Phenyl-hydrazen und enthält demnach keine freie Aldehydgruppe. Das Ausgangsmaterial sollte also auch keine freie Aldehydgruppe aufweisen.

Die analogen dimeren Acetate haben wir auch aus dem krystallinischen Glykolaldehyd von Fenton⁸⁾ und dem dimeren Milchsäurealdehyd von Wohl und Lange⁹⁾ dargestellt.

Beim Milchsäurealdehyd konnten wir — wenigstens unter den Bedingungen eines einzigen Versuches (bei der schweren Zugänglichkeit des Aldehyds ließen sich mehrere nicht unternehmen) — durch Kochen in trocknem Pyridin die erwartete Umwandlung in Acetol¹⁰⁾ nicht realisieren. Vielmehr erhielten wir unveränderten Milchsäurealdehyd, isoliert als *p*-Nitrophenyl-hydrazen, zurück.

In einer früheren Arbeit¹¹⁾ haben wir die Gärung des monomolekularen Dioxy-acetons mit untergäriger Bierhefe beschrieben. Wir weisen heute auf die sehr glatte Vergärung der Triose durch die Hefe *Sacharomyces Ludwigii* hin, die die HHrn. Dr. Hugo Haehn und Dr. Glaubitz beobachtet und auf S. 490 dieses Berichte-Heftes veröffentlicht haben.

Beschreibung der Versuche.

Umlagerung des krystallisierten Glycerinaldehyds in Dioxy-aceton¹²⁾.

2 g Aldehyd werden unter schwachem Erwärmen in 10 ccm trocknem Pyridin gelöst und die Lösung am Rückflußkühler 40 Min. im schwachen

⁵⁾ Bergmann und Miekeley, B. 54, 2150 [1921]; Bergmann und Ludewig, A. 436, 173 [1923].

⁶⁾ B. 57, 707 [1924]. ⁷⁾ B. 50, 455 [1917].

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 75, 578 [1899]. — Das Acetat wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit mit Hrn. L. Feldmann beschrieben.

⁹⁾ B. 41, 3599, 3612 [1908].

¹⁰⁾ Nef, A. 335, 267 [1904] und Evans, Journ. Amer. chem. Soc. 35, 1770 [1913], der bei der unter milden Bedingungen bewirkten Verseifung des Mandelsäurealdehyd-acetals in quantitativer Ausbeute Benzoyl-carbinol erhielt.

¹¹⁾ B. 57, 1503 [1924]. ¹²⁾ Formel im theoretischen Teil, S. 479.

Sieden erhalten. Sodann wird der größte Teil des Pyridins im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe bei einer Badtemperatur von etwa 50° abdestilliert und der Rest des Pyridins im Hochvakuum entfernt, wobei die Temperatur des Ölbades bis auf 110° gesteigert wird. Der gelbbraun gefärbte Rückstand wird nun bei 120—150° und 0.8 mm Druck überdestilliert. Das Destillat ist zähflüssig, schwach gelb gefärbt und im Gegensatz zum Glycerinaldehyd, der lediglich destilliert, aber nicht mit Pyridin behandelt war, leicht löslich in Alkohol. Beim Animpfen des Destillats mit monomolekularem Dioxy-aceton und Anreiben mit Alkohol krystallisiert das neugebildete Dioxy-aceton sofort aus der alkohol. Lösung aus.

Wegen der Löslichkeit des Dioxy-acetons in Alkohol ist die so erhaltene Ausbeute gering. Zur genaueren Bestimmung der Ausbeute ließen wir das ölige Destillat nach dem Animpfen eine Woche stehen, rieben die gebildeten Krystalle mit sehr wenig Aceton an und brachten sie zur Wägung. Gefunden 300 mg = 15% d. Th., berechnet auf die angewandten 2 g Glycerinaldehyd (vergl. die wesentlich günstigere Ausbeute-Bestimmung mit Hülfe des Dibensoats).

Schmelzpunkt des durch Umlagerung erhaltenen Dioxy-acetons 69—70°, Sintern ab 63°. Schmelzpunkt von reinem Dioxy-aceton 69—70°, Sintern ab 63°. Der Misch-Schmelzpunkt der beiden Präparate liegt ebenfalls bei 69—70°, Sintern ab 63°.

Die beschriebene Umlagerung läßt sich auch durch 1-stdg. Kochen mit Wasser-Pyridin 1:1 bewirken, jedoch tritt bei diesem Verfahren erhebliche Braunfärbung ein, und die Ausbeute an Dioxy-aceton ist dementsprechend geringer. Reines Wasser bewirkt keine Umlagerung. Man kann eine 10-proz. wäßrige Lösung von Glycerinaldehyd 2 Stdn. auf 97° erhitzen, ohne daß Dioxy-aceton nachzuweisen ist.

