©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Studien über α-Brom- und Oxyaldehyde

(IV Mitteilung)

α-Oxy-*n*-butyraldehyd, α-Oxy-*i*-butyraldehyd, Glykolaldehyd

Von

Rudolf Dworzak und Jenny Pierri

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1929)

In einer früheren Mitteilung war gezeigt worden [1], daß bei geeigneter Arbeitsweise die Überführung von α-Brompropionacetal in Milchsäurealdehyd nach der summarischen Gleichung

$$CH_3.CHBr.CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + KOH + H_2O \rightarrow CH_3.CHOH.CHO + KBr + 2\,C_2H_5OH$$

möglich ist. Da das erwähnte Bromacetal durch Bromieren von Parapropionaldehyd und nachheriges Acetalisieren des Rohproduktes [2] gut dargestellt werden kann, bedeutete dies eine erhebliche Vereinfachung gegenüber der einzigen früher bekannten Darstellungsmethode [3] dieser interessanten Verbindung, zumal auch die anfänglich sehr beträchtlichen Schwierigkeiten der Isolierung aus der wässerigen Lösung überwunden werden konnten, so daß sich schließlich eine Ausbeute von 35% an reinem, kristallisiertem Milchsäurealdehyd erzielen ließ [4].

Dieser Weg hat aber noch den Vorteil, daß er auch auf die homologen Bromacetale und die daraus entstehenden α-Oxyaldehyde anwendbar ist. In den vorangegangenen Mitteilungen wurden die Bromierungsprodukte des Önanthols [5] und des Valeraldehyds [6] sowie die Umwandlung der erhaltenen Bromacetale in die α-Oxyaldehyde und deren Eigenschaften kurz beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit sollen unsere Versuche über die Bromierung des Para-*n*-butyraldehyds, ferner die Gewinnung des kristallisierten α-Oxy-*n*-butyraldehyds sowie einige Beobachtungen, die wir bei der Darstellung des α-Brom-*i*-butyraldehydacetals

---

[1] R. Dworzak und P. Pfifferling, Monatsh. Chem. *48*, S. 260, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *135*, 1926, S. 260.

[2] l. c. analog A. Franke, Monatsh. Chem. *21*, S. 205, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), *109*, S. 205, bzw. Freundler und Ledru, Compt. rend. *140*, S. 795.

[3] A. Wohl, Ber. D. ch. G. *41*, 3599.

[4] R. Dworzak und W. Prodinger, Monatsh. Chem. *50*, S. 459, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), *137*, S. 935.

[5] Monatsh. Chem. *48*, S. 260 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), *136*, S. 266 ff

[6] R. Dworzak und A. Enenkel, Monatsh. Chem. *50*, S. 449, bzw. Sitzb Ak. Wiss. Wien (II b), *137*, S. 925.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

und bezüglich des schon bekannten und von A. Franke[7] untersuchten *a*-Oxy-*i*-butyraldehyds machten, mitgeteilt werden. Zur Vervollständigung der Reihe stellten wir auch den bereits nach anderen speziellen Methoden zugänglichen Glykolaldehyd[8] nach unserem Verfahren dar und konnten ihn trotz der erwarteten Schwierigkeiten zum Teil aus seiner wässerigen Lösung isolieren.

A. *a*-Oxy-*n*-butyraldehyd.

Bromierung des Para-*n*-butyraldehyds.

n-Butylalkohol wurde durch katalytische Dehydrierung am Messingkatalysator bei ca. 530° in *n*-Butyraldehyd übergeführt[9]. Der zweimal fraktionierte Aldehyd (Kp. = 73—74°) wurde mit Schwefelsäure polymerisiert, mit festem Natriumbikarbonat neutralisiert, schließlich mit Bikarbonatlösung gewaschen und getrocknet. Nach einem geringen, aus monomerem Aldehyd bestehenden Vorlauf ging der Para-*n*-butyraldehyd unter einem Druck von 12 *mm* zwischen 103 und 110° über[10]. Ausbeute ca. 50% des angewandten Aldehyds.

