

Beiträge zur Darstellung von Azetalen

Von

FRANZ PAUER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Februar 1931)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. ANTON KAILAN begonnene Messungen über die Bildungsgeschwindigkeit von Azetalen wurden, noch bevor sie zu einem abschließenden Ergebnis geführt hatten, aus äußeren Gründen im Jahre 1924 abgebrochen. Nachstehend werden daher nur die Abänderungen mitgeteilt, die sich bei der Darstellung einiger Azetale nach CLAISEN¹ mit Hilfe der Formimidoäther und der letzteren aus Alkoholen und wasserfreier Blausäure nach PINNER² als zweckmäßig erwiesen haben.

I. Darstellung von wasserfreier Blausäure.

Die bei den Arbeiten verwendete wasserfreie Blausäure wurde zuerst nach der Methode von GATTERMANN³ dargestellt. Die geringe Ausbeute und die ständigen Schwierigkeiten, die sich dabei ergaben, nötigten jedoch zu Abänderungen. Da sich nach der angewandten Methode das Ausgangsmaterial leicht und ohne Schwierigkeiten nahezu theoretisch (95% bzw. 80 bis 85% bei KCN „purum“ bzw. „venale“) ausnützen und noch andere Vorteile erzielen lassen, wird sie nachstehend beschrieben:

Ein Rundkolben von etwa 4 cm Halsweite aus Jenaer oder böhmischen Hartglas von ungefähr 1½—2 l Inhalt wird mit 100 g Kaliumcyanid in erbsengroßen Stücken beschickt. In die vier Bohrungen des den Kolben verschließenden Gummistopfens werden eingesetzt: ein U-förmig gebogenes, mit Quecksilber gefülltes Glasrohr als Manometer, das ebenso wie ein auch als Steigrohr dienendes und daher erst etwa 40 cm oberhalb des Rundkolbenstopfens nach abwärts gebogenes Gasableitungsrohr von ungefähr 1 cm Durchmesser dicht unter dem Gummistopfen endet; weiters ein Tropftrichter mit ausgezogener Spitze, durch die man langsam 200 bis 300 g 1 : 1 verdünnte Schwefelsäure in den Kolben tropfen läßt; schließlich ein Glasrohr, in das ein Thermometer eingeschoben ist. Ersteres endet 3—4 cm über dem Boden des Kolbens mit einer — um Verstopfungen

¹ Ber. D. ch. G. 31, 1898, S. 1010.

² Ber. D. ch. G. 16, 1883, S. 354.

³ Liebigs Ann. 357, 1907, S. 313.

zu vermeiden — nicht allzu feinen Kapillare und wird von Kohlensäure durchströmt, da so die Blausäure schon bei etwa 70° rasch ausgetrieben wird.

Getrocknet wird diese in einer 50–60 cm langen, 4–5 cm weiten Röhre aus Jenaer Glas, die mit Chlorkalzium (gekörnt oder in erbsengroßen Stücken) beschickt ist. Zweckmäßig schiebt man in das Trockenrohr noch eine 10–15 cm lange Schicht von Phosphorpentoxyd. Zuletzt kommt Glaswolle. Das mit einfach durchbohrtem Gummistopfen verschlossene Rohr liegt, um Kondensation der Blausäure zu vermeiden, in einem Luftbade von ca. 50°.

Das so getrocknete Gas wird in einem Schlangenkühler und zwei durch eine Kältemischung gut gekühlten Vorlagen kondensiert. Der Schlangenkühler besteht aus einem gewundenen, in einer abgesprengten, mit Eis beschickten Flasche befindlichen Glasrohr von 2–3 cm Durchmesser. Als Vorlagen dienen mit gut eingeschliffenen Glasstopfen versehene Jenaer Erlenmayer-Kolben. Die zweite Vorlage ist über ein Chlorkalziumrohr mit einer verkehrt geschalteten leeren Waschflasche verbunden, letztere über einen mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Blasenähler mit einem Giftbrenner. Nichtkondensierte Blausäure wird darin sofort mit intensiv roter Flamme verbrannt.

