

Über cyclische Acetale

(II. Mitteilung)

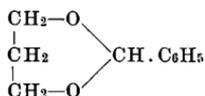
Von

Rudolf Dworzak und Karl Herrmann

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1929)

In der Einleitung zur vorangegangenen Mitteilung¹ wurde auf die bekannte Tatsache verwiesen, daß Benzaldehyd wohl mit Trimethylenglykol schon in der Kälte ein cyclisches Acetal der Formel



liefert², daß es jedoch lange Zeit nicht gelang, den sicheren Nachweis für die Bildung cyclischer Benzale mit 1,2-Glykolen zu erbringen³ und erst Hibbert und Timm⁴ durch zehnstündiges Kochen des Aldehyd-Glykolgemisches, dem einige Tropfen 40%iger Schwefelsäure als Katalysator zugesetzt waren, das Benzal des Äthylenglykols in guter Ausbeute erhielten. Franke und Gigerl⁵ zeigten an einer größeren Reihe von β -Glykolen, daß dieselben durchwegs schon in der Kälte mit Benzaldehyd sich zu Benzalen vereinigen ließen, wodurch die auch noch durch andere Beobachtungen⁶ bestätigte Bevorzugung des Sechsrings gegenüber dem Fünfring bei der Benzalbildung als von allgemeinerer Bedeutung erkannt wurde.

Es ergibt sich anderseits aus vielen Untersuchungen unzweifelhaft die Erkenntnis, daß Aceton bei der Bildung cyclischer Acetale gerade umgekehrt die Fünfringbildung gegenüber der des Sechsrings wesentlich bevorzugt⁷.

Dieser deutliche Unterschied erscheint auffallend, wenn man bedenkt, daß die zu bildenden Acetale sich bezüglich der an der Ringbildung beteiligten Atome keineswegs unterscheiden, sondern nur durch die an den beiden restlichen Valenzen des ehemaligen Carbonylkohlenstoffatoms haftenden Substituenten.

¹ Monatsh. Chem. 51, S. 59, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 137, S. 1011.

² Ber. D. ch. G. 27, S. 1537.

³ Compt. rend. 128, S. 317; Zentralblatt 1912 II, S. 1953.

⁴ H. Hibbert und J. A. Timm, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, S. 1283 ff.

⁵ Monatsh. Chem. 49, S. 8, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 137, S. 8.

⁶ „Konkurrenzmethode“ von H. S. Hill und H. Hibbert, Amer. Chem. Soc. 45, S. 3117.

⁷ Ber. D. ch. G. 53, S. 1611; 55, S. 3753; Rec. trav. chim. 40, S. 560; Ber. D. ch. G. 58, S. 302; Z. physiol. Chem. 137, S. 27, 47.

Das erwähnte gegensätzliche Verhalten von Benzaldehyd und Aceton bei der Bildung cyclischer Acetale veranlaßte uns zu weiteren Untersuchungen mit dem Bestreben, Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, nach denen je nach der Art der zuvor genannten Substituenten die Acetalbildung unter Entstehung von fünf- oder sechsgliedrigen Ringen bevorzugt wird. Hiezu erwies es sich notwendig, außer dem aus der Literatur bekannten Material noch einige Erfahrungen an einer Anzahl weiterer Aldehyde und Ketone zu sammeln.

In der ersten Mitteilung wurde über eine Reihe von Versuchen berichtet, wobei aliphatische Aldehyde (Form-, Acet-, Isobutyraldehyd und Önanthol) mit verschiedenen α - und β -Glykolen sowohl in der Wärme wie in der Kälte in Reaktion gebracht wurden. Nach dem einen wie nach dem anderen Verfahren wurde eine Reihe von Acetalen aller angewandten 1,2- und 1,3-Glykole erhalten und durch Vergleich der Ausbeuten ließ sich nicht feststellen, daß eine der beiden Arten von Glykolen zur Acetalbildung mit aliphatischen Aldehyden mehr neigt.

Die vorliegende Arbeit soll über Versuche berichten, die wir mit Methyläthyl- und Dipropyl-Keton einerseits und mit Toluyl- und Anisaldehyd andererseits ausführten; gleichzeitig wiederholten wir die aus der Literatur bereits bekannten entsprechenden Versuche mit Aceton und Benzaldehyd, um uns durch Einhaltung gleicher Arbeitsbedingungen der Vergleichbarkeit der Ausbeuteziffern zu vergewissern. Da sich aus den früheren Versuchen keine grundlegenden Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen α -Glykole einerseits und der verschiedenen β -Glykole andererseits ergeben hatten, wurden unsere Versuche vorläufig nur mit Äthylenglykol als Vertreter der α -Glykole und mit Trimethylenglykol als Vertreter der β -Glykole angestellt. Außerdem wurde noch die gleiche Reihe von Versuchen mit Glycerin durchgeführt; ihre Ergebnisse sind am Ende dieses Teiles zusammengefaßt.

Zunächst erscheint es uns wichtig, einige Bemerkungen über die bei der Darstellung der Acetale angewandten Methoden einzuschalten.

Wir arbeiteten vorerst genau nach der von Emil Fischer⁸ angegebenen verbesserten Methode, bei der Chlorwasserstoffgas, in der Konzentration von 1% in dem in großem Überschuß angewandten Keton gelöst, als Katalysator dient. Die Versuche mit Aceton gaben gute Übereinstimmung in der Ausbeute mit den diesbezüglichen Literaturangaben⁹. Während sich die Vorschrift auch bei den Versuchen mit Methyläthylketon ohne Hindernis anwenden ließ, stießen wir beim Dipropylketon auf unerwartete Schwierigkeiten.

⁸ Ber. D. ch. G. 53, S. 1611.

⁹ Boeseken, Rec. trav. chim. 40, S. 560.

Es war nämlich nicht möglich, das im Keton gelöste Chlorwasserstoffgas auf die gewohnte Art mit Bleikarbonat zu neutralisieren. Wir versuchten daher, die Neutralisation mit festem Kaliumkarbonat zu erzielen, aber ebenfalls vergeblich. Durch Einleiten von Ammoniakgas ließ sich wohl ein Punkt erreichen, an dem eine Probe der Flüssigkeit, auf feuchtes Lackmuspapier gebracht, gegen dieses neutral reagierte, doch waren dann scheinbar nur äquivalente Mengen der beiden Gase im Keton gelöst, ohne sich zu Ammonchlorid zu vereinigen, denn die Flüssigkeit blieb vollkommen klar, während beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Chlorwasserstoff-Aceton- oder Chlorwasserstoff-Methyläthylketonlösung sofort Ammonchlorid als Niederschlag ausfällt. Das trat beim Dipropylketon erst dann ein, wenn wir einige Tropfen Wasser zusetzten. Dies schien uns jedoch im Interesse der Vergleichbarkeit der Ausbeuteziffern nicht ratsam, da ein Versuch mit Acetonglyzerin gezeigt hatte, daß die Gefahr einer teilweisen Verseifung des bereits entstandenen Acetals besteht. (Vgl. S. 264.)

Deshalb verwendeten wir bei den Versuchen mit Dipropylketon, dem Vorschlage Boesekens folgend¹⁰, Schwefelsäure in der Konzentration von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ % im Keton gelöst als Katalysator. Sie hat gegenüber der Salzsäure noch den Vorteil bequemerer und genauerer Dosierbarkeit und man erhält dieselben Ausbeuten wie nach der Chlorwasserstoffmethode, wovon wir uns am Acetonglyzerin überzeugten¹¹.

Überhaupt konnten wir feststellen, daß mit Ausnahme der bereits eingangs erwähnten Tatsache, daß Benzaldehyd mit α -Glykolen in der Kälte nicht reagiert, die folgenden von uns angewandten Darstellungsmethoden untereinander gleichwertige Resultate liefern, wie aus dem Vergleich der Ausbeuteziffern in der später folgenden Tabelle I ersichtlich ist, in der bei jedem Resultat durch die beigefügte römische Zahl angezeigt wird, nach welcher der hier erwähnten Methoden es erhalten wurde.