76 *g* Para-*n*-butyraldehyd wurden in der etwas modifizierten[11] Apparatur nach Freundler und Ledru durch langsames Zutropfen mit 160 *g* Brom versetzt. Durch intensive Kühlung mit Kältemischung wurde die Temperatur hiebei stets auf —10 bis —5° erhalten, obwohl die Reaktion viel Wärme entwickelt. Nach beendetem Eintragen des Broms wurde noch etwa 1 Stunde unter Kühlung gerührt und dann 150 cm^3 absoluter Alkohol hinzugefügt. Es trat mäßige Erwärmung auf etwa 30° ein; das Reaktionsprodukt bildete zwei Schichten. Am nächsten Tag wurde es in 1 *l* Wasser eingegossen, das abgeschiedene Öl öfters mit Sodalösung gewaschen, wobei es fast farblos wurde, mit Chlorkalzium getrocknet und im Vakuum fraktioniert.

Nach einem Vorlauf zwischen 30 und 50° (12 *mm*) ging die Hauptmenge zwischen 70 und 82° über; beim Versuch, den Rückstand weiter zu fraktionieren, trat bei 90° Zersetzung und Verfärbung der Destillate ein. Hauptfraktion 85 *g*; bei abermaliger Destillation des Vorlaufes wurden noch 10 *g* erhalten. Nach erneuter Vakuumdestillation ergaben sich 80 *g* vom Siedepunkt $Kp_{12} = 76 - 81°$, was einer Ausbeute von rund 35% entspricht. Dieses Bromacetal enthält noch etwas Bromaldehyd beigemengt, der sich durch eine Erhöhung des Bromgehaltes zu erkennen gibt, bei der weiteren Verarbeitung zum Oxyaldehyd jedoch ebenso wie das Bromacetal umgesetzt wird und sich daher nicht störend erweist.

---

[7] Monatsh. Chem. *21*, 1900, S. 205, 210, 1127, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), *109*, 1900, S. 205, 210, 1127.

[8] Fischer und Landsteiner, Ber. D. ch. G. *25*, S. 2549; Fenton, Soc. *67*, S. 775; *75*, S. 575; *87*, S. 817; Nef A., *357*, S. 290.

[9] Vgl. Franke und Gröger, Monatsh. Chem. *43*, S. 55, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), *131*, S. 55.

[10] Vgl. Franke und Wozelka, Monatsh. Chem. *33*, S. 349, bzw. Sitzb. Ak Wiss. Wien (IIb), *121*, S. 349.

[11] Monatsh. Chem. *50*, S. 467, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), *137*, S. 943.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Darstellung des α-Oxy-*n*-butyraldehyds.

30 *g* Bromacetal ($Kp_{12} = 76 - 81^0$) wurden mit 90 cm^3 Wasser 3 Stunden lang gekocht und nach dem Erkalten mit 2 n. Lauge neutralisiert, verbraucht 61 cm^3. Hiebei erfolgt die Umsetzung des Bromacetals zum Oxyaldehyd nach der summarischen Gleichung:

$$CH_3 . CH_2 . CHBr . CH(OC_2H_5)_2 + KOH + H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3 . CH_2 . CHOH . CHO + KBr + 2\,C_2H_5OH$$

Die Lösung wurde zunächst mit nur 50 cm^3 Äther ausgeschüttelt, um unzersetztes Bromacetal zu entfernen, das in Äther bedeutend leichter löslich ist als der Oxyaldehyd. Dann wurde mit Natriumsulfat gesättigt und im Schacherlapparat erschöpfend ausgeäthert, bis die wässerige Lösung Fehlingsche Lösung nicht mehr reduzierte.

Der Äther wurde im Vakuum abgesaugt, der Rückstand bei 14 *mm* destilliert. Nach einem geringen wässerigen Vorlauf ging zwischen 70 und 80° ein gelbes Öl über, das in der Vorlage bald farblos wurde. Nach zwei Wochen begannen Kristalle sich auszuscheiden und schließlich erstarrte das ganze Destillat zu einem weißen Kristallbrei; derselbe wurde zerstoßen und im Vakuum über Chlorcalcium aufbewahrt.

Elementaranalyse:

1. von dem noch flüssigen Destillat.