Bei 100 g Kaliumzyanid — mehr auf einmal zur Reaktion zu bringen, ist nicht empfehlenswert — beträgt die Arbeitsdauer 2–3 Stunden. Statt Kaliumzyanid kann man übrigens auch Ferrozyankalium verwenden. Vor Beginn der Entwicklung ist stets zu prüfen, ob alles dicht schließt. Mit einiger Übung kann man leicht täglich 200–300 g Kaliumzyanid verarbeiten.

Man soll, wenn möglich, im Freien bei Temperaturen unter 20° und bei Regenwetter arbeiten.

Die wasserfreie Säure ist lange Zeit haltbar, wenn man ihr einige Stückchen gekörntes Chlorkalzium zusetzt und das Gefäß in einem Exsikkator über Chlorkalzium aufbewahrt. Sie bleibt wasserhell und klar, Braunfärbung oder Abscheidung von Flocken konnte selbst nach einem Jahre nicht beobachtet werden, ebenso wenig eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit.

II. Darstellung des Formimidoäthyläthers.

Einfacher und gefahrloser als nach PINNER⁴ läßt sich das salzsaure Salz des Formimidoäthers wie folgt darstellen:

Man versetzt die erforderliche Menge absoluten Alkohols⁵ mit dem

⁴ Ber. D. ch. G. 16, 1883, S. 354.

⁵ Er wurde durch mehrstündiges Kochen über Ätzkalk hergestellt. Vgl. A. KAILAN, Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 925, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 116, 1907, S. 829. Als relative Dichte des lufthaltigen Alkohols wurde $d_{40}^{25} = 0.78512 = 99.98\%$ Gewicht gefunden, wenn man für lufthaltigen Äthylalkohol nach Circular of the Bureau of Standards No. 19,

vier- bis fünffachen Volumen trockenen, alkoholfreien Äthers und leitet unter Eiskühlung über konzentrierter Schwefelsäure getrocknetes Salzsäuregas bis zur Erreichung der gewünschten Konzentration ein. Hierauf bringt man die Mischung in die Vorlage der oben beschriebenen Versuchsanordnung und entwickelt die Blausäure aus der unter der Annahme einer 90%igen Ausbeute berechneten Menge Kaliumcyanid. Ohne Äther würde, wie schon CLAISEN fand, die Reaktion unter Aufschäumen und beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich gehen, was wegen Explosionsgefahr vermieden werden muß.

Die Vorlage wird wiederholt leicht geschüttelt, wobei die zutropfende Blausäure sich sofort umsetzt. Das Reaktionsprodukt läßt man am besten über Nacht an einem kühlen Orte stehen. Ein Überschuß an Blausäure wird durch Absaugen mit einer Wasserstrahlpumpe entfernt, wobei man zwischen Druckflasche und Exsikkator ein Chlorkalziumrohr einschaltet.

Die Analysen eines nach obiger Methode hergestellten Produktes ergaben:

0.1400 g Substanz gaben 0.1598 g CO₂, 0.0920 g H₂O

0.1523 g „ „ 0.2053 g AgCl

0.1235 g „ „ 14.5 cm³ N (18.5°, 744.4 mm).

C₃H₈ONCl. Ber.: C 32.87, H 7.36, N 12.79, Cl 32.38%.

Gef.: C 31.13, H 7.35, N 13.35, Cl 33.35%.

PINNER fand C 30.76, H 7.26, Cl 33.75%.

Das Salz ist, wie schon A. PINNER angibt, leicht zersetzlich und demzufolge sehr schwer zu reinigen. Es finden sich immer geringe Mengen Ammoniumchlorid vor, die bei der Zersetzung entstehen und sich daher nicht völlig entfernen lassen. Die bei der Analyse erhaltenen Werte stimmen deshalb, wie auch PINNER fand, mit den berechneten nicht gut überein.