Wir verwendeten:

I. Die von Franke und Gigerl (l. c.) modifizierte Methode von Emil Fischer¹². Einleiten von Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung in ein eisgekühltes Gemisch von molaren Mengen; nach der Reaktion Abrauchen der Salzsäure im Vakuum unter Durchleiten von Kohlendioxyd.

II. Die neuere Methode Emil Fischers¹³. Andauerndes Schütteln bei Zimmertemperatur; das Keton, das ein Gewichtsprozent Chlorwasserstoff enthält, in großem Überschuß; Zusatz von Natriumsulfat zur Bindung des entstehenden Wassers. Nachherige Neutralisation mit Bleikarbonat.

III. Statt Salzsäure wird Schwefelsäure als Katalysator verwendet¹⁴, Konzentration im Keton $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ %. Nach der Reaktion Neutralisieren mit Kalziumoxyd, sonst wie Methode II.

¹⁰ Ber. D. ch. G. 55, S. 3758.

¹¹ Vgl. die Ausbeutezahlen in Tabelle I.

¹² Ber. D. ch. G. 27, S. 1537.

¹³ Ber. D. ch. G. 53, S. 1611.

¹⁴ Boeseken, Ber. D. ch. G. 55, S. 3758.

IV. Die Methode von H. Hibbert¹⁵. Erhitzen molarer Mengen mit 40%iger Schwefelsäure als Katalysator durch längere Zeit auf 100°.

Die letztere Methode gestattet von den hier besprochenen nach unseren Erfahrungen das verlässlichste und dabei ein recht einfaches Arbeiten.

Das Dipropylketon-Trimethylenglykol z. B., das in sehr geringem Maße sich bildet, konnten wir nur nach dieser Methode isolieren, obwohl wir seine Entstehung auch nach Methode III für wahrscheinlich halten müssen, wobei es jedoch aus der mehr als 200fachen Ketonmenge nicht abgetrennt werden konnte. Diese Erscheinung, daß das gebildete Acetal geradezu quantitativ mit dem großen Überschuß an Keton flüchtig sein kann, hatten wir bereits beim Methyläthylketon-Äthylenglykol beobachtet; dort befand sich trotz der bedeutend größeren (ca. 10%) Ausbeute und einer Siedepunktsdifferenz von 35° zwischen Keton und Acetal letzteres nach der ersten Destillation vollständig im abdestillierten Keton, wo es seine Anwesenheit nur durch den charakteristischen Geruch verriet; erst durch mehrfache Destillation mit Dephlegmator konnte es vom Keton befreit werden.

In der folgenden Tabelle sind die zahlenmäßigen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in Form der Ausbeuteziffer von allen möglichen Kombinationen zwischen Äthylenglykol, Trimethylenglykol und Glyzerin einerseits und Aceton, Methyläthylketon, Dipropylketon, Benzaldehyd, Tolylaldehyd und Anisaldehyd andererseits eingetragen. Die römischen Ziffern bedeuten die Darstellungsmethode.

Tabelle I.

	Aceton	Methyl- äthyl- keton	Dipropyl- keton	Benz- aldehyd	meta- Tolyl- aldehyd	Anis- aldehyd
Äthylenglykol	II 7·6% IV 8·0%	II 11% II 15%	III 30% III 30% III 28%	IV 30·0% IV 26 2% IV 23·0%	IV 0% IV 0%	IV 0% IV 0%
Trimethyl- englykol	II 0% IV 0%	II 0% IV 0%	III 0% IV 2·7% IV 1·2%	I 32·0% IV 33·5%	IV 24 7% IV 23·0%	IV 29·9%
Glyzerin	II 77% III 74%	II 60%	III 10% III 10%	I 50% IV 52% I 52%	IV 6·1% IV 5 1%	IV 13 %

Der Wiedergabe der vorstehenden Tabelle möchten wir noch zwei Bemerkungen anschließen.

Die eine betrifft das Acetal aus Benzaldehyd und Äthylenglykol. Was chemische und physikalische Eigenschaften desselben anbelangt, so können wir die Angaben Hibberts¹⁶ vollkommen bestätigen; dagegen gibt Hibbert die auffallend hohe Ausbeuteziffer von 85% an, während wir trotz mehrmaliger

¹⁵ Journ. Amer. Chem. Soc. 46, S. 1283.

¹⁶ Hibbert und Timm, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, S. 1233 ff.

Wiederholung des Versuches, die wir aus diesem Grunde für notwendig erachteten, übereinstimmend nur 28—30% erhalten konnten.

Die andere Beobachtung bezieht sich auf das Benzalglycerin. Emil Fischer hatte zwar vor längerer Zeit die Verbindung des Benzaldehyds mit Glyzerin dargestellt¹⁷, doch konnte er dieses Acetal nur in schlechter Ausbeute und, wie er angibt, mit einer kohlenstoffreicheren Substanz von ihm unbekannter Zusammensetzung verunreinigt erhalten, von welcher er es nur auf sehr umständlichem Wege und unter Verlust des weitaus größeren Teiles der Ausbeute zu trennen vermochte. Nach unseren Erfahrungen läßt sich aber dieses Benzal im Vakuum bei 12 mm Druck anstandslos destillieren. Auch ließ unser Produkt an Reinheit durchaus nichts zu wünschen übrig¹⁸.

Versuchen wir nun, das gesamte bisher aus der Literatur und in dieser Arbeit vorliegende Tatsachenmaterial über die Bildung ringförmiger Acetale zwischen Glykolen und Aldehyden, bzw. Ketonen in übersichtlicher Weise zusammenzufassen, so müssen wir zunächst unterscheiden zwischen Carbonylverbindungen, die sowohl mit α - als auch mit β -Glykolen leicht im gewünschten Sinne reagieren, und solchen, die ein selektives Verhalten zeigen.

Zu ersteren gehören von den bisher untersuchten die aliphatischen Aldehyde, die sowohl mit α - wie mit β -Glykolen stets ringförmige Acetale in beträchtlicher Ausbeute liefern. Ketone und aromatische Aldehyde dagegen zeigen in den Ausbeuteziffern deutliche Unterschiede zwischen α - und β -Glykolen.

Die Ketone bevorzugen die Bildung von Fünf-, aromatische Aldehyde — wie Aldehyde überhaupt — die von Sechsringen. Außerdem macht sich aber nach unseren Erfahrungen bei Ketonen und aromatischen Aldehyden noch ein weiterer Einfluß geltend, nämlich der der im Molekül vorhandenen Methylgruppen, welche die Acetalbildung im allgemeinen zu beeinträchtigen scheinen.

Aus der Kombination der beiden Einflüsse ergibt sich dann für die zweitgenannten Carbonylverbindungen folgendes Bild:

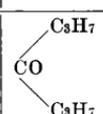
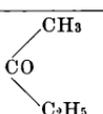
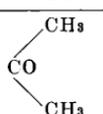
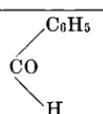
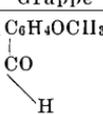
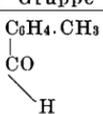
Unter der günstigen Wirkung des vollständigen Fehlens von Methylgruppen am Aldehyd oder Keton bilden Aldehyde auch Fünfringe, Ketone auch Sechsringe. Das Zusammentreffen beider hindernder Faktoren, daß nämlich ein Methylgruppen enthaltender Aldehyd einen Fünfring oder ein entsprechendes Keton einen Sechsring zu bilden hätte, drückt die Ausbeute bis auf Null herab. Bei Zusammentreffen beider Faktoren im günstigen Sinne dagegen erhält man relativ gute Ausbeuten.

In der folgenden Tabelle II führen wir die Ausbeutezahlen (Mittelwerte) unserer Versuche nach diesen Gesichtspunkten geordnet an:

¹⁷ Ber. D. ch. G. 27, S. 1536.