0·0755 *g* Substanz gaben 0·1523 *g* CO_2 bzw. 0·0587 *g* H_2O.
Ber. für $C_4H_8O_2$: C 54·51, H 9·16%.
Gef.: C 55·01, H 8·70%.

2. von dem nach mehrwöchigem Stehen entstandenen kristallisierten Produkt.

0·1629 *g* Substanz gaben 0·3278 *g* CO_2 bzw. 0·1245 *g* H_2O.
Gef.: C 54·88, H 8·55%.

Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung.

0·0983 *g* des kristallisierten α-Oxy-*n*-butyraldehyds wurden in ungefähr 1%iger wässeriger Lösung mit Fehlingscher Lösung im Überschuß versetzt, gelinde erwärmt und schließlich zum Kochen erhitzt.

Gef.: 0·1680 *g* CuO.

Daraus ergibt sich, daß 1 *g* CuO 0·5851 *g* α-Oxy-*n*-butyraldehyd anzeigt.

1 *g* CuO zeigt anderseits 0·4882 *g* Milchsäurealdehyd an[12]; bei Annahme gleichen molaren Reduktionsvermögens entspricht dies 0·5805 *g* Oxybutyraldehyd. Die Übereinstimmung mit der oben gefundenen Zahl liegt innerhalb der Versuchsfehler und erscheint bemerkenswert. Nimmt man an, daß durchwegs nur Reduktion bis zu einwertigem Kupfer erfolgt, so entsprechen beide Zahlen einem molaren Verhältnis von ungefähr 1 Oxyaldehyd : 1·9 Cu;

[12] Monatsh. Chem. *50*, S. 470, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), *137*, S. 946.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Fenton gibt bei Titration mit Fehlingscher Lösung ein Verhältnis von 1 Mol Glykolaldehyd zu annähernd 2 Grammatomen Cu (entsprechend 1 Grammatom abgegebenen Sauerstoffs) an[13].

Osazon.

Die wässerige Lösung des *α*-Oxy-*n*-butyraldehyds trübte sich bald nach dem Versetzen mit einer essigsauren Phenylhydrazinlöung ölig und wurde gelb. Wir konnten das scheinbar entstandene Osazon nicht zur Kristallisation bringen.

p-Nitrophenylhydrazon.

Die wässerige, den Oxyaldehyd enthaltende Lösung wurde mit 5 cm^3 50prozentiger Essigsäure und mit 0·76 *g* *p*-Nitrophenylhydrazin, gelöst in 10 cm^3 50prozentiger Essigsäure, versetzt, mit Wasser verdünnt und das ausgefallene *p*-Nitrophenylhydrazon abfiltriert. Orangegelbes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 135°.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:
0·0690 *g* Substanz gaben 11·25 cm^3 N_2 (22°, 742 *mm*).
Ber. für $C_{10}H_{13}O_3N_3$: N 18·83%.
Gef.: N 18·42%.

p-Nitrophenylosazon.

Das Filtrat des Nitrophenylhydrazons wurde am Wasserbade erwärmt. Nach ungefähr einer Stunde fiel das dunkelrote Nitrophenylosazon aus. Schmelzpunkt 225°, nach Umkristallisieren aus wässerigem Alkohol 227°.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:
0·0728 *g* Substanz gaben 14·9 cm^3 N_2 (15°, 742 *mm*).
Ber. für $C_{16}H_{16}O_4N_6$: N 23·60%.
Gef.: N 23·68%.

B. *α*-Oxy-*i*-butyraldehyd.

Bromierung des Para-*i*-butyraldehyds.

Die Bromierung der Para-*i*-butyraldehyds wurde bereits von A. Franke[14] durchgeführt und in den erwähnten Arbeiten gezeigt, daß der Paraldehyd als solcher bromiert wird. Der Tribromparaisobutyraldehyd konnte wegen seines guten Kristallisationsvermögens aus dem Reaktionsprodukt isoliert und durch Umkristallisieren gereinigt werden. Seine Überführung in den Oxyisobutyraldehyd wird an derselben Stelle beschrieben.

Bei unseren Versuchen verfuhren wir jedoch nicht nach den Angaben A. Frankes, sondern stellten ganz analog wie beim *n*-Butyraldehyd das Bromacetal dar, das sich ebenfalls in den *α*-Oxyisobutyraldehyd überführen ließ.