Isolierung des durch Umlagerung gebildeten Dioxy-acetons als Dibensoat ohne vorhergehende Destillation.

0.9 g krystallisierter Glycerinaldehyd werden in 10 ccm trocknem Pyridin 30 Min. am Rückflußkühler gekocht, stark abgekühlt und mit 2.8 g (2 Mol.) Benzoylchlorid versetzt. Nach 3 Stdn. wird mit Wasser verdünnt, die ausfallende Krystallmasse abfiltriert, mit wenig Alkohol verrieben und abgenutscht. Ausbeute 1.3 g = 44% der Theorie.

0.1404 g Sbst.: 0.3532 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₅. Ber. C 68.4, H 4.7. Gef. C 68.61, H 4.84.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde in Benzol bestimmt:

M = 51 × (100 × 0.1779) / (16.971 × 0.218) = 245.2. — C₁₇H₁₄O₅. Ber. M = 298.

Zum Vergleich wurde das Dibensoat des Dioxy-acetons aus reinem Dioxy-aceton dargestellt: 0.9 g destilliertes Dioxy-aceton werden mit einer Mischung von 2.8 g Benzoylchlorid und 10 ccm trocknem Pyridin übergossen. Die Masse erwärmt sich stark und scheidet farblose Krystalle ab. Nach 1½ Stdn. wird mit Wasser gefällt und abgesaugt. Ausbeute fast theoretisch.

0.1080 g Sbst.: 0.2700 g CO₂, 0.0493 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₅. Ber. C 68.4, H 4.7. Gef. C 68.18, H 5.10.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde in Benzol bestimmt:

M = 51 × (100 × 0.1720) / (13.712 × 0.239) = 267. — C₁₇H₁₄O₅. Ber. M = 298.

Der Schmelzpunkt des aus Glycerinaldehyd dargestellten Dibenzoyl-dioxy-acetons liegt bei 121°, der des aus reinem Dioxy-aceton hergestellten

Benzoats¹³⁾ bei 120.5° und der Misch-Schmelzpunkt von gleichen Teilen beider Präparate bei 120.5°, so daß also keine Depression zu beobachten war.

Zum besseren Vergleich wurde von beiden Dibenzoaten die Phenyl-hydrazone hergestellt; sie erwiesen sich in bezug auf Schmelzpunkt, Krystall-form und Analyse als identisch.

Herstellungsweise beider Präparate wie folgt: 1.5 g Dibenzoyl-dioxy-aceton werden in 30 ccm Eisessig in gelinder Wärme gelöst und mit 0.5 g Phenyl-hydrazin versetzt. Nach 15 Min. wird mit viel Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Äther verdampft. Der Rückstand erstarrt beim Anreiben zu prismatischen Krystallen. Ausbeute 1.8 g, Schmp. und Misch-Schmp. 69—70°.

I. Präparat aus Glycerinaldehyd: 4.373 mg Sbst.: 0.279 ccm N (21°, 761 mm). —
II. Präparat aus Dioxy-aceton: 0.1504 g Sbst.: 9.0 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{23}H_{20}O_4N_2$ (388). Ber. N 7.2. Gef. N 7.41 (I), 6.96 (II).

Isolierung des durch Umlagerung gebildeten Dioxy-acetons als *p*-Nitro-benzoat.

0.9 g mit Aceton ausgekochter, krystallisierter Glycerinaldehyd¹⁴⁾ werden in 10 ccm trocknem Pyridin 40 Min. am Rückflußkühler erhitzt, abgekühlt und mit 3.7 g *p*-Nitro-benzoylchlorid versetzt. Nach 12 Stdn. wird mit viel Wasser verdünnt, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und der Rückstand mit Toluol ausgekocht. Ausbeute 1.9 g = 49% d. Th. Aus viel Toluol Schmp. 197.5° (unt. Zers.).

0.1278 g Sbst.: 0.2474 g CO_2 , 0.0336 g H_2O . — 5.194 mg Sbst.: 0.319 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{17}H_{12}O_9N_2$ (388). Ber. C 52.58, H 3.12, N 7.2. Gef. C 52.81, H 2.94, N 7.08.

Das Vergleichspräparat aus reinem Dioxy-aceton wurde in genau der gleichen Weise hergestellt.