¹⁸ Analyse und Molekulargewichtsbestimmung siehe Seite 270 bzw. 271.

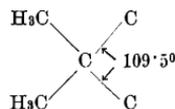
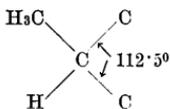
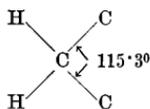
Tabelle II.

	Dipropyl- keton	Methyl- äthyl- keton	Aceton	Benz- aldehyd	Anis- aldehyd	m-Tolyl- aldehyd
	Keine CH ₃ - Gruppe	Eine CH ₃ - Gruppe	Zwei CH ₃ - Gruppen	Keine CH ₃ - Gruppe	Eine fernere CH ₃ - Gruppe	Eine nähere CH ₃ - Gruppe
						
Äthylenglykol	29·3%	13%	7·8%	28·1%	0%	0%
Trimethylen- glykol	1·9%	0%	0%	35·3%	29·9%	23·9%

In dieser Art lassen sich die bisher vorliegenden Beobachtungen zwanglos aneinanderreihen und auch das in gewissem Sinne gegensätzliche Verhalten von Benzaldehyd und Aceton bei der Bildung cyclischer Acetale, das den Ausgangspunkt unserer Untersuchungen bildete, erscheint im Rahmen dieser Zusammenfassung nicht mehr auffällig. Natürlich wäre es wünschenswert, die Gültigkeit der hier abgeleiteten Regeln durch weiteres Tatsachenmaterial zu erhärten; derartige Versuche sind im Gange.

Trotzdem dürften die bisher bekannten Versuchsergebnisse bereits genügen, um sich in allgemeinen Umrissen ein Bild machen zu können, wodurch die angeführten Regeln begründet werden.

H. S. Hill und H. Hibbert¹⁹ wiesen darauf hin, daß man zur Erklärung der bei der Bildung cyclischer Acetale beobachteten Verschiedenheiten vielleicht mit Erfolg Vorstellungen heranziehen kann, wie sie die Hypothesen von Ingold und Thorpe²⁰ darbieten. Nach der Annahme der genannten Autoren ist der Winkel, den zwei Valenzen eines C-Atomes miteinander einnehmen, nicht konstant, sondern von den sie absättigenden Substituenten abhängig; die beiden anderen Valenzrichtungen werden sich in dem verbleibenden Raume gleichmäßig verteilen müssen und daher ihrerseits wieder einen Winkel verschiedener Größe einschließen. Wächst der Winkel zwischen den Substituenten, so werden die freien Valenzen einen kleineren Winkel einschließen, was in unserem Falle bedeutet, daß die Aussichten für die Entstehung eines fünfgliedrigen Ringes besser werden, im gegenteiligen Falle die des Sechsrings. Ingold und Thorpe führen z. B. die nachstehenden für unsere Betrachtungen interessanten Winkel an:



¹⁹ Journ. Amer. Chem. Soc. 45, S. 3122.

²⁰ Journ. Amer. Chem. Soc. 107, S. 1080; 115, S. 320.

Die daraus für den Fall der cyclischen Acetale abzuleitenden Folgerungen über Bevorzugung des einen oder anderen Ringes stehen vielfach mit den Experimenten in guter Übereinstimmung. Dagegen vermag die Anwendung der Ingold'schen Hypothese keine befriedigende Erklärung zu geben, warum nur einzelne Carbonylverbindungen ein deutlich verschiedenes, konträres Verhalten gegen α - und β -Glykolen, andere — wie die aliphatischen Aldehyde — keine merklichen Unterschiede zeigen, man müßte denn die nicht zu begründende Zusatzhypothese einer größeren Beweglichkeit der Winkel in den letztgenannten Fällen machen.

Vielmehr möchten wir jedoch hier daran erinnern, daß A. Skrabal²¹ ausgedehnte Untersuchungen über die Beständigkeit von Körpern mit C-O-C-Bindungen jeder Art gegen verseifende Einflüsse anstellte und dabei erkannte, daß davon gerade die einfachen Acetale (und Ketale) einem überraschend durchsichtigen Gesetze folgen. Bezeichnet man mit K die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung des einfachsten Acetals, nämlich des Methylformals, so ist die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung des Acetals aus beliebigen anderen Kompetenten

$$K_1 = K_0 \cdot p \cdot q,$$

wobei p und q Zahlen sind, die für den betreffenden Alkohol (p) bzw. die Carbonylverbindung (q) charakteristisch sind und sich ein für allemal bestimmen lassen²². Die Zahlen p und q charakterisieren also den einer Acetalkomponente eigenen Anteil an der Unbeständigkeit ihrer Acetale und, wenn wir den unseres Erachtens nicht unbegründeten Schluß ziehen, daß bei katalytischer Darstellung von Acetalen aus ihren Komponenten Leichtigkeit und Vollständigkeit der Bildung annähernd umgekehrt proportional sein werden der Verseifungsgeschwindigkeit, so charakterisieren die Zahlen p und q in reziprokem Sinne auch die zu erwartende Bildungstendenz eines Acetals.

²¹ A. Skrabal und Mitarbeiter, Z. physikal. Chem. 99, S. 290; 111, S. 98; 119, 305; 122, 366.

²² Da die Zahlen für unsere weiteren Ausführungen von Bedeutung sind, möchten wir die von A. Skrabal (l. c.) nach den Untersuchungen des Grazer Laboratoriums angeführten Zahlen für p und q wiedergeben:

	p		q
Methylalkohol	1	Formaldehyd	1
Äthylalkohol	7·3	Acetaldehyd	6400
<i>n</i> -Propylalkohol	9·4	Propionaldehyd	10000
<i>i</i> -Propylalkohol.	47·2	<i>i</i> -Butyraldehyd.	4400
<i>n</i> -Butylalkohol	9·3	Aceton	10400000
<i>i</i> -Butylalkohol	13·0		
Methyläthylkarbinol.	65·9		
Pentaerythrit (erste Stufe)	0·00073		

Die Zahl p gibt an, wievielmals so rasch das Formal des betreffenden Alkohols verseift wird als das Methylformal, die Zahl q , wievielmals so rasch das Methylacetal der betreffenden Carbonylverbindung sich verseift als Methylformal. Aus den für Alkohol und Carbonylverbindungen einmal ermittelten Zahlen lassen sich alle Kombinationen errechnen.

Wenn auch die Zahlenwerte von Sk r a b a l zunächst überwiegend für offene Acetale ermittelt und überprüft wurden, so dürfen wir doch erwarten, daß ihnen eine gleiche Bedeutung für cyclische Acetale zukommt. Während aber die offenen Acetale in ihrer Beständigkeit durch sie allein schon völlig charakterisiert sind, haben wir bei der Bildung cyclischer Acetale noch den Einfluß der Spannung des zu bildenden Ringes als zweite Hauptkomponente zu gewärtigen.

Welcher der beiden Einflüsse der größere sein würde, war nicht vorauszusehen. Auf Grund unserer Versuche glauben wir jedoch, auch das Intensitätsverhältnis der beiden Einflüsse annähernd interpretieren zu dürfen.

Danach käme in erster Linie das aus den Sk r a b a l'schen Faktoren p und q gebildete Produkt, dessen reziproken Wert wir etwa als die „Bildungstendenz“ des betreffenden Acetals ohne Berücksichtigung der auftretenden Ringspannung bezeichnen möchten, in Frage.

