

**82. G. Kraemer: Ueber die Oxydationsprodukte des Isobutylalkohols und das aus dem sogenannten Isobutylaldehyd entstehende Trichloraceton.**

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In meiner Erwiderung, welche ich der Abhandlung G. A. Barbaglia's<sup>1)</sup> folgen liess, hatte ich in Aussicht gestellt, die Oxydation des Isobutylalkohols in etwas grösserem Maasse, als es bisher üblich gewesen ist, vorzunehmen und die dabei beobachteten Erscheinungen zur Kenntniss der Gesellschaft zu bringen.

Hr. Barbaglia war bekanntlich in seinen Ausführungen zu folgenden Aussprüchen gelangt:

1) Der von der Kahlbaum'schen Fabrik in den Handel gebrachte Isobutylalkohol ist nicht rein, sondern enthält wahrscheinlich grosse Mengen Isopropylalkohol.

2) Der reine Isobutylalkohol liefert, unter den gewöhnlichen Bedingungen zu Aldehyd oxydirt, kein Aceton.

Meinerseits blieb also festzustellen, ob der käufliche Isobutylalkohol so rein sei, als er es füglich nach häufig wiederholter Fractionirung mittelst eines Colonnen-Apparats sein konnte, und ob ein solcher Alkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt unter allen Umständen Aceton liefere, oder wenigstens einen Aldehyd, der mit Chlor behandelt Aceton-Derivate zu erzeugen im Stande ist.

Um die erste Frage zu beantworten, habe ich mich begnügt, den Siedepunkt des Alkohols mittelst eines Geissler'schen Normalthermometers zu bestimmen, (ich fand ihn zu 106—109°), und dann aus diesem Alkohol das Bromid darzustellen. Zur Umwandlung diente, wie dies in ähnlichen Fällen immer sehr anzurathen ist, Phosphortribromid. Nachdem das Isobutylbromid gut ausgewaschen und getrocknet war, zeigte sich, dass Alles innerhalb etwa 8 Graden (87—95°) überging, und dass daraus mindestens 90 pCt. bei dem richtigen Siedepunkt des Isobutylbromids (90.5°) zu erhalten waren. Die gleich von vornherein für Jedermann, der mit der Wirksamkeit eines gut construirten Fractionsapparats vertraut ist, unwahrscheinliche Annahme Barbaglia's, dass Isopropylalkohol, und zwar in grösserer Menge, in dem käuflichen Isobutylalkohol enthalten sei, ist mit diesem Ergebniss sicher zurückgewiesen. Der Isopropylalkohol siedet bei 84°, das Isopropylbromid bei 62°.

Es wurde nun ein solcher Alkohol von den oben angegebenen Eigenschaften zur Oxydation verwendet und zwar, um gleich ein recht vollständiges Bild von all den dabei auftretenden Produkten zu erhalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 910.

mit annähernder Bestimmung der in Anwendung kommenden und daraus resultirenden Mengen.

19.3 Kilo Isobutylalkohol

wurden in geeigneter, unten näher beschriebener Weise mit einem Gemisch von:

55.3 Kilo rothem chromsauren Kali,

82.8 Kilo conc. Schwefelsäure,

330 Kilo Wasser

oxydirt und von dem rohen Oxydationsprodukt 250 Kilo abdestillirt. Der Vorlauf des Destillats, etwa 10 Kilo, wurde für die Aufarbeitung auf die aldehyd- und ätherartigen Produkte bei Seite gestellt, während alles Uebrige neutralisirt und im Dampfbade zur Trockne gebracht wurde. Mit Hinzurechnung des aus dem Vorlauf mittelst kohlsauren Kalks erzielten Kalksalzes resultirten

12.650 Kilo roher buttersaurer Kalk.

Dieser wurde in dem dreifachen Gewicht roher Salzsäure gelöst, die dann erscheinende ölige Schicht von dem Chlorcalcium getrennt und letzteres, welches noch immer nicht unerhebliche Quantitäten organischer Säuren zurückhält, zur Ueberführung derselben in die Aether mit circa 2 Kilo Alkohol abdestillirt.