0.2008 g Sbst.: 0.3889 g CO_2 , 0.0582 g H_2O . — 5.084 mg Sbst.: 0.323 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{17}H_{12}O_9N_2$ (388). Ber. C 52.58, H 3.12, N 7.2. Gef. C 52.82, H 3.24, N 7.27.

Die Schmelzpunkte der beiden Nitro-benzoate sind identisch. Da es sich um Zersetzungspunkte handelt, haben wir auf einen Misch-Schmelzpunkt verzichtet.

Isolierung des durch Umlagerung gebildeten Dioxy-acetons als Aceton-Verbindung¹⁵⁾.

1 g krystallisierter Glycerinaldehyd wird wie oben beschrieben umgelagert, nach Entfernung des Pyridins überdestilliert und das schwach gelb gefärbte Destillat mit 3 ccm einer filtrierten Lösung von 1.5 g Zinkchlorid in 10 ccm trocknem Aceton aufgenommen. Nach 3 Tagen scheiden sich aus dieser Lösung Krystalle ab. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Fällen mit Wasser eine zweite Fraktion gewinnen. Gesamtausbeute 200 mg

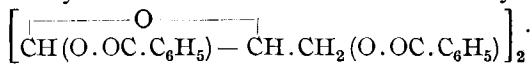
¹³⁾ van Romburgh, C. 1924, I 159.

¹⁴⁾ Der so behandelte Glycerinaldehyd zeigt den Schmp. 142.5°, während Wohl und Neuberg, loc. cit., 138° angeben; Evans und Hass, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2703 [1926], finden 141°.

¹⁵⁾ Die hier angewandte Acetonierungs-Methode mit Aceton und Zinkchlorid ist in der auf S. 485 folgenden Arbeit von Fischer und Taube genau beschrieben. Dort werden auch ausführliche Angaben über die Aceton-Verbindung des Dioxy-acetons gemacht.

oder 14% d. Th., berechnet auf den angewandten Glycerinaldehyd. Einmal aus Methylalkohol umkristallisiert: Schmp. 164—165°. Der Aceton-Körper des Dioxy-acetons schmilzt bei 168°, Misch-Schmelzpunkt beider Präparate 168°.

Dibenzoat des krystallisierten dimolekularen Glycerinaldehyds,



Von dem oben beschriebenen Benzoat des Dioxy-acetons unterscheidet sich aufs schärfste das Dibenzoat des dimolekularen krystallisierten Glycerinaldehyds: 0.9 g Glycerinaldehyd werden unter Kühlung in ein Gemisch von 2.8 g Benzoylchlorid und 10 ccm Pyridin eingetragen, 15 Min. bei 0° aufbewahrt und 24 Stdn. sich selber überlassen. Hierauf wird mit viel Wasser verdünnt und filtriert. Ausbeute fast theoretisch. Aus Toluol umkristallisiert: Schmp. 231°. Die Substanz ist in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich, etwas löslich nur in viel heißem Toluol oder Nitro-benzol. Aus diesem Grunde gelang es auch nicht, eine Molekulargewichts-Bestimmung nach der Gefrierpunkts-Methode auszuführen.

0.2246 g Sbst.: 0.5610 g CO₂, 0.0984 g H₂O.

[C₁₇H₁₄O₅]₂. Ber. C 68.4, H 4.7. Gef. C 68.12, H 4.9.

p-Nitro-benzoat des krystallisierten dimolekularen Glycerinaldehyds.

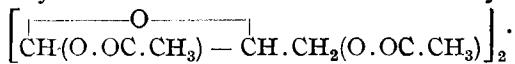
3.71 g p-Nitro-benzoylchlorid werden in 7—8 ccm getrocknetem Pyridin und 21 ccm trocknem Chloroform gelöst und in die Lösung 0.830 g Glycerinaldehyd bei Zimmer-Temperatur eingetragen. Der Aldehyd geht rasch in Lösung, und man lässt über Nacht stehen. Nach dieser Zeit hat sich das dimolekulare Nitro-benzoat in fast quantitativer Ausbeute ausgeschieden. Das Präparat lässt sich aus heißem Toluol umkristallisieren. Schmp. 247°.

Zur Analyse wurde aus Nitro-benzol umgelöst und zur Entfernung des Nitro-benzols mit Aceton ausgekocht.

0.2608 g Sbst.: 0.5074 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 5.973 mg Sbst.: 0.392 ccm N (24°, 751 mm).

[C₁₇H₁₂O₉N₂]₂ (776). Ber. C 52.58, H 3.12, N 7.21. Gef. C 53.06, H 3.48, N 7.45.