Der Isobutyraldehyd wurde durch Dehydrierung am Messingkatalysator aus *i*-Butylalkohol in guter Ausbeute gewonnen. Der zweimal frak-

[13] Soc. 75, 575.
[14] l. c.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

tionierte (Kp. 61—62°) und gut getrocknete Aldehyd wurde mit etwas konzentrierter Schwefelsäure polymerisiert, der auskristallisierte polymere Aldehyd abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Chlorkalzium getrocknet.

Zu 70 *g* Para-*i*-butyraldehyd wurden in der üblichen Weise[15] unter Rühren 150 *g* Brom langsam zugetropft und durch energische Kühlung gesorgt, daß die Temperatur nie über 0° anstieg. Nachdem das ganze Brom eingetragen war, wurden in einem Guß 150 cm^3 absoluter Alkohol zugesetzt und noch kurze Zeit gerührt.

Am nächsten Tag waren nicht wie bei den übrigen Bromierungen 2 Schichten zu beobachten, dagegen hatte sich ein kristallinischer Niederschlag am Boden des Gefäßes abgesetzt. Derselbe wurde abgesaugt; er ist in kaltem Alkohol wie auch in Wasser sehr wenig löslich und wurde zunächst mehrmals mit Alkohol gewaschen, bis er rein weiß erschien, dann über Chlorcalcium getrocknet; Schmelzpunkt 72°; nach einmaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol Schmelzpunkt 79°. Nach erneutem Umkristallisieren und Trocknen im Vakuum über Chlorcalcium zeigte die reinweiße und schön kristallisierte Substanz einen Schmelzpunkt von 85·5°, der sich auch bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr änderte. Es kann sich demnach nicht — wie zunächst zu vermuten war — um eine Ausscheidung von Tribromparaisobutyraldehyd (Schmelzpunkt 129°) handeln, wogegen auch die später angeführten Elementaranalysen sprechen.

Der flüssige Anteil des Reaktionsproduktes wurde in eine größere Menge Wasser gegossen, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, mit Soda gewaschen, bis es beinahe farblos war, und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Entfernen des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Nach einem bei 52—53° übergehenden Vorlauf (Bromaldehyd) stieg das Thermometer ziemlich rasch auf 70°. Die Hauptmenge ging zwischen 71 und 81° über; nach erneuter Destillation erwies sich der zwischen 79 und 81° übergehende Anteil als der reinste, doch enthielt auch er noch etwas beigemengten Bromaldehyd, der sich durch den zu hoch gefundenen Bromgehalt zu erkennen gab, bei der weiteren Verarbeitung zum Oxyaldehyd aber ebenso wie das Acetal umgesetzt wird. Ausbeute 54 *g*, das sind rund 25% der Theorie. Die Ausbeute entsprach demnach nicht ganz der bei der Bromierung des *n*-Butyraldehyds gefundenen, dagegen wurde noch ein höher siedendes Produkt erhalten.

Bei der weiteren Vakuumdestillation stieg das Thermometer allmählich über 100° und zwischen 140 und 150° (11 *mm*) ging ein dickes Öl über, das in der Vorlage bald zu weißen Kristallen erstarrte; sie zeigten einen Schmelzpunkt von 79° und erwiesen sich nach weiterer Reinigung identisch mit dem eingangs erwähnten kristallisierten Produkt, das nach der Bromierung abfiltriert worden war.

---

[15] Compt. rend. *140*, S. 795; vgl. Monatsh. Chem. *48*, S. 252, und *50*, S. 467, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), *136*, S. 252, *137*, S. 943.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bei langsamem Auskristallisieren aus Alkohol bilden sich vier- oder sechsseitige Tafeln; die Substanz ist geruchlos, schmilzt bei 85·5° und ist im Vakuum unzersetzt destillabel. Auf dem Platinblech erhitzt, verdampft sie ohne Verkohlung und ohne Rückstand und gibt einen angenehmen, eukalyptusähnlichen Geruch. Fehlingsche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduziert.