Aus den in Fußnote 22 angeführten p -Werten zeigt sich, daß dieselben bei den bisher untersuchten einwertigen Alkoholen keine allzu großen Unterschiede aufweisen. Es ist ferner eine von präparativen Arbeiten her bekannte Tatsache, daß steigende Wertigkeit des Alkohols die Neigung zur Acetalbildung steigert, u. zw. mehr, als der Zahl der Hydroxylgruppen entspricht, die sich demnach sozusagen gegenseitig verstärken²³; dies beweist auch wieder die von Sk r a b a l um 4–5 Zehnerpotenzen kleiner gefundene Zahl p für den Pentaerythrit. Dagegen konnten wir bereits früher darauf hinweisen, daß wir zwischen den verschiedenen zweiwertigen Alkoholen — abgesehen von den Wirkungen der Distanz der Hydroxylgruppen — wieder keine erheblichen Unterschiede in der Acetalisierbarkeit feststellten, so daß also die Wahl des Alkohols bei gleicher Wertigkeit auf die Größe des Produktes $p \cdot q$ den minder großen Einfluß auszuüben scheint.

Für die Carbonylverbindungen jedoch stellte Sk r a b a l viel größere Unterschiede in den q -Werten, nämlich solche von 7 Zehnerpotenzen (vgl. Anm. 22) fest. Die beständigsten Acetale liefert der Formaldehyd, viel größer sind schon die q -Werte der anderen aliphatischen Aldehyde, doch untereinander nicht besonders verschieden. Bei den cyclischen Acetalen dieser Aldehyde machte sich, wie wir in der vorausgehenden Arbeit zeigen konnten, kein merklicher Unterschied in der Ausbeute an α - und an β -Glykolacetalen bemerkbar; wir dürfen also annehmen, daß die Einflüsse der verschiedenen Ringspannungen zwischen Fünf- und Sechsering der „Bildungstendenz“ dieser Acetale gegenüber noch nicht entscheidend in Erscheinung treten.

Der von Sk r a b a l gefundene q -Wert für Aceton ist jedoch abermals um 3 Zehnerpotenzen größer. Auch ist z. B. bekannt, daß sich Ketone nach den üblichen katalytischen Methoden mit

²³ Compt. rend. 131, S. 745–747; C. 1901 I, S. 1146; Ber. D. ch. G. 27, S. 1524–1537; a. a. O.

einfachen Alkoholen nicht mehr acetalisieren lassen, sondern die Acetale nur über die Orthoameisensäureester zugänglich sind. Ebenso sind die Benzale einfacher Alkohole viel schwerer erhältlich als die Acetale mit aliphatischen Aldehyden, woraus wir vorläufig schließen dürfen, daß sich auch für den Benzaldehyd ein wenn auch nicht ganz, so doch ähnlich großer Wert für q ergeben wird. Und nun sehen wir, daß die Bildung von Acetalen mit solchen Carbonylverbindungen, die bereits ihrer Konstante q nach Acetale von minder großer Beständigkeit erwarten lassen, auch schon dadurch wesentlich beeinflußt wird, ob der aus der Hypothese von Ingold und Thorpe sich ergebende Winkel für die Entstehung des Acetalringes günstig oder ungünstig ist. Bei Aceton und solchen Carbonylverbindungen, für die wir — mangels der bis jetzt noch ausständigen Bestimmung — q -Werte von der annähernden Größenordnung wie beim Aceton erwarten dürfen, treten die Folgerungen aus der Ingoldschen Hypothese als scheinbar ungefähr gleich großer Einfluß hervor; es sind jene (Ketone und aromatische Aldehyde), bei denen wir deutliche Unterschiede in den Ausbeuten je nach der Distanz der Hydroxylgruppen des Glykols beobachteten. Aus der Kombination der hier annähernd gleichen Einflüsse („Bildungstendenz“ und Überwindung der Ringspannung) ergeben sich dann bei dieser Kategorie von Acetalen die im Experiment gefundenen Abweichungen der Ausbeutezahlen zwischen α - und β -Glykolen.

Die weiteren Folgerungen, Bevorzugung des Fünfringes durch Ketone, des Sechsringes durch Aldehyde, erklären sich durch einen Blick auf die oben angeführten Winkelgrößen von Ingold und Thorpe in schöner Übereinstimmung mit unserer Tabelle II.

Vor einer Deutung der von uns beobachteten Erschwerung der Acetalbildung bei Anwesenheit von Methylgruppen im Molekül der Carbonylverbindung möchten wir die Ergebnisse weiterer im Gange befindlicher Versuche abwarten.

Zum Schlusse unterziehen wir die aus der Literatur bekannten Daten über die ringförmigen Acetale des Glycerins und die Ergebnisse der eigenen mit Glycerin durchgeführten Versuchsreihe, die in der nachstehenden Tabelle III übersichtlich geordnet erscheinen, einer kurzen Erörterung.

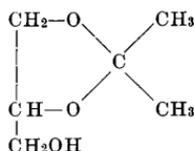
Tabelle III.

Durchschnitts- Werte	Dipro- pylketon	Methyl- äthyl- keton	Aceton	Benz- aldehyd	Anis- aldehyd	Tolyl- aldehyd
Glycerin	10 %	60 %	75·5 %	51 %	13 %	5·6 %

Dem zuerst von E. Fischer²⁴ dargestellten Acetonglycerin

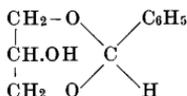
²⁴ Ber. D. ch. G. 24, S. 1536.

wurde teils nach Analogieschluß aus der Nichtentstehung der entsprechenden Verbindung des Trimethylenglykols, während Äthylenglykol glatt mit Aceton reagierte²⁵, teils auch nach Versuchen direkten Konstitutionsbeweises²⁶ ziemlich allgemein die Struktur



zuerkannt, wenn es auch an gegenteiligen Behauptungen bis auf neuere Zeit nicht mangelt²⁷.

Bezüglich des Benzalglyzerins war man der Ansicht, daß dasselbe ganz oder zum überwiegenden Teil der Formel



entspricht²⁸.

In jüngster Zeit unternahmen es H. S. Hill und Mitarbeiter²⁹, den Beweis zu führen, daß die cyclischen Glycerinacetale³⁰ aus Gemischen der beiden Isomeren



bestehen. Aus ihren experimentellen Befunden leiten die genannten Autoren ab, daß diese Gemische, insbesondere auch das Benzalglyzerin, aus mehr Fünfring- neben weniger Sechsring-Acetal bestehen. Sollte sich dieser Befund weiterhin bestätigen, so zeigt sich, daß ein Analogieschluß von der bevorzugten Ringgröße bei Glykolacetalen auf die Struktur der Cycloacetale mehrwertiger Alkohole nicht ohne weiteres erlaubt ist. Zu ähnlicher Vorsicht mahnen die Ergebnisse unserer Versuchsreihe mit Glycerin. Auch hier lassen sich die Ausbeuten in gleicher Reihe wie bei den untersuchten Glykolen anordnen, doch steigen hier die Ausbeuten der Ketonacetale im umgekehrten Sinne.

²⁵ Fischer und Pfähler, Ber. D. ch. G. 53, 1611; a. a. O.

²⁶ Z. physiol. Chem. 137, S. 27.

²⁷ Irvine, Macdonald, Soutar, C. 1915 I, 1259.

²⁸ Wir unternahmen auch Versuche, die Konstitutionsfrage des Aceton- bzw. Benzalglyzerins durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung zu fördern. Es erwies sich jedoch bald, daß die genannten Acetale in der wässrigen Lösung so rasch hydrolysieren, daß man nur die Oxydationsprodukte der Spaltstücke erhält.

²⁹ H. S. Hill, M. S. Whelen, H. Hibbert, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, S. 2235; H. S. Hill, A. C. Hill, H. Hibbert, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, S. 2242.

³⁰ Untersucht wurden Benzalglyzerin und Acetalglyzerin.

Diese zunächst vielleicht überraschende Tatsache wird erklärlicher, wenn man bedenkt, daß man wahrscheinlich die Summe zweier Ausbeutezahlen (von α - und β -Ring) beobachtet; aber auch die Einzelausbeuten können andern Regeln unterworfen sein, da man sich die $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe als neuen, sicher nicht indifferenten Substituenten in das Glykolmolekül eingeführt denken kann.