Diacetat des krystallisierten dimolekularen Glycerinaldehyds,



3 g getrockneter Glycerinaldehyd werden langsam zu einer Mischung von 15 ccm frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid mit 15 ccm wasserfreiem Pyridin gegeben, zu schnellerem Auflösen des Aldehyds 3 Stdn. auf der Maschine geschüttelt und 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Kühlt man jetzt die gelb gefärbte Lösung auf 0° ab, so krystallisiert das Acetat aus. Nach dem Waschen mit absol. Alkohol ist es rein. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Einengen und Krystallisieren mit Alkohol eine weitere Fraktion gewinnen. Gesamt-Rohausbeute 3.5 g oder 58% d. Th. Für Schmelzpunkt und Analyse wurde 2-mal aus viel absol. Alkohol umkristallisiert: Schmp. 154°. Die nadelförmigen Krystalle lassen sich bei 0.15 mm und 200° Badtemperatur leicht destillieren. Sie sind schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Wasser, etwas leichter in heißem absol. Alkohol.

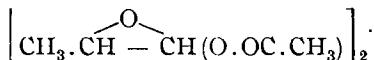
0.1323 g Sbst.: 0.2350 g CO_2 , 0.0743 g H_2O .
 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 48.3, H 5.7. Gef. C 48.45, H 6.28.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde in Bromoform bestimmt:

$M = 143 \times (100 \times 0.1964) / (36.01 \times 0.228) = 342$. — $[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5]_2$. Ber. M = 348.

Die Indifferenz der Verbindung gegen Phenyl-hydrazin wurde durch folgenden Versuch bewiesen: 0.5 g Diacetyl-glycerinaldehyd werden bei Zimmer-Temperatur in 28 g Eisessig gelöst und 0.5 g Phenyl-hydrazin dazugetropft. Nach 2 Stdn. wird die Lösung mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt, filtriert und die Krystalle getrocknet. Ausbeute 400 mg = 80 %, Schmp. 154—155°, also unveränderter Diacetyl-glycerinaldehyd.

Acetat des dimolekularen Milchsäurealdehyds,



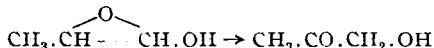
Der dimolekulare Milchsäurealdehyd wurde nach der Vorschrift von Wohl und Lange (l. c.) dargestellt und der Acetylkörper daraus wie folgt bereitet: 0.3 g Milchsäurealdehyd werden unter Kühlung in ein Gemisch von 1.5 ccm Pyridin und 1.5 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst und die Lösung 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Dann wird im Wasserstrahl-Vakuum bei 50° Badtemperatur auf $\frac{1}{3}$ eingeengt und der Rest der Acylierungsmittel im Hochvakuum-Exsiccator über Kali und Schwefelsäure entfernt. Der ölige Rückstand erstarrt zum Teil krystallinisch. Nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther schmilzt die Substanz scharf bei 185.5°.

4.030 mg Sbst.: 7.700 mg CO_2 , 2.540 mg H_2O .
 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 51.72, H 6.89. Gef. C 52.1, H 7.05.

Die Molekulargewichts-Bestimmung des Acetats wurde nach der Rastschen Campher-Methode ausgeführt: 1.400 mg Sbst. in 25.190 mg Campher: 10.0° Depression, Konstante 400.

$[\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3]_2$. Ber. M.-G. 232. Gef. M.-G. 222.

Versuch, den dimolekularen Milchsäurealdehyd in Acetol umzulagern:

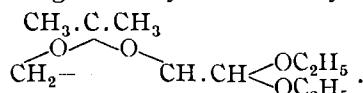


In Analogie zum Glycerinaldehyd hofften wir, Milchsäurealdehyd durch Erwärmen mit Pyridin in Acetol umlagern zu können: 0.37 g Milchsäurealdehyd wurden mit 3.0 ccm trocknem Pyridin 30 Min. auf 100° erhitzt. Hierauf wurde die abgekühlte Lösung in 5 ccm 50-proz. Essigsäure gegossen und mit 0.76 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin, gelöst in 10 ccm 50-proz. Essigsäure, versetzt. Die Lösung wurde vorsichtig mit Wasser verdünnt und das in schönen, gelben Nadeln ausgesetzte Hydrazon abfiltriert. Ausbeute 1.0 g = 95 % d. Th. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 128°, Misch-Schmp. mit dem *p*-Nitrophenyl-hydrazon des Milchsäurealdehyds 129°.

2.082 mg Sbst.: 0.363 ccm N (24°, 761 mm).
 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ (209). Ber. N 20.13. Gef. N 20.07.