Die Gewinnung des freien Formimidoäthyläthers ist nach den Angaben im Schrifttum mit großen Verlusten verbunden. In besserer Ausbeute erhält man ihn wie folgt:

Man versetzt das Salz mit einer auf 0° abgekühlten 30- bis 33%igen Alkalikarbonatlösung — während PINNER konzentrierteste Kalilauge verwendete — und läßt etwa 10 Minuten in Eis stehen. Der freie Formimidoäther scheidet sich dabei als Öl ab. Sobald sich beim Schütteln an den Wandungen des Kolbens dichte Schlieren gebildet haben, ist diese Abscheidung vollständig. Man schüttelt dann zwei- bis dreimal mit Äther von

Washington 1913, $d_{40}^{250} = 0.78506$ annimmt. Der Brechungsexponent bei 15° war $n_D = 1.36038$, M. R. = 12.82 (ber. 12.96). KETTLER, Wied. Ann. 33, 1888, S. 508, findet für Äthylalkohol mit $d_{40}^{200} = 0.7899$ (entspr. 99.8% Gew.) für 19.8° $n_D = 1.36175$ oder red. auf 15° 1.36370; LANDOLDT und JAHN, Z. physikal. Chem. 10, 1892, S. 288, finden für Äthylalkohol mit $d_{40}^{17.50} = 0.8020$ (entspr. 96.5% Gew.) $n_D = 1.3619$ oder red. auf 15° 1.3629.

ungefähr 15 bis 20° aus, trocknet unter Eiskühlung über Kalziumchlorid oder entwässertem Natriumsulfat und gießt die ätherische Lösung ab. Nach dem Entfernen des Äthers auf dem Wasserbade bleibt ein braunes Öl zurück, das rektifiziert wird. Man erhält dann eine gelbliche, lange Zeit unzersetzt haltbare Flüssigkeit vom Siedepunkt 80–84° (PINNER gibt 80° an) von eigenartigem, die Schleimhaut reizendem Geruch. Arbeitet man mit Äther von weniger als 15–20° C, so läßt sich das Öl nur schwer ausschütteln. Es bleibt dann allzu lange in der wässerigen alkalischen Lösung und zersetzt sich.

0·1527 g Substanz gaben 0·2749 g CO₂, 0·1304 g H₂O

0·1732 g „ „ 29·2 cm³ N (18°, 748·5 mm).

C₃H₇ON. Ber.: C 49·28, H 9·68, N 19·17%.

Gef.: C 49·10, H 9·56, N 19·34%.

Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten deutet darauf hin, daß die obige Abweichung beim salzsauren Salz nur auf eine Verunreinigung des letzteren mit Ammoniumchlorid zurückzuführen ist. PINNER gibt für den nach seiner Vorschrift dargestellten Formimidoäther keine Analyse an.

Als Molarrefraktion (M. R.) findet man mit einem PULF-RICHSCHEM Refraktometer ($t = 16-16\cdot2^\circ$, $n_D = 1\cdot36829$, $d_{40}^{25^\circ} = 0\cdot80406$, $d_{40}^{16\cdot1^\circ} = 0\cdot81175$ *, M. R. = 20·27 (ber.: 20·37 †).

Mit Alkohol zerfällt, wie PINNER gezeigt hat, der salzsaure Formimidoäther schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorammon und Orthoameisensäureester (Kp. 144/46°). Letzterer wird daher leicht erhalten, wenn bei der Darstellung der Alkohol im Überschuß vorhanden ist.

0·1253 g Substanz gaben 0·2605 g CO₂, 0·1220 g H₂O.

C₇H₁₆O₃. Ber.: C 56·70, H 10·88%.

Gef.: C 56·70, H 10·89%.

PINNER fand C 55·66, H 11·12%.

* Dieser Wert wurde aus dem bei 25° gefundenen unter der Annahme berechnet, daß sich der Formimidoäther bei der Abkühlung von 25° auf 16·1° ebenso stark zusammenzieht wie Äthylalkohol von 93% Gew., für den nach Circular of the Bureau of Standards No. 19, S. 7 (Washington 1913) $d_{40}^{25^\circ} = 0\cdot80549$, $d_{40}^{16\cdot1^\circ} = 0\cdot81318$ beträgt. Mit der bei 25° ermittelten relativen Dichte berechnet sich M. R. = 20·46.

† Nach EISENLOHR.