Analysen:

Die Substanz mit Schmelzpunkt 79° hatte folgende Analysenzahlen ergeben: C 21·70, H 2·90, Br. 72·61%.

Nach dem Umkristallisieren bis zum konstanten Schmelzpunkt (85·5°) wurden die Analysen wiederholt.

Elementaranalyse:

0·2353 *g* Substanz gaben 0·1887 *g* CO_2 bzw. 0·0616 *g* H_2O.

Gef.: C 21·87, H 2·93%.

Halogenbestimmung nach Liebig:

0·1721 *g* Substanz gaben 0·2944 *g* AgBr.

Gef.: Br 72·80%.

Aus diesen Zahlen errechnet sich eine Bruttoformel $C_{12}H_{18}OBr_6$.

Ber. für $C_{12}H_{18}OBr_6$: C 21·90, H 2·76, Br 72·91, O 2·43%.

Gef.: C 21·87, H 2·93, Br 72·80%.

Differenz: O 2·40%.

Nicht im Einklang mit dieser Bruttoformel steht nur die in Benzollösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung, welche nachfolgende Werte lieferte:

0·2408 *g* Substanz, gelöst in 22·07 *g* Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·143°.

0·3606 *g* Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·207°.

Ber. für $C_{12}H_{18}OBr_6$: *M* 658.

Gef.: *M* 389, 403.

Wir beabsichtigen, uns mit der Aufklärung dieser Substanz noch zu beschäftigen.

Darstellung des α-Oxy-*i*-butyraldehyds.

18 *g* Brom-*i*-butyracetal wurden mit der dreifachen Menge Wasser am Rückflußkühler gekocht und nach Erkalten mit 2 n. Lauge titriert; verbraucht 32·4 cm^3. Durch zweimaliges Ausschütteln mit geringen Mengen Äther wurden unumgesetzte Bromprodukte entfernt. Die wässerige Lösung wurde hierauf mit Natriumsulfat gesättigt und im Schacherlapparat erschöpfend ausgeäthert. Die wässerige Lösung reduzierte nach eintägigem Ausäthern Fehlingsche Lösung nicht mehr. Von der 144 cm^3 betragenden Ätherschicht schieden 2 cm^3 0·0555 *g* CuO ab.

Der größere Teil der nach Entfernen des Äthers zurückbleibenden Flüssigkeit wurde im Vakuum destilliert, wobei nach dem wasserhaltigen Vorlauf der bereits von A. Franke beschriebene α-Oxy-*i*-butyraldehyd[16] überdestillierte.

[16] l. c.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

p-Nitrophenylhydrazon.

Der Rest der vom Äther zurückgebliebenen Flüssigkeit, die neben dem Oxyaldehyd noch etwas Wasser enthielt, wurde mit 5 cm^3 50%iger Essigsäure versetzt und eine Lösung von 0·76 *g* *p*-Nitrophenylhydrazin in 10 cm^3 50%iger Essigsäure zugefügt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel das orange gefärbte *p*-Nitrophenylhydrazon aus; es wurde abfiltriert, getrocknet und analysiert.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0·0751 *g* Substanz gaben 12·6 cm^3 N_2 (18°, 742 *mm*).

Ber. für $C_{10}H_{13}O_3N_3$: N 18·83%.

Gef.: N 19·2%.

Auch bei anhaltendem Erwärmen des Filtrates auf dem Wasserbad fiel kein *p*-Nitrophenylosazon aus; es bildete sich nur noch eine unbedeutende Menge des Hydrazons.

C. Glykolaldehyd.

Es hat sich gezeigt, daß die Isolierung der höheren Glieder aus der Reihe der α-Oxyaldehyde nach den angegebenen Vorschriften keinen besonderen Schwierigkeiten begegnet. Beim Milchsäurealdehyd jedoch bereitete seine hervorragend leichte Löslichkeit in Wasser in Verbindung mit seiner Flüchtigkeit seiner Isolierung aus der durch Verseifung des Bromacetals entstehenden wässerigen Lösung beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten; immerhin war seine Darstellung auf diesem Wege in viel kürzerer Zeit und vorteilhafterer Weise möglich als nach dem Verfahren von Wohl.