Während wir also für die Bildung cyclischer Glykolacetale bereits gewisse Regelmäßigkeiten klarlegen konnten, müssen wir uns bezüglich der mehrwertigen Alkohole derzeit auf die Feststellung beschränken, daß diese Regelmäßigkeiten durch Analogieschlüsse nicht ohneweiters auf sie übertragbar sind und es nur durch systematische Untersuchung derselben gelingen kann, auch in diesen Fällen Gesetzmäßigkeiten zu erkennen.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden alle nach einer oder mehreren der folgenden vier Methoden durchgeführt. Um Wiederholungen zu vermeiden, geben wir zunächst eine Schilderung der vier verschiedenen Arbeitsvorgänge, so daß bei den einzelnen Versuchen der Hinweis auf die angewandte Methode und die Anführung der speziellen Daten genügt.

Methode I. In ein Gemisch molarer Mengen von Glykol (Glyzerin) und Aldehyd wird unter Eiskühlung gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis (nach längstens 1 Stunde) sich ein gefärbtes, aber klares Reaktionsgemisch ergibt. Dann läßt man es 3—4 Stunden unter Eiskühlung stehen und raucht schließlich unter fortgesetztem Kühlen und Durchsaugen eines Kohlensäurestromes die überschüssige Salzsäure im Vakuum ab. Es bilden sich zwei Schichten; beide zusammen werden im eisgekühlten Scheidetrichter mit Äther aufgenommen und der ätherunlösliche Teil (Glykol + gebildetes Wasser) abgelassen. Die Ätherlösung, die kaum mehr sauer reagiert, wird mit festem Kaliumkarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert, der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

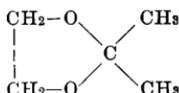
Methode II. 1 Mol Glykol (Glyzerin) wird in einer Stöpselflasche mit etwa 8 Mol Keton, das 1 Gewichtsprozent Chlorwasserstoff gelöst enthält, vermischt und nach Zugabe von 40—80 g frisch geglühtem Natriumsulfat (genaue Mengenangaben bei den einzelnen Versuchen!) durch 12 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dann wird mit Bleikarbonat neutralisiert und filtriert. Man destilliert den Ketonüberschuß auf dem Wasserbade ab und fraktioniert den Rückstand, eventuell unter Zusatz von etwas Silberkarbonat, im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck.

Methode III. In etwa 8 Mol Keton werden unter Umrühren 2—8 g konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise eingetragen, so daß das Keton höchstens unmerklich gelb gefärbt wird. Nach Zugabe von 1 Mol Glykol und 30—60 g frisch geglühtem Natriumsulfat wird 1—1½ Tage bei Zimmertemperatur geschüt-

telt, dann mit festem Kalziumoxyd neutralisiert und abgesaugt. Das überschüssige Keton wird, eventuell unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes, abdestilliert und der Rückstand im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck fraktioniert.

Methode IV^{30a}. Molare Mengen von Glykol und Aldehyd oder Keton werden in einem weithalsigen Kolben mit einigen Tropfen 40%iger Schwefelsäure versetzt. Durch die zentrale Bohrung des Stopfens führt ein Glasrührer mit Quecksilberschluß, durch eine exzentrische ein Rückflußkühler. Unter langsamem Rühren erhitzt man den Kolben durch 10 Stunden im kochenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt in einem Scheidetrichter mit Äther durchgeschüttelt; nach Ablassen der unteren, unverbrauchtes Glykol, Schwefelsäure und Wasser enthaltenden Schicht wird die obere durch Zugabe von festem Kaliumkarbonat neutralisiert und getrocknet. Man filtriert schließlich von den Salzen, destilliert den Äther ab und fraktioniert den Rückstand.

1. Aceton - Äthylenglykol.



a) nach Methode II.

34 g frisch destilliertes Äthylenglykol, 300 cm³ Aceton (1% HCl), 40 g Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Acetonüberschusses wurde unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Das Thermometer stieg rasch auf 90°; das Acetal ging bei der ersten Destillation zwischen 91 und 92° über. Nochmalige Destillation ergab den genauen Siedepunkt von 91·5—92° (760 mm). Ausbeute 4·25 g, das sind 7·6% der Theorie.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

1·1958 g Substanz, gelöst in 25 cm³ = 21·67 g Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·440°.

Gef.: *M* 105.

Ber. für C₅H₁₀O₂: *M* 102.

b) nach Methode IV.

18·6 g Äthylenglykol und 23·8 g Aceton. Nach Abdestillieren des Äthers wurde unter gewöhnlichem Druck fraktioniert; das Acetal ging nach einem Vorlauf von Aceton vollkommen konstant bei 92° über; im Kolben verblieb kein Rückstand. Ausbeute 2·45 g, das sind 8% der Theorie.

^{30a} Hibbert und Timm, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, S. 1283.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.2086 g Substanz, gelöst in $25 \text{ cm}^3 = 21.67 \text{ g}$ Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.490° .

Gef.: M 100.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$: M 102.

2. Aceton und Trimethylenglykol.

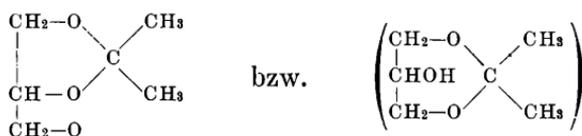
a) nach Methode II.

8.2 g Trimethylenglykol, 60 cm^3 Aceton (1% HCl), 8 g Natriumsulfat. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck ging zuerst Aceton über. Von 70° an stieg das Thermometer ohne anzuhalten bis 212° , bei 218° destillierte eine viskose Flüssigkeit über, die bei Wiederholung der Destillation einen Siedepunkt von 214° zeigte und sich dadurch als Trimethylenglykol erwies. Es wurde überhaupt kein Acetal erhalten. Ein gleichzeitig durchgeführter Parallelversuch verlief analog.

b) nach Methode IV.

24 g Aceton, 23 g Trimethylenglykol, beide frisch destilliert. Das Gemisch wurde nach Zusatz von 2 Tropfen 40%iger Schwefelsäure in der früher geschilderten Weise 30 Stunden lang bei 100° gerührt. Die Ätherlösung enthielt bloß Aceton; daß kein Acetal entstanden war, wurde auch dadurch bestätigt, daß aus der wässerigen Schichte nach dem Neutralisieren und Trocknen mit Pottasche 21.1 g Trimethylenglykol zurückgewonnen werden konnten. Es wurde also auch nach dieser Methode kein Acetal erhalten.

3. Aceton - Glycerin.



a) nach Methode II.

50 g entwässertes Glycerin, 300 cm^3 Aceton (1% HCl), 40 g Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des überschüssigen Acetons am Wasserbade wurde unter Zusatz von etwas Silberkarbonat bei 11 mm Druck fraktioniert. Das Thermometer stieg in einem Zuge bis zum Siedepunkt des Acetals ($K_{p_{11}} = 82.5^\circ$), das zur Gänze bei dieser Temperatur übergang. Dann stieg die Temperatur rasch bis zum Siedepunkt des Glycerins ($K_{p_{11}} = 170^\circ$). Ausbeute 55.2 g, 77% der Theorie.

b) nach Methode III.

100 g Glycerin, 600 g Aceton, 2 g konzentrierte Schwefelsäure, 40 g Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des überschüssigen Acetons ging unter 11 mm Druck das Acetonglycerin bei 82° über. Ausbeute 106.2 g, das sind 74% der Theorie.

Gef.: C 61.50, C 61.59, H 10.77, H 10.74%.

Ber. für $C_6H_{12}O_2$: C 62.02, H 10.42%.

5. Methyläthylketon und Trimethylenglykol.

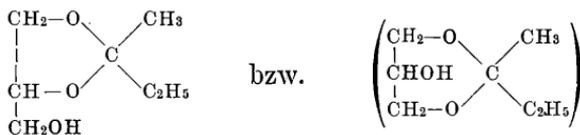
a) nach Methode II.