Das zum Vergleich hergestellte *p*-Nitrophenyl-hydrazon des Acetols schmilzt bei 189°.

Aceton-Verbindung des Glycerinaldehyd-diäthylacetals,



13.2 g reinstes Glycerinaldehyd-diäthylacetal (Sdp.₁₂ 122°) werden in 350 ccm trocknem Aceton gelöst und nach Zugabe von 65 g frisch gebrühtem

Kupfersulfat $3\frac{1}{2}$ Tage bei 40° geschüttelt. Nach dieser Zeit wird die Lösung schnell filtriert, das Aceton auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand bei 20 mm fraktioniert. Die Hauptfraktion ging bei $90-91^{\circ}$ über. Ausbeute 12.5 g = 76% der Theorie.

$n_D^{17} = 1.4208$, $n_D^{21.5} = 1.4188$; $d^{20} = 0.9897$, Molekularrefraktion: Gef. 52.03, ber. 52.75. 0.2563 g Sbst.: 0.5450 g CO_2 , 0.2262 g H_2O . — 0.3050 g Sbst.: 0.6897 g AgJ . $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (204). Ber. C 58.8, H 9.8, OC_2H_5 44.12. Gef. C 58.0, H 9.9, OC_2H_5 43.38.

Zur Aceton-Bestimmung wurde die Substanz mit $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ destilliert und im Destillat das Aceton nach Krämer¹⁶⁾ bestimmt. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen ($0.25\text{-}n$. NaOH) liefert der gebildete Äthylalkohol kein Jodoform.

0.4036 g Sbst.: 0.7738 g Jodoform.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (204). Ber. Aceton 28.43. Gef. Aceton 28.28.

Die Substanz reduziert erst nach dem Kochen mit verd. Mineralsäuren Fehlingsche Lösung. Versuche, die Äthoxygruppen unter Erhaltung des Aceton-Restes zu verseifen, verließen resultatlos.

Destillation des dimolekularen krystallisierten Glycerinaldehyds im Hochvakuum.

1.5 g krystallisierter Glycerinaldehyd werden bei gewöhnlichem Druck geschmolzen und die Schmelze bei 0.8 mm aus einem Bade von $140-150^{\circ}$ rasch destilliert. Menge des Destillates 0.8 g. Wir hofften, auf diese Weise, analog wie beim Dioxy-aceton¹⁷⁾, die monomolekulare, normale Form des Glycerinaldehyds zu erhalten. Dieses gelang nicht, vielmehr krystallisierte, allerdings nach längerer Zeit, der bekannte dimolekulare Glycerinaldehyd wieder aus. Er wurde durch den Schmp. 142° und das dimolekulare Acetat vom Schmp. 153° identifiziert.

86. Hermann O. L. Fischer und Carl Taube: Über Acetonieren mit Aceton und Zinkchlorid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Januar 1927.)

In der neueren organischen Chemie werden die Aceton-Verbindungen der 1.2-Glykole so vielfach angewendet, daß eine veränderte Methode zu ihrer Darstellung vielleicht nicht ohne Interesse ist. Man stellte bisher die Aceton-Körper nach dem Vorgang von E. Fischer durch Einwirkung von Aceton, das bis zu 1% Salzsäure oder Schwefelsäure, neuerdings auch mehr Mineralsäure, enthielt, dar oder nach dem eleganten Verfahren von H. Ohle¹⁾, der acetonische Lösungen des Glykols mit festem Kupfersulfat schüttelte. Bei beiden Verfahren ist die oft geringe Löslichkeit der zu acetonierenden Substanz in Aceton hinderlich, ebenso stören die durch die Mineralsäuren aus dem Aceton entstehenden Kondensationsprodukte.

Wir konnten nun zeigen, daß eine Lösung von wasser-freiem Zinkchlorid in trocknem Aceton in vielen Fällen zum Acetonieren recht geeignet ist. Sie besitzt für hydroxyl-haltige Substanzen ein überraschendes Lösungsvermögen, läßt sich bei Zimmer-Temperatur und bei der Siede-Temperatur des Gemisches anwenden und bietet bei der Aufarbeitung, solange die gebildeten Aceton-Körper in Wasser schwer löslich sind, keinerlei Schwierigkeiten. Die nach der neuen Methode hergestellten

¹⁶⁾ B. 13, 1004 [1880]. ¹⁷⁾ H. O. L. Fischer und Mildbrand, loc. cit.

¹⁾ Biochem. Ztschr. 131, 613 [1922].