Anders liegen die Verhältnisse beim Glykolaldehyd. Seine Gewinnung ist seit längerer Zeit nach verschiedenen Methoden möglich[17]. Die Darstellung aus dem Bromacetal versprach in präparativer Hinsicht keine Vorteile, sofern man den Glykolaldehyd nicht nur in wässeriger Lösung erhalten, sondern in Substanz isolieren will, da bei einer Abscheidung aus wässeriger Lösung eher noch ungünstigere Verhältnisse zu erwarten waren als beim Milchsäurealdehyd. Die folgenden Versuche wurden daher vornehmlich zur Vervollständigung der Reihe und zum Vergleich des Verhaltens mit dem der höheren Oxyaldehyde bei der Isolierung und Destillation durchgeführt.

Glykolaldehyd aus Bromacetaldehydacetal.

I. 100 *g* Bromacetal[18] wurden mit 150 cm^3 Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erkalten mit 2 n. Lauge titriert; verbraucht 189·6 cm^3.

[17] Fenton, Soc. *65*, S. 899; *67*, S. 775; *71*, S. 375; *75*, S. 87, 817; Wohl und Neuberg, Ber. D. ch. G. *33*, S. 3106; Fischer, Ber. D. ch. G. 35, 3790.

[18] Freundler und Ledru, Bl. (4) *1*, S. 173; Compt. rend. *140*, S. 795.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Da Glykolaldehyd bekanntlich[19] selbst gegen sehr verdünnte Alkalien in der Kälte schon recht empfindlich ist, achteten wir darauf, daß die Lösung beim Neutralisieren nicht alkalisch wurde. Sie wurde noch schwach sauer im Schütteltrichter zur Entfernung nicht umgesetzter Bromverbindungen mehrmals ausgeäthert, dann mit Natriumsulfat gesättigt und mehrere Tage im Schacherlapparat ausgeäthert.

Nach dreitägigem Extrahieren mit Äther wurden von dem wässerigen Rückstand und der ätherischen Lösung je eine Reduktionsbestimmung mit Fehling scher Lösung durchgeführt[20].

Aus 110 cm^3 Äther gab 1 cm^3 0·138 g CuO, demnach im ganzen 15·2 g CuO.
Aus 365 cm^3 Wasser gaben 3 cm^3 0·0881 g CuO, im ganzen also 10·7 g CuO.

Die Lösung wurde nochmals drei Tage mit frischem Äther extrahiert und wieder Reduktionsbestimmungen gemacht.

Die ausgeätherte Lösung reduzierte nur mehr schwach, es war also nach sechs Tagen der Großteil des Oxyaldehyds vom Äther aufgenommen worden.

Unter dem ätherischen Auszug hatte sich eine kleine Wasserschichte abgeschieden. Sie wurde im Scheidetrichter vom Äther getrennt, mit soviel Natriumsulfat versetzt, daß eine feste Kristallmasse entstand. Dieselbe wurde mit dem früher verwendeten Äther im Soxhletapparat extrahiert, der Äther im Vakuum abgesaugt und der Rückstand destilliert.

Bei der Vakuumdestillation ging ein größerer Teil zwischen 25 und 30° über; dieser Vorlauf (8 cm^3) bestand, wie die Reduktionsbestimmung bestätigte, hauptsächlich aus Wasser, das etwas Glykolaldehyd enthielt.

1 cm^3 davon gab 0·0204 g CuO, im ganzen demnach 0·1632 g CuO.

Das Thermometer stieg dann rascher. Zwischen 85 und 110° destillierte eine geringe Menge dicken Öles über.

0·1133 g gaben mit Fehlingscher Lösung 0·1361 g CuO.

Demnach sollte diese Fraktion aus ziemlich hochprozentigem Glykolaldehyd bestehen. Tatsächlich erstarrte sie nach längerem Stehen etwa zur Hälfte zu einer weißen Kristallmasse.

Bei 110° bildeten sich plötzlich im Destillierkolben Dämpfe, Der Inhalt blähte sich auf und war unter heftigen Zersetzungserscheinungen fast augenblicklich verkohlt.