11.3 g frisch destilliertes Trimethylenglykol, 100 cm^3 Methyläthylketon (1% HCl), 10 g Natriumsulfat wurden 20 Stunden geschüttelt. Bei der Destillation im Vakuum stieg die Temperatur sofort bis 117°, wo unter 11 mm Druck 10.9 g einer viskosen Flüssigkeit übergingen, die sich bei nochmaliger Destillation unter Atmosphärendruck durch den exakten Siedepunkt von 214° als Trimethylenglykol erwies. Da sie sich außerdem in Äther unlöslich zeigte, konnte von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden. Es wurde somit kein Acetal erhalten.

b) nach Methode IV.

38 g Trimethylglykol, 38 g Methyläthylketon, 0.25 g 40%iger Schwefelsäure wurden 2½ Tage lang unter Rühren auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Äther zugesetzt und das unveränderte, ätherunlösliche Trimethylenglykol abgelassen. Es waren dies nach dem Rektifizieren 36 g. Die Ätherlösung enthielt nur Methyläthylketon, denn die Destillation war bei 77° beendet und es verblieb nichts mehr im Kolben. Es wurde also auch nach dieser Methode kein Acetal erhalten.

6. Methyläthylketon - Glycerin.



Nach Methode II.

25 g entwässertes und frisch destilliertes Glycerin, 150 cm^3 Methyläthylketon (1% HCl), 10 g Natriumsulfat. Der nach Abdestillieren des überschüssigen Methyläthylketons verbliebene Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Das Acetal ging unter 11 mm Druck vollkommen konstant bei 89° über. Dann stieg das Thermometer plötzlich bis über 150° an, worauf die Destillation abgebrochen wurde. Das Acetal stellt eine farblose Flüssigkeit, fast ebenso beweglich wie Wasser, von schwachem Geruch dar. Ausbeute 23.8 g, das sind 60% der Theorie.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.2986 g Substanz, gelöst in 25 cm^3 = 21.67 g Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.440°.

0.4122 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.625°.

Gef.: M 160, M 155.

Ber. für $C_7H_{14}O_3$: M 146.

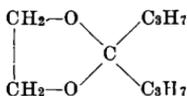
Elementaranalyse:

0.1134 g Substanz gaben 0.2371 g CO₂ bzw. 0.0973 g H₂O.

Gef.: C 57.02, H 9.60%.

Ber. für C₇H₁₄O₃: C 57.50, H 9.66%.

7. Dipropylketon-Äthylenglykol.



Nach Methode III.

20 g Äthylenglykol, 200 g Dipropylketon³¹, 1 g Schwefelsäure 40%, 10 g Natriumsulfat. Nach der Neutralisation mit Kalziumoxyd und Abfiltrieren der Salze wurde der Überschuß an Keton durch Destillation mittels eines hohen Fraktionieraufsatzes bis 150° entfernt. Der Rückstand wurde aus einem kleinen Kolben der fraktionierten Destillation unterworfen; das Acetal ging bei dieser ersten Destillation zur Hauptsache zwischen 160 und 165° (Atmosphärendruck) über. Bei erneuter Destillation ergaben sich drei Fraktionen:

160—165°	11.7 g	Molekulargewicht $M = 149.1$
165—170°	5.7 g	$M = 158$
170—175°	7.9 g	$M = 156.3$

Da nach den Molekulargewichtsbestimmungen alle Fraktionen im wesentlichen aus Acetal bestanden, wurde die Fraktionierung fortgesetzt und nach sieben Destillationen ergaben sich folgende Fraktionen:

160—165°	1.1 g
165—170°	0.3 g
170—175°	19.6 g

Ausbeute an Fraktion 170—175°, betrug demnach 38%.

Die weitere Destillation dieser Fraktion zeigte, daß der Siedepunkt des ganz reinen Acetals bei 172.5—174° (760 mm) liegt; Ausbeute an Acetal von diesem Siedepunkt 14.5 g, entsprechend 28.4% der Theorie. Rückgewonnen wurden 5.1 g Glykol.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.3758 g Substanz, gelöst in 25 cm³ = 21.67 g Benzol, erniedrigten den Gefrierpunkt um 0.565°.

Gef.: $M = 156.5$.

Ber. für C₉H₁₈O₂: $M = 158$.

³¹ Das verwendete Dipropylketon konnten wir mit guter Ausbeute (88%) nach der Methode von Senderens (C. r. 149, 996) durch Überleiten von Buttersäure über einen auf ungefähr 430° erhitzten Thoriumoxydkatalysator erhalten. Hingegen mißlingen unsere Versuche, auf demselben Wege die Ketone aus Palmitin- und Stearinsäure zu beschaffen.

Elementaranalysen:

0.2981 g Substanz gaben 0.7433 g CO₂ bzw. 0.3117 g H₂O.

0.2443 g „ „ 0.6103 g CO₂ bzw. 0.2533 g H₂O.

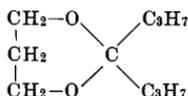
Gef.: C 68.01, 68.13, H 11.7, 11.6%.

Ber. für C₉H₁₈O₂: C 68.31, H 11.47%.

Eine zweimalige Wiederholung des Versuches mit 30 g Äthylenglykol und 300 g Dipropylketon lieferte als Ausbeuten:

Fraktion 170 — 175°	38.2 g bzw.	50 % der Theorie
davon 172.5 — 173°	22.9 g	30 %

8. Dipropylketon-Trimethylenglykol.



a) nach Methode III.

13.3 g Glykol, 150 g Dipropylketon, 1.5 g Schwefelsäure (40%), 10 g Natriumsulfat. Wiedergewonnen 10.1 g Trimethylenglykol; trotz eineinhalb tägiger Einwirkung konnte die Bildung eines Acetals nicht nachgewiesen werden.

b) nach Methode IV.

22.8 g Dipropylketon, 15.2 g Trimethylenglykol, 3 Tropfen Schwefelsäure (40%). Reaktionsdauer zwei Tage. Nach Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum zunächst die Hauptmenge des überschüssigen Ketons bis 50° abdestilliert. Der von 50—80° übergelassene Anteil wurde unter Atmosphärendruck nochmals destilliert. Zwischen 144 und 150° ging noch Dipropylketon über, dann stieg das Thermometer rasch bis auf 185°; von 185—187.5° ging das gesamte Acetal über. Bei nochmaliger Destillation zeigte es einen Siedepunkt von 187°. Ausbeute 0.4 g, das sind 1.2% der Theorie.

c) nach Methode IV.

Der vorhergehende Versuch wurde in größerem Maßstabe wiederholt; angewandt: 57 g Dipropylketon, 38 g Trimethylenglykol, 0.25 g Schwefelsäure (40%); Ausbeute: 2.3 g, das sind 2.7% der Theorie.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.1264 g Substanz, gelöst in 25 cm³ = 21.67 g Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.180°.

0.9804 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.400°.

1.1068 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.595°.

Gef.: *M* 165, *M* 165, *M* 163.

Ber. für C₁₀H₂₀O₂: *M* 172.

Elementaranalyse:

0.3117 g Substanz ergaben 0.7987 g CO₂ bzw. 0.3260 g H₂O.

Gef.: C 69.88, H 11.71%.

Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$: C 69.69, H 11.71%.

9. Dipropylketon-Glyzerin.



a) nach Methode II.

25 g Glyzerin, 200 g Dipropylketon (1% HCl), 10 g Natriumsulfat. Die Flüssigkeit ließ sich durch Bleikarbonat in der gewohnten Weise nicht völlig neutralisieren. Es wurde versucht, die Aufarbeitung trotzdem zu beenden, doch zersetzte sich das Acetal unter dem Einfluß der Säure beim Destillieren.