III. Darstellung von Äthylazetalen.

Vermischt man äquivalente Mengen von salzsaurem Formimidoäther und Alkohol oder von Orthoameisensäureester mit dem entsprechenden Aldehyd oder Keton und läßt, zuerst unter Eiskühlung und dann bei Zimmertemperatur, zusammen etwa vier bis fünf Tage stehen, so erhält man übereinstimmend mit den Angaben von L. CLAISEN⁸ das gewünschte Azetal ohne Bildung harziger Nebenprodukte fast rein und in einer Ausbeute von 85 bis 90%. Vom gebildeten Ammonchlorid läßt es sich leicht entweder durch Abfiltrieren oder durch Ausschütteln mit Äther — je nach Konsistenz und Beschaffenheit — trennen. Das erhaltene Produkt wird durch Destillation im Vakuum oder — wenn es niedrig siedet — bei gewöhnlichem Druck gereinigt.

In dieser Weise wurden drei Azetale dargestellt:

1. Azetaldehyddiäthylazetal. Kp. 102–104°.

0·1342 g Substanz gaben 0·3001 g CO₂, 0·1438 g H₂O.

C₈H₁₄O₂. Ber.: C 60·97, H 11·95%.

Gef.: C 60·99, H 11·99%.

2. Azetondiäthylazetal. Kp. 113–114°.

0·1535 g Substanz gaben 0·3582 g CO₂, 0·1674 g H₂O.

C₇H₁₆O₂. Ber.: C 63·59, H 12·20%.

Gef.: C 63·64, H 12·20%.

3. Benzaldehyddiäthylazetal. Kp. 217–221°.

0·1135 g Substanz gaben 0·3044 g CO₂, 0·0890 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber.: C 73·28, H 8·95%.

Gef.: C 73·15, H 8·77%.

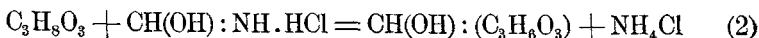
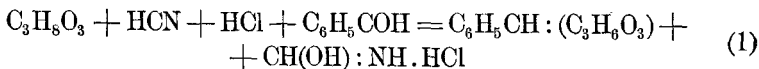
H. CLAISEN⁹ fand C 73·18, 73·37; H 8·88, 8·94%.

Bei $t = 15·2 - 15·3^{\circ}$ findet man $n_D = 1·48434$ und mit $d_{\frac{25^{\circ}}{40}} = 0·97875$ die Molarrefraktion $52·14^{10}$.

Ber.: 52·68.

IV. Darstellung des Benzaldehydglyzerinazetals.

Die Reaktion dürfte wie folgt vor sich gehen:



⁸ Ber. D. ch. G. 29, 1896, S. 1005 und 2931; 31, 1898, S. 1011.

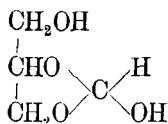
⁹ Ber. D. ch. G. 31, 1898, S. 1013.

¹⁰ Ermittelt unter der Annahme, daß das Benzaldehyddiäthylazetal den gleichen Ausdehnungskoeffizienten hat wie Äthylalkohol von 93% Gew., so daß sich aus $d_{\frac{25^{\circ}}{40}} = 0·97875$, $d_{\frac{15·25^{\circ}}{40}} = 0·98895$ berechnet. Mit der bei 25° gefundenen relativen Dichte findet man M. R. = 52·68.

Neben Benzaldehydglyzerinazetal und Chlorammon entsteht somit ein Monoglyzerindiester der Orthoameisensäure, der sich jedoch nicht destillieren läßt. Er spaltet leicht Kohlensäure ab und zerfällt in Wasser und Allylalkohol nach der Gleichung:



Es muß daher eine primäre Hydroxylgruppe des Glycerins frei sein:



Der Allylalkohol ist an seinem stechenden Geruch sofort zu erkennen.

Wie aus den Gleichungen (1) und (2) ersichtlich ist, benötigt man für je ein Mol Blausäure, Salzsäure und Benzaldehyd 2 Mole Glycerin.