II. Auch eine Wiederholung dieses Versuches hatte annähernd dasselbe Ergebnis. Stets geht bei der Destillation zunächst glykolaldehydhaltiges Wasser über; wenn die Temperatur jedoch infolge zunehmender Konzentration an Glykolaldehyd bis gegen 110° gestiegen ist, gelingt es nicht, die Haupt-

[19] Ber. D. ch. G. 25, S. 2549.

[20] Die Glykolaldehyd enthaltenden Lösungen wurden mit überschüssiger Fehlingscher Lösung gekocht, das ausgeschiedene Kupferoxydul abfiltriert und als CuO zur Wägung gebracht. Ohne daraus auf die absoluten Mengen Glykolaldehyd zu schließen, bedienten wir uns dieser Methode mit Erfolg zum Erhalt brauchbarer Vergleichszahlen. Titration vgl. Fenton l. c.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

menge unzersetzt überzudestillieren, sondern es tritt Wasserabspaltung ein und hinterbleibt eine poröse Kohle.

Durch eine Aschenbestimmung derselben (unter 1% Asche) überzeugten wir uns, daß diese gegenüber den höheren α-Oxyaldehyden bedeutend größere Zersetzlichkeit nicht durch anorganische Verunreinigungen bedingt war; anderseits versuchten wir auch einen Teil des schon einmal unzersetzt übergegangenen Glykolaldehyds abermals zu destillieren; er zersetzte sich wieder zu einem beträchtlichen Teil, so daß auch organische Beimengungen nicht der Grund dieser größeren Instabilität sein können.

Es läßt sich demnach ein gewisser Unterschied im Verhalten der homologen α-Oxyaldehyde bei der Destillation feststellen. Während der Milchsäurealdehyd sich praktisch vollkommen unzersetzt depolymerisieren und destillieren läßt und nur bei der Wiederpolymerisation eine beträchtliche Wärmeentwicklung zeigt und auch die Destillation des α-Oxy-*n*-butyraldehyds ohne Schwierigkeit verlief, gelang es uns nicht, nennenswerte Quantitäten reinen Glykolaldehyds durch Destillation zu erhalten, da sich derselbe, bis ungefähr 110° erhitzt, plötzlich mit einer gewissen Heftigkeit zersetzt, unter dieser Temperatur aber nur wenig und nicht ganz frei von Wasser übergeht.

III. In einem weiteren Versuch wurde durch besonders reichliche Anwendung von Natriumsulfat und längeres Stehen desselben vor der Extraktion mit Äther erreicht, daß nach Abdunsten des Äthers fast kein Wasser hinterblieb. Es wurde bis 60° im Vakuum erhitzt, wobei nur wenig abdestillierte. Als Rückstand verblieb im Destillierkolben ein äußerst zähflüssiges, honiggelbes Öl. Die Reduktionsbestimmung einer Probe desselben mit Fehlingscher Lösung ergab aus 0·0576 *g* Substanz 0·0468 *g* CuO.

IV. Weitere Versuche beabsichtigten, die zeitraubende und verlustreiche Trennung von den von der Verseifung und Titration herrührenden größeren Mengen Wasser dadurch zu umgehen, daß nach der Verseifung anstatt mit 2 n. Lauge mit festem Natriumbikarbonat neutralisiert wurde; sie hatten nicht das gewünschte Ergebnis. Es trat wohl Verseifung der Acetalgruppen ein, doch wurde kein Glykolaldehyd gewonnen; es fand sich in der Hauptsache nur Bromaldehyd vor, der durch seinen niederen Siedepunkt bei der Destillation und den scharfen, charakteristischen Geruch kenntlich war.

Wie zu erwarten war, bietet demnach die Darstellung von reinem Glykolaldehyd auf diesem Wege keine besseren Aussichten als die bekannten Methoden; in sehr einfacher und rascher Weise kann man jedoch über das Bromacetal zu wässerigen Lösungen von ziemlich genau bekanntem Gehalt gelangen.

Einwirkung verdünnter wässeriger Lauge auf Glykolaldehyd.