Im Anschluß an diesen Versuch wurden nun mehrere vergleichliche Versuche zur Neutralisation der in Dipropylketon gelösten Salzsäure angestellt. Nach ungefähr halbstündigem Schütteln mit festem Kaliumkarbonat war beim Dipropylketon im Gegensatz zu Aceton und Methyläthylketon nur eine geringe Abnahme der Azidität festzustellen. Beim Schütteln mit konzentrierter Pottaschelösung erzielten wir nach einigen Minuten völlige Neutralisation, doch kam dieser Weg für unsere Versuche nicht in Frage, da wir uns beim Acetonglyzerin überzeugt hatten, daß durch das zugesetzte Wasser die Ausbeute merklich herabgesetzt werden kann (vgl. Seite 264, Versuch 3 c). Als praktisch undurchführbar erwies sich ferner eine Entfernung des Chlorwasserstoffes durch Evakuieren und gleichzeitiges Durchleiten von Kohlendioxyd, sowie — wie bereits im theoretischen Teile der Arbeit erwähnt — eine Neutralisation durch Ammoniakgas. Dies veranlaßte uns, auf die unter (III) angegebene Methode der Anwendung von Schwefelsäure als Katalysator überzugehen.

b) nach Methode III.

1 g konzentrierter Schwefelsäure wurde unter sorgfältigem Umrühren tropfenweise in 260 g Dipropylketon eingetragen, so daß das Keton sich nur kaum merklich gelb färbte; dazu dann 25 g entwässertes Glyzerin und 10 g Natriumsulfat. Der Überschuß an Dipropylketon wurde unter Anwendung eines hohen Fraktionieraufsatzes entfernt, der Rückstand aus einem kleinen Kolben unter Atmosphärendruck destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge des Acetals sehr konstant bei 160° über. Dann stieg das Thermometer ohne Zwischenfraktion sofort bis zum Siedepunkt des Glyzerins, wo die Destillation unterbrochen wurde. Der Versuch wurde zweimal durchgeführt und lieferte übereinstimmend eine Ausbeute von 5.11 g, das sind 10% der Theorie. Wasserklare Flüssigkeit von starkem, esterartigem Fruchtgeruch.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.0901 *g* Substanz, gelöst in 25 *cm*³ = 21.67 *g* Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.115°.

0.2112 *g* Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.260°.

Gef.: *M* 184, *M* 191.

Ber. für C₁₀H₂₀O₃: *M* 188.

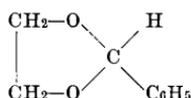
Elementaranalyse:

0.1999 *g* Substanz gaben 0.4654 *g* CO₂ bzw. 0.1993 *g* H₂O.

Gef.: C 63.50, H 11.16%.

Ber. für C₁₀H₂₀O₃: C 63.76, H 10.71%.

10. Benzaldehyd-Äthylenglykol.



Nach Methode IV.

12.4 *g* Äthylenglykol, 21.2 *g* frisch im Kohlensäurestrom destillierter Benzaldehyd, 1 Tropfen 40%iger Schwefelsäure. Der Ätherrückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Bis 65° ging nur Benzaldehyd über; dann stieg die Temperatur rasch auf 85°, worauf bis 103° die Acetalfraktion überdestillierte. Unter Atmosphärendruck nochmals destilliert, lieferte dieser Anteil das reine Acetal, Siedepunkt 223—225°; Ausbeute 8.4 *g*, das sind 28% der Theorie.

Zwei Wiederholungen des Versuchs mit je 18.6 *g* Glykol und 31.8 *g* Benzaldehyd lieferten die Ausbeuteziffern 30 bzw. 26.2%. Beide Male wurden je 12 *g* Glykol zurückgewonnen.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

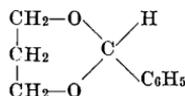
0.2095 *g* Substanz, gelöst in 25 *cm*³ = 21.67 *g* Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.33°.

0.3277 *g* Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.50°.

Gef.: *M* 149, *M* 154.

Ber. für C₉H₁₀O₂: *M* 150.

11. Benzaldehyd-Trimethylenglykol.



a) nach Methode I.

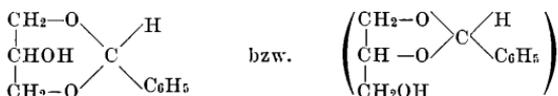
7.6 *g* Trimethylenglykol, 12 *g* Benzaldehyd. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das Acetal im Vakuum destilliert; es zeigte sich zunächst etwas Wasser, dann ging bis 80° Benzaldehyd über.

Das Thermometer stieg hierauf rasch und zwischen 123 und 125° destillierte das Acetal als ölige Flüssigkeit, die in Spinne und Vorlage erstarrte; kein Nachlauf. Schmelzpunkt des Acetals 41 bis 41·5°; Ausbeute 32% der Theorie.

b) nach Methode IV.

7·6 g Trimethylenglykol, 10·6 g Benzaldehyd, 1 Tropfen Schwefelsäure (40%). Der Ätherrückstand wurde im Vakuum destilliert. Zwischen 58 und 62° fand sich noch Benzaldehyd; zwischen 124 und 125° ging das Acetal über, das in der Vorlage zu einer weißen Kristallmasse erstarrte; kein Nachlauf. Ausbeute 6·31 g, das sind 38·5% der Theorie.

12. Benzaldehyd-Glyzerin.



a) nach Methode I.

10 g wasserfreies Glyzerin, 16 g Benzaldehyd. Nachdem das Reaktionsprodukt einige Stunden bei 0° gestanden war, wurde nun — abweichend von E. Fischer³² — zuerst im Vakuum Kohlendioxyd durchgesaugt und so der größere Teil der Salzsäure entfernt, der Rest mit Kaliumkarbonat neutralisiert und gleichzeitig das Ganze getrocknet. Dann wurde von den Salzen abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Bei der Destillation im Vakuum ging das Acetal unter 11 mm Druck bei 157° konstant über. Er erstarrte im Kühler zu einer weißen Masse, schmolz aber in der Vorlage bei Zimmertemperatur wieder zu einer klaren, öligen Flüssigkeit, die beim Abkühlen unter 15° abermals erstarrte. Schmelzpunkt zwischen 10 und 15°. Ausbeute 9·8 g, das sind 50% der Theorie; bei einem zweiten Versuch mit derselben Menge 10·2 g oder 52% der Theorie.

Elementaranalysen:

0·2462 g Substanz gaben 0·6039 g CO₂ bzw. 0·1495 g H₂O.

0·2139 g „ „ 0·5244 g CO₂ bzw. 0·1281 g H₂O.

Gef.: C 66·89, 66·86%; H 6·80, 6·70%.

Ber. für C₁₀H₁₂O₃: C 66·63%; H 6·72%.

Das Acetal konnte also nach vorstehender Methode in genügender Reinheit und guter Ausbeute erhalten werden, ohne daß sich die von E. Fischer geschilderten Schwierigkeiten bemerkbar machten.

b) nach Methode IV.

27·6 g Glyzerin, 31·8 g Benzaldehyd, 2 Tropfen Schwefelsäure (40%). Nach Abdestillieren des Äthers ging im Vakuum zwischen

³² Ber. D. ch. G. 27, S. 1536.

60 und 65° Benzaldehyd über; das Thermometer stieg dann rasch zum Siedepunkt des Benzalglyzerins (157°, 11 mm), das konstant bei dieser Temperatur übergang. Kein Nachlauf. Im Kühlrohr ohne Wasserkühlung erschien das Acetal als dickes Öl, das in der eisgekühlten Vorlage zu einer feinkristallinen Masse erstarrte, die bei Zimmertemperatur wieder schmolz. Ausbeute 28.1 g, das sind 52% der Theorie.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.1857 g Substanz, gelöst in 25 cm³ = 21.67 g Benzol, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.240°.

Gef.: *M* 182.

Ber. für C₁₀H₁₂O₃: *M* 180.

13. Tolylaldehyd und Äthylenglykol.

Nach Methode IV.