Das Glycerin wurde aus käuflichem von 28 bis 30° Baumé durch Destillation im Vakuum hergestellt. Als Dichte der bei 175° und 12 mm Druck übergegangenen Mittelfraktion wurde $d_{40}^{250} = 1.2590$ gefunden, in hinlänglicher Übereinstimmung mit dem Werte von L. W. BOSART und A. O. SNODDY¹¹ für 100%iges Glycerin $d_{40}^{250} = 1.2580_2$. Der Brechungsexponent obiger Mittelfraktion betrug bei 14.6° $n_D = 1.47510$, daher die Molarrefraktion mit der aus den Messungen von BOSART und SNODDY ermittelten relativen Dichte $d_{40}^{14.60} = 1.2644$ M. R. = 20.50 (ber. 20.63).

Der Benzaldehyd (halogenfrei) wurde von der Österr. Heilmittelstelle bezogen und durch wiederholtes Fraktionieren im Vakuum im trockenen Kohlensäurestrom gereinigt. Die nach RIPPER¹² ausgeführte jodometrische Titration ergab einen Benzaldehydgehalt von 99.96%, die azidimetrische nur 0.03% Benzoesäure.

Bei 15° war der Brechungsexponent $n_D = 1.54525$, mit $d_{40}^{150} = 1.0847$ findet man daraus die Molarrefraktion 30.92 (ber. 30.94).

Die berechnete Menge der durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eisgekühltes Glycerin bis zur gewünschten Konzentration frisch hergestellten glyzerinischen Salzsäure wird in den Kolben des Blausäureentwicklungsapparates gebracht, das doppelte Volumen wasserfreien Äthers hinzugefügt (um den Reaktionsverlauf zu mäßigen) und sodann aus der nötigen Menge Kaliumzyanid die Blausäure entwickelt. Etwa eine

¹¹ Industrial and Engineering Chemistry 20, 1928, S. 1377.

¹² Monatsh. Chem. 21, 1900, S. 1079, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 109, 1900, S. 1079.

Stunde nach Beendigung der Destillation wird die berechnete Menge Benzaldehyd zugesetzt, der Kolben wieder angeschlossen und so, gut mit Eis gekühlt, mehrere Stunden, am besten über die Nacht, wenn man für entsprechende Kühlung sorgen kann, belassen. Danach wird er entfernt, gut verschlossen, durchgeschüttelt und über Kalziumchlorid oder konzentrierter Schwefelsäure unter der Glasglocke zwei Tage stehen gelassen¹³. Nach dieser Zeit ist der Benzaldehyd vollständig umgesetzt, und man hat nur eine flüssige Phase gegen zwei vorher, da das Gemisch in Äther gut löslich ist, und daneben noch Ammonchlorid, das sich beim Schütteln absetzt. Man entnimmt eine Probe, verdünnt mit Wasser und prüft auf Blausäure. Die Prüfung wird meist positiv sein, wenn man darauf geachtet hat, nicht pulverig zerfallenes Kaliumcyanid, sondern solches in harten Stücken zu verwenden. Ist das Reaktionsprodukt nicht dünnflüssig, so setzt man noch Äther hinzu, saugt mit der Wasserstrahlpumpe ab und wiederholt beides noch zwei- bis dreimal, bis der Überschuß der Blausäure völlig entfernt ist. Während des Absaugens waren zwischen der Exsikkatorglocke und der Manometerflasche zwei mit konzentrierter Schwefelsäure bzw. mit einer Lösung von Ferrosulfat gefüllte Waschflaschen eingeschaltet. Nach dem Absaugen der zweiten Ätherpartie wurden beide Waschflaschen gut ausgewaschen und frisch gefüllt. Sobald der Äther zum drittenmal entfernt war, wurde in der zweiten Waschflasche auf Berlinerblau geprüft. Diese Prüfung fiel stets negativ aus.