Die leichte Zugänglichkeit wässeriger Lösungen von Glykolaldehyd ermöglichte uns, einige Versuche über sein Verhalten gegen verdünnte wässerige Alkalien anzustellen. Emil Fischer[21] hatte bei 15stündigem Stehen von Glykolaldehyd mit 1%iger

[21] Ber. D. ch. G. 25, S. 2549.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Lauge bei 0° eine Lösung erhalten, aus der er das Osazon einer Tetrose isolierte, das sich durch seinen Schmelzpunkt (166°) von dem des Glyoxalphenylosazons (179°) unterschied. Da gleichzeitig mit der vorliegenden Arbeit durchgeführte Versuche, das bei der Einwirkung verdünnter Lauge auf Milchsäurealdehyd entstehende Produkt zu erfassen [22], nicht ganz aussichtslos erschienen, stellten wir einen analogen Versuch mit Glykolaldehyd an.

I. Versuch, ausgehend von Bromacetal.

50 *g* Bromacetal wurden mit 75 *cm*³ Wasser gekocht und mit 2 n. Lauge neutralisiert. Verbraucht 80·75 *cm*³. Die Lösung wurde mehrmals ausgeäthert, um nicht angegriffene Bromprodukte zu entfernen. Die 250 *cm*³ betragende wässerige Lösung wurde mit 2·5 *g* Ätznatron versetzt und blieb 18 Stunden im Eiskasten. Vor Zusatz der Lauge wurde in 2 *cm*³ der Lösung eine Reduktionsbestimmung durchgeführt; sie ergab 0·0792 *g* CuO; nach dem 18stündigen Verweilen mit Lauge bei 0° wurden abermals 2 *cm*³ entnommen und mit Fehlingscher Lösung versetzt. Nach längerem Stehen in der Kälte 0·0235 *g* CuO; das Filtrat, aus dem sich in der Kälte nichts mehr ausschied, wurde aufgekocht und schied nun abermals 0·0478 *g* CuO ab.

Die Lösung verblieb nun bei Zimmertemperatur vor Luftzutritt geschützt stehen. Das Reduktionsvermögen in der Kälte nahm noch etwas ab, das des Filtrates beim Aufkochen etwas zu. Nach dreitägigem Stehen wurden folgende sich nicht mehr ändernde Werte erhalten: 2 *cm*³ der Lösung gaben bei längerem Stehen in der Kälte mit überschüssiger Fehlingscher Lösung 0·0156 *g* CuO, das Filtrat beim Aufkochen weitere 0·0593 *g* CuO.

Nun wurde mit Salzsäure neutralisiert und im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei ein mit Kristallen durchsetztes Öl hinterblieb. Durch absoluten Äthyl- bzw. Methylalkohol konnte keine Trennung der organischen Substanz vom Natriumbromid und Chlorid erzielt werden; da sie sich ferner nicht nur in Äther, sondern im Gegensatz zu dem Kondensationsprodukt des Milchsäurealdehyds auch in Chloroform völlig unlöslich erwies, mußte auf eine weitere Bearbeitung vorläufig verzichtet werden.

II. Versuch, ausgehend von Chloracetal.

In der Annahme, daß die Befreiung der organischen Substanz vom Natriumchlorid infolge dessen geringerer Löslichkeit in Alkohol vielleicht besser gelingen könnte als von dem leichter löslichen Bromid, stellten wir eine Lösung von Glykolaldehyd aus Chloracetal [23] dar.

Bemerkenswert erscheint uns nur die hiebei gemachte Feststellung, daß sich das Chloracetal viel unvollständiger in den Glykolaldehyd überführen läßt, als wir es beim Bromacetal stets beobachtet hatten, also schwerer verseifbar scheint.

Bezüglich der Veränderung des Reduktionsvermögens wurden dieselben Beobachtungen wie beim ersten Versuche gemacht, doch erwies sich auch hier eine völlige Abtrennung der organischen Substanz von den beigemengten Salzen unmöglich.

---

[22] Dworzak und Prodinger l. c.

[23] Dargestellt nach Freundler, Bl. (4), *1*,70.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Dworzak Rudolf, Pierri Jenny

Artikel/Article: Studien über a-Brom- und Oxyaldehyde. (IV Mitteilung) a-Oxy-n-butyraldehyd, a-Oxy-i-butyraldehyd, Glykolaldehyd. 309-318