12 g meta-Tolylaldehyd, 6.2 g Äthylenglykol, 2 Tropfen Schwefelsäure (40%). Das Gemisch wurde durch zwei Tage bei 100° gerührt. Nach Zusatz von Äther zum Reaktionsgemisch wurde das ätherunlösliche Glykol abgetrennt. Bei der Vakuumdestillation des Ätherrückstandes ging die ganze Substanzmenge zwischen 90 und 94° über (Kp₁₁ des *m*-Tolylaldehyds 93°), bei darauffolgender Destillation unter gewöhnlichem Druck zwischen 198 und 199° (Kp. des Aldehyds 199°). Obwohl die Identität kaum zu bezweifeln war, wurde noch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann durchgeführt. Sie ergab:

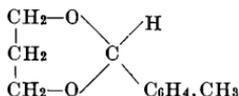
Gef.: *M* 124.1.

Ber. für Tolylaldehyd C₈H₈O: *M* 120.

Eine Wiederholung des Versuches ergab bei der Destillation genau die gleichen Beobachtungen, weshalb auf eine Molekulargewichtsbestimmung verzichtet wurde.

Es konnte also kein Acetal isoliert werden.

14. Tolylaldehyd-Trimethylenglykol.



Nach Methode IV.

12 g *m*-Tolylaldehyd, 7.6 g Trimethylenglykol, 1 Tropfen Schwefelsäure (40%). Bei Vakuumdestillation (12 mm) ging nach einem aus unverändertem Aldehyd bestehenden Vorlauf (93—100°) das Acetal bei 140° vollkommen konstant über und erstarrte im Kühler. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Acetal wieder flüssig, konnte aber durch Abkühlen in Eis und Reiben mit einem Glasstabe wieder zur Kristallisation gebracht werden. Ausbeute 4.4 g, das sind 24.7% der Theorie.

Der Versuch wurde mit den gleichen Mengen wiederholt und es ergab sich bei sonst analogem Verlauf eine Ausbeute von 4.1 g, das sind 23% der Theorie.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.1023 g Substanz, gelöst in 25 cm³ = 21.67 g Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.140°.

0.1548 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.210°.

Gef.: *M* 172, 174.

Ber. für C₁₁H₁₄O₂: *M* 178.

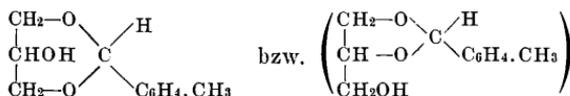
Elementaranalyse:

0.1825 g Substanz ergaben 0.4946 g CO₂ bzw. 0.1298 g H₂O.

Gef.: C 73.91, H 7.96%.

Ber. für C₁₁H₁₄O₂: C 74.12, H 7.92%.

15. Tolylaldehyd-Glyzerin.



Nach Methode IV.

18 g *m*-Tolylaldehyd, 9.3 g Glyzerin, 1 Tropfen Schwefelsäure (40%). Nach dem Trennen vom unveränderten Glyzerin (8.0 g) wurde die Ätherlösung über Pottasche stehen gelassen, der Äther entfernt und der Rückstand bei 11 mm Druck fraktioniert. Nach dem Abdestillieren des restlichen unveränderten Aldehyds bis 90° ging das Acetal bei 158° so konstant über, daß auf eine nochmalige Fraktionierung verzichtet werden konnte. Ausbeute 1.2 g, das sind 6.1% der Theorie.

Der Versuch wurde mit 24 g Tolylaldehyd und 18.4 g Glyzerin in derselben Weise wiederholt. Ausbeute 1.99 g, das sind 5.1% der Theorie. Trotz mehrfacher Bemühungen konnte dieses Acetal nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.0691 g Substanz, gelöst in 25 cm³ = 21.67 g Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.085°.

0.1344 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.160°.

Gef.: *M* 191.3, *M* 197.7.

Ber. für C₁₁H₁₄O₃: *M* 194.

Elementaranalyse:

0.1121 g Substanz ergaben 0.2775 g CO₂ bzw. 0.0741 g H₂O.

Gef.: C 67.51, H 7.40%.

Ber. für C₁₁H₁₄O₃: C 68.01, H 7.27%.

16. Anisaldehyd und Äthylenglykol.

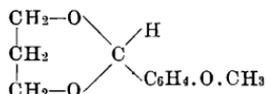
Nach Methode IV.

12·4 g Äthylenglykol, 27·2 g Anisaldehyd, 2 Tropfen Schwefelsäure (40%). Bei der Destillation im Vakuum wurde wohl eine kleine Substanzmenge aufgefangen, die halbwegs konstant bei 118° übergang und somit weder dem Siedepunkt des Glykols ($Kp_{11} = 93^\circ$) noch dem des Aldehyds ($Kp_{11} = 140^\circ$) entsprach, doch erwies das Resultat der Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann eindeutig, daß nicht das Acetal vorlag.

Gef.: M 143, M 136. Ber. für $C_8H_8O_2$ (Anisaldehyd): M 136.

Eine Wiederholung des ganzen Versuches unter Anwendung derselben Substanzmengen zeitigte nach zwei Tage lang andauerndem Erhitzen und Rühren die gleichen Ergebnisse.

17. Anisaldehyd-Trimethylenglykol.



Nach Methode IV.

7·6 g Trimethylenglykol, 13·6 g Anisaldehyd, 2 Tropfen Schwefelsäure (40%). Die ätherunlösliche Schicht des Reaktionsproduktes enthielt 4·4 g unverändertes Glykol. Die getrocknete Ätherlösung wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf bis 125°, der noch etwas unveränderten Aldehyd enthielt, ging das Acetal zwischen 164—165° (11 mm) als bewegliche Flüssigkeit über, die aber schon im Kühler erstarrte. Ausbeute 5·8 g, das sind 29·9% der Theorie, fettige Kristalltäfelchen mit angenehmem Blütenduft.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

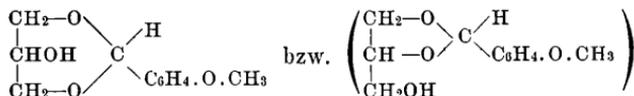
0·1008 g Substanz, gelöst in $25\text{ cm}^3 = 21·67\text{ g}$ Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von $0·120^\circ$.

0·9615 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von $1·150^\circ$.

Gef.: M 198, M 197.

Ber. für $C_{11}H_{14}O_3$: M 194.

18. Anisaldehyd-Glyzerin.



Nach Methode IV.

12 g Anisaldehyd, 9·2 g Glyzerin, 1 Tropfen Schwefelsäure (40%). Bei der Vakuumdestillation des Rückstandes aus der Äther-

lösung ging zwischen 117—125° (10 *mm*) unveränderter Aldehyd über. Dann stieg das Thermometer rasch bis 155°, wo neuerliche Destillation eintrat, die bei 165° beendet war. Letztere Fraktion ging bei nochmaliger Vakuumdestillation nach kleinem Vorlauf zwischen 163·5° und 165° — mit deutlichem Verweilen bei 164° — über. Das Acetal erstarrte zu weißen Kristalltäfelchen, die bei 20° schmelzen und angenehmen Geruch aufweisen. 7·5 *g* Glycerin wurden rückgewonnen. Ausbeute 2·73 *g*, das sind 13% der Theorie.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0·1309 *g* Substanz, gelöst in 25 *cm*³ = 21·67 *g* Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·140°.

0·8791 *g* Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·950°.

Gef.: *M* 220, *M* 218.

Ber. für C₁₁H₁₄O₄: *M* 210.

Elementaranalyse:

0·1023 *g* Substanz ergaben 0·2338 *g* CO₂ bzw. 0·0622 *g* H₂O.

Gef.: C 62·33, H 6·80%.

Ber. für C₁₁H₁₄O₄: C 62·83, H 6·72%.

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, Herrmann Karl

Artikel/Article: [Über cyclische Acetale. 251-274](#)