Diese Methode der Reinigung ist allen anderen vorzuziehen, da sie ein völlig blausäurefreies Produkt liefert und viel sicherer und rascher zum Ziele führt. Das so gereinigte Produkt wird mit wasserfreiem Äther aufgenommen und von dem sich dabei glatt abscheidenden Ammonchlorid abfiltriert. Sodann wird der Äther abdestilliert und die Destillation im Vakuum (12 mm) fortgesetzt. Bei 34–35° steigen weiße Dämpfe auf, herrührend von der Zersetzung des erwähnten Glycerinesters der Orthoameisensäure. Die Temperatur fällt dabei auf 20° und steigt dann wieder auf 34°, wobei Allylalkohol übergeht. Ab 40° steigt das Thermometer sehr rasch an und es destillieren bei etwa 140° ein geringer Vorlauf, bei 152–154° aber zwei Drittel der Gesamtmenge — das Azetal selbst — über. Zwischen 160 und 165° geht noch eine geringe Menge eines Gemisches von Azetal und Glycerin über. Der unbedeutende Rückstand ist etwas zähflüssig, dunkel gefärbt und enthält noch Reste von Chlorammon.

Aus 70 g Benzaldehyd wurden in einem Falle 112 g Azetal (= 94% der theoretischen Ausbeute) erhalten. Es ist eine geruchlose, leicht gelbstichige, gut haltbare, anscheinend hydropische Flüssigkeit von ähnlicher Zähflüssigkeit wie Glycerin. In Alkohol, Äther und Wasser ist sie leicht löslich. Mit letzterem erhitzt, zersetzt sie sich, bevor sie zu sieden beginnt, wie an der starken Gelbfärbung und dem Geruch nach Benzaldehyd zu erkennen ist.

¹³ Alle diese Arbeiten wurden im Freien bei 5–8° so weit geführt, bis die Produkte frei von Blausäure waren.

Die relative Dichte beträgt: $d \frac{25^0}{40} = 1.2115$, der Brechungsexponent bei 15.2 bis 15.3^0 $n_D = 1.55208$. Daraus ergibt sich, wenn man den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie für absolutes Glycerin annimmt, demnach $d \frac{15.25^0}{40} = 1.2173$, die Molarrefraktion 47.28 (ber. 47.39).

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach RAST ergaben 0.0140 g bzw. 0.0120 g Subst. in 0.1855 g bzw. 0.1388 g Kampfer Depressionen von 16^0 bzw. 19.5^0 , daraus folgt das Molekulargewicht 189 bzw. 177 (ber. 180).

0.0773 g Substanz gaben 0.1887 g CO_2 , 0.0460 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber.: C 66.63 , H 6.72% .

Gef.: C 66.58 , H 6.66% .

Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten ist eine so gute, daß der Körper als identifiziert erscheinen kann. Zweifelhaft bleibt nur, ob darin ein primäres oder das sekundäre Hydroxyl des Glycerins frei ist. Die Entstehung des Allylalkohols kann nicht auf einer Zersetzung des Benzaldehydglyzerinazetals beruhen, da von diesem 94% der aus dem vorhandenen Benzaldehyd berechneten Ausbeute entstehen. Da sich ferner nicht sofort Chlorammon abscheidet, was wohl der Fall wäre, wenn sich bei der Reaktion sofort Wasser bildete, wurde angenommen, daß zunächst das salzsaure Salz der Imidoverbindung $\text{CH}(\text{OH}) : \text{NH} \cdot \text{HCl}$ entsteht, die auf eine zweite Glycerinmolekel einwirkt unter Bildung von Chlorammon und des sich rasch in Allylalkohol, Wasser und Kohlensäure zersetzenden Glycerinesters der Orthoameisensäure.

Es sind zuerst drei flüssige Phasen vorhanden: die zähflüssige glyzerinische Salzsäure auf dem Boden des Gefäßes, die ätherische Lösung des Benzaldehyds und darauf die Blausäure. Letztere löst sich bald im Äther auf und es finden sich dann durch zwei bis drei Stunden nur zwei Schichten vor. Allmählich scheidet sich Chlorammon ab und die Glycerinschicht wird kleiner.

Setzt man den Benzaldehyd erst zu, nachdem der Orthoameisensäureester des Glycerins entstanden ist, so bildet sich viel langsamer und viel weniger Azetal.

