

290. G. A. Barbaglia: Ueber eine polymere Modification des Isobutylaldehyds.

(Mittheilung aus dem Berl. Univ.-Laboratorium No. CLXXVI.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Als ich kürzlich (diese Berichte V, S. 1052) über die Polymerisation des Isobutylaldehyds berichtete, erwähnte ich, dass, als in diese durch Natriumbisulfat gereinigte Flüssigkeit unter starker Abkühlung ein langsamer Chlorstrom eingeleitet wurde, nach einigen Minuten eine weisse krystallinische Masse sich bildete, welche von der Flüssigkeit getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt feine seideglänzende, nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether lösliche und bei 59—60° C. schmelzende Nadeln bildet. Die Elementar-Analyse und die Dampfdichtebestimmung dieser Flüssigkeit geben Zahlen, welche zu der Formel $3(C_4H_8O) = C_{12}H_{24}O_3$ führten.

Neuerdings habe ich diese Versuche wiederholt, indem ich jedoch Brom, Jod und Cyan statt Chlor auf den Isobutylaldehyd einwirken liess. Nur der erste und der zweite Körper haben mir Resultate gegeben, die ganz genau denjenigen, welche ich früher durch Chlor bekommen habe, entsprechen.

Um diese Resultate zu erhalten, kann man in beiden Versuchen eine kleine Menge Jod und Brom zu der kalten Flüssigkeit hinzusetzen, aber diese Methode ist schwer und langwierig. Am besten ist es das Brom in Dampfform mit Luft gemischt als Strom einzuleiten¹⁾.

Beide, sowohl durch Brom als durch Jod polymerisirte Isobutylaldehyde schmelzen genau bei derselben Temperatur (60° C.), sind beständig, so dass sie im zugeschmolzenen Rohre bei 200°, während 15 Stunden erhitzt, sich nicht spalten und in Berührung mit getrocknetem Chlor, Jod und Brom nicht angegriffen werden. Sie reduciren Silbersalz langsam, ohne einen Silberspiegel zu erzeugen. Ausserdem haben sie ganz genau alle die verschiedenen Eigenschaften, die schon bei dem durch Chlor polymerisirten Aldehyd beschrieben sind.

Nur der durch Brom polymerisirte Aldehyd ward analysirt.

Die Elementar-Analysen gaben die Zahlen:

	Gefunden.	Theorie.
Kohlenstoff	66.13	66.666
Wasserstoff	11.55	11.111
Sauerstoff	—	22.223
		<hr/> 100.000

¹⁾ Bei diesen Versuchen habe ich ein Aldehyd, worin etwa 35 pCt. Aceton sich befanden, gebraucht. Dampfdichtebestimmung $\left\{ \begin{array}{l} 33.49 \\ 33.31 \end{array} \right.$

Drei Dampfdichtebestimmungen in Terpentinöl ausgeführt gaben die Zahlen:

		Theorie.
1)	105.00	—
2)	104.50	108
3)	104.36	—

Der Körper stellt also höchst wahrscheinlich eine trimoleculare Modification des Isobutylaldehyds dar.

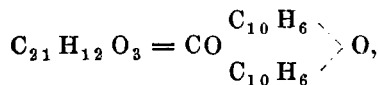
291. Julijan Grabowski: Ueber die Einwirkung von Pyromellithsäure auf α -Naphtol.

(Eingegangen am 1. August.)

In den beiden früheren Mittheilungen¹⁾ über die Einwirkung von mehrbasischen Säuren auf α -Naphtol habe ich gezeigt, dass dabei keine rein ätherartigen Verbindungen, aber zwei neue Klassen von Körpern entstehen, nämlich solche, in denen der phenolartige Charakter des Naphtols unverändert geblieben ist, und andererseits indifferente Substanzen, welche man als Anhydride der ersten betrachten kann.

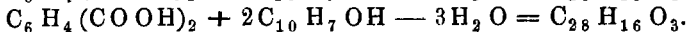
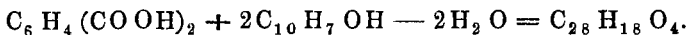
Alle diese Verbindungen bilden sich durch Wasserabspaltung auf die Weise, dass die OH-Gruppe von der Säure mit einem Atom Wasserstoff des Naphtalkerns sich verbindet und die beiden übrig bleibenden Gruppen unter Bildung einer ketonartigen Verbindung zusammentreten.

Kohlensäure mit α -Naphtol giebt eine Verbindung, deren Formel



also $\text{CO}(\text{OH})_2 + 2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH} - 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_3$ ist.

Phtalsäure giebt zwei Körper, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4$ und $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_3$, also



Aber bei der Pyromellithsäure konnte ich nicht gleich eine Verbindung erhalten, die sich der Analogie nach als tetra-ketonartiger Körper zeigen konnte. Die Schwierigkeit lag darin, dass Pyromellithsäure äussert stark auf Naphtol einwirkt, und eine Menge von Verbindungen eingeht, deren Bildung von der Temperatur und von den Gewichtsverhältnissen der beiden Substanzen sehr abhängig ist. Es kann hier nämlich Wasserabspaltung stattfinden, entweder zwischen dem OH des Carboxyls und einem H des Naphtolkerns (oxy-keton-

¹⁾ Diese Berichte IV, 661 und 725.