Es ist bereits mehrfach versucht worden, Benzaldehydglyzerinazetal oder Benzolglyzerin, wie es genannt wird, durch Kondensation darzustellen, u. zw. teils im geschlossenen Rohr¹⁴,

¹⁴ HARNITZKY und MENTSCHUTKIN, Liebigs Ann. *136*, 1865, S. 126; EMIL FISCHER, Ber. D. ch. G. *27*, 1894, S. 1524; *28*, 1895, S. 1167.

teils bei gewöhnlichem Druck¹⁵ durch Erhitzen auf 200° und Abdestillieren des entstandenen Wassers. Doch fehlen vielfach Analysen und Angaben über die Ausbeute und Reinheit. Erstere Arbeitsmethode ist, nach eigenen kinetischen Messungen bei 100° C im geschlossenen Rohr mit Benzaldehyd und Äthylalkohol zu urteilen, kaum zu empfehlen, denn hier kommt die Reaktion infolge des gebildeten Wassers verhältnismäßig rasch zum Stillstand.

V. Darstellung des Orthoameisensäuremonoglyzerinesters.

Zur Darstellung dieses Esters, der nach der Gleichung entsteht: $C_3H_8O_3 + HCN + HCl = C_3H_6O_3 : CHNH_2HCl = NH_4Cl + C_3H_5O_3 : CH$, sind äquimolekulare Mengen erforderlich. Ein Überschuß an Glyzerin muß vermieden werden, sonst bildet sich hauptsächlich eine ölige Flüssigkeit, die vermutlich der Orthoameisensäurediglyzerinester ist.

Um das Entstehen allzu großer Mengen von Chlorhydrin und Wasser zu vermeiden, wurde keine konzentriertere als eine etwa neunfach normale, unter guter Kühlung bereitete glyzerinische Salzsäure verwendet, dafür aber nach Beendigung der Blausäureentwicklung direkt in die Vorlage Chlorwasserstoff (durch ein durch den Gummistopfen reichendes bewegliches Einleitungsrohr) eingeleitet.

In diese Vorlage war zunächst die berechnete Menge an glyzerinischer Salzsäure eingewogen worden. Darauf wurde das zwei- bis dreifache Volumen Äther zugesetzt und aus der erforderlichen Menge Kaliumcyanid die Blausäure entwickelt. Bei 70–75 g Kaliumcyanid ist die Destillation in etwa 2½–3 Stunden beendet. Nach weiteren 2–3 Stunden leitet man in das Reaktionsgemisch Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein und stellt ab, sobald dieser aus dem Giftbrenner tritt, was an der intensiven Färbung von dessen Flamme zu erkennen ist, hervorgerufen durch die Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf das Metall. Nun läßt man die Vorlage gut gekühlt 2–3 Stunden stehen. Ist danach die Lösung noch nicht dickflüssig geworden und noch nicht viel Salz ausgeschieden, so wird nochmals Chlorwasserstoff eingeleitet. Man läßt nun das Reaktionsgefäß bei verschlossenem Chlorkalziumrohr durch drei Tage unter guter Kühlung am Apparat und die Temperatur erst in weiteren drei bis vier Tagen auf etwa 15–18° ansteigen, worauf der Reaktionskolben vom Apparat genommen und gut verschlossen wird. Man gießt nun so viel Äther nach, bis das schon ziemlich

¹⁵ WALTER GERHARDT, Dissertation Bonn, Verfahren zur Darstellung azetalartiger Kondensationsprodukte aus mehrwertigen Alkoholen mit Aldehyden und Ketonen. Patent Nr. 253083 vom 23. März 1910. Chem. Centr. II, 1912, S. 1953.

festes Gemisch dickflüssig geworden ist und läßt im Exsikkator über Chlorkalzium 8—10 Tage an einem kühlen Orte stehen, wobei ein- bis zweimal des Tages leicht durchgeschüttelt und, wenn das Gemisch fester geworden ist, nochmals Äther zugesetzt wird. Das Ende der Umsetzung ist daran zu erkennen, daß das Glycerin vollständig verbraucht ist und über dem kristallinisch abgeschiedenen Chlorammon eine ziemlich leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, Äther, Orthoester und geringe Mengen Blausäure, steht. Sobald letztere durch Absaugen, wie angegeben, entfernt ist, wird mit wasserfreiem Äther drei- bis viermal ausgeschüttelt. Es verbleibt bisweilen etwas Glycerin zurück, das ja in wasserfreiem Äther unlöslich ist. Nun wird vom ausgeschiedenen Chlorammon abfiltriert, der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand im Vakuum rektifiziert. Bei 126° und 12 mm Druck destilliert nach geringem Vorlauf der wasserhelle, farblose Orthoameisensäuremonoglycerinester über in einer Menge, die etwa 70% vom angewandten Glycerin entspricht. Zwischen 150 und 160° (12 mm) erhält man eine ölige Flüssigkeit von ähnlicher Konsistenz wie Glycerin. Sie ist vielleicht der Orthoameisensäurediglycerinester, da sie sich hauptsächlich bei überschüssigem Glycerin bildet. Der braunschwarze Rückstand ist geringfügig.

Der Orthoameisensäuremonoglycerinester ist hygroskopisch und scheint sich langsam zu zersetzen. In Alkohol und Wasser ist er leicht löslich, etwas schwerer in Äther. Mit Wasser erhitzt, tritt Verseifung in Glycerin und Ameisensäure ein.

0·3002 g Substanz gaben 0·5174 g CO₂, 0·1583 g H₂O.

C₄H₆O₃. Ber.: C 47·03, H 5·93%.

Gef.: C 47·01, 46·98; H 5·90, 5·92%.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach RAST ergaben 0·0142 g Substanz in 0·1595 g Kampfer eine Depression von 34°. Daraus folgt das Molekulargewicht 105 (ber. 102).

Bei der Analyse der bei 150—160° unter 12 mm Druck übergegangenen zähflüssigen Fraktion stimmte nur der Prozentgehalt an Wasserstoff mit dem für den Diglycerinester der Orthoameisensäure (C₃H₆O₃:CH·C₃H₇O₃) berechneten überein, während stets um 3—5% zu wenig Kohlenstoff gefunden wurde.

Es ist eine sehr hygroskopische, sich leicht unter Glycerinbildung zersetzende Flüssigkeit.

Die Analyse des bei der Reaktion entstandenen Chlorammons ergab nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Äther sowie Trocknen im Exsikkator über Chlorkalzium bis zur Gewichtskonstanz:

0·1009 g Substanz gaben 0·2703 g AgCl

0·0992 g „ „ 22·5 cm³ N (15·5°, 746·5 mm).

NH₄Cl. Ber.: Cl 66·27, N 26·18%.

Gef.: Cl 66·29, N 26·37%.

VI. Darstellung der glyzerinischen Salzsäure.

Diese wurde in einer 25 cm hohen, 3.5 cm weiten Eprouvette hergestellt, die mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung geht der zur Sicherung der leichten Beweglichkeit in ein kurzes Glasrohr eingeschobene Rührer, an dessen unterem bzw. oberem Ende zwei Glasflügel bzw. ein zweiter Glasstab von der durch den Antrieb erfordernten Dicke angeschmolzen sind. Um ein Durchleiten des Chlorwasserstoffes zu ermöglichen, wird in der zweiten Bohrung des Gummistopfens zunächst ein T-Stück angebracht, in dessen vertikalen Teil — mit einem Schlauchstück verbunden — das fast bis zum Boden des Gefäßes reichende Einleitungsrohr eingeschoben ist. Durch mäßige Erweiterung des unteren Teiles des vertikalen Armes des T-Rohres wird der Gasaustritt wesentlich erleichtert.

Bei einer 0° wenig übersteigenden Temperatur ist die Chlorhydrinbildung selbst bei einer 26%igen glyzerinischen Salzsäure im Verlaufe von etwa 8—10 Tagen noch praktisch zu vernachlässigen.

VII. Zusammenfassung.

Es werden die bekannten Methoden zur Darstellung von Azetalen mit Hilfe der Formimidoäther und die für die letzteren und für wasserfreie Blausäure verbessert. Die Existenz des Benzaldehydglyzerinazetals (Benzolglyzerin) wird sichergestellt und nach der gleichen Methode der bisher noch nicht bekannt gewesene Orthoameisensäuremonoglyzerinester dargestellt.

Als Schlußwort mag es mir gestattet sein, Herrn Professor Dr. ANTON KAILAN für seine Anleitungen und die bekundete wohlwollende Förderung der Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.