Das 5.730 Kilo betragende Oel stellt die unter diesen Umständen so gut wie reine Isobuttersäure dar. Eine einmalige Destillation spaltete die Säure in folgende Fractionen:

1300 Gr. bei 140—147°

1100 - - 148—149°

3300 - - 150—154°.

Die beiden ersten Fractionen, die nichts anderes als wasserhaltige Isobuttersäuren vorstellen, können ihrer Hauptmenge nach durch weiteres Fractioniren sehr leicht auf den richtigen Siedepunkt der Isobuttersäure gebracht werden.

Nachweisbare Mengen Propionsäure vermochte ich nicht darin aufzufinden. Der aus der Chlorcalciumlösung mit Alkohol erzielte zusammengesetzte Aether wurde gewaschen und getrocknet und davon etwa 1600 Gr. erhalten. Bei der Destillation spaltete sich der Aether zumeist in Essigäther und Butteräther, sodass es mir mit Leichtigkeit gelang, circa 750 Gr. Essigäther zu gewinnen, der in Nichts, als in dem schwachen Geruch nach Butteräther von dem reinen Aethylacetat verschieden war.

Der aldehyd- und ätherhaltige Vorlauf, der, wie oben angegeben, bei der Destillation des rohen Oxydationsgemisches erhalten war, betrug nach dem Entfernen des Wassers und der Säure und nach dem Trocknen mittelst Pottasche circa 3000 Gr., wovon wieder circa 1600 Gr. bis 70° abdestillirten. Alles Uebrige bestand zum grössten Theil aus unverändertem Isobutylalkohol. Da das Thermometer kaum

über 130° stieg, so war also in diesem Falle nur wenig Isobutylisobutytrat (146°) gebildet.

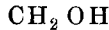
Die hier gegebenen Zahlen umfassen also bis auf die Kohlensäure, welche mit einer geringen Menge der aldehydartigen Körper während des ganzen Oxydationsvorgangs entweicht, alle die Produkte, welche unter den gewöhnlichen Bedingungen aus einer gewissen Menge käuflichen Isobutylalkohols resultiren. Sie sind begreiflicherweise gewissen Schwankungen unterworfen, deren Grösse von dem Geschicklichkeitsgrade des Arbeitenden abhängt. Ich stelle aus diesem Grunde für derartige Arbeiten immer denselben Arbeiter an. Die Ausführung geschieht in mit kurzen Steigrohr versehenen, etwa 10 Liter fassenden Kolben, so dass zunächst Wasser, chromsaures Kali und Schwefelsäure hineingebracht, und in das noch warme Gemisch der Alkohol in kleinen Portionen unter Umschütteln eingetragen wird. Lässt man das Gemisch zu heiss werden, so entweicht viel Kohlensäure, und die Ausbeute von Isobuttersäure wird erheblich geringer.

Richtet man die Oxydation mehr auf die Erzielung von Aldehyd, so eignet sich meinen Erfahrungen nach das folgende Verfahren am meisten, es ist wenigstens das Einzige, welches mir zur Gewinnung von Valeraldehyd verhalf, den ich auf keine andere Weise ausgiebig erhalten konnte.

Ein ähnlicher Kolben, wie er zu der oben beschriebenen Oxydation diente, wird mit Tropftrichter und Knierohr versehen, welches letztere die abdestillirenden Produkte in einen Metallkühler führt. Das in dem Kolben befindliche Oxydationsgemisch, was in diesem Falle weniger verdünnt sein kann, wird so heiss gehalten, dass die aus dem eintropfenden Alkohol gebildeten Produkte abdestilliren können. 5 Kilo Alkohol, welche ich in dieser Weise verarbeitete, gaben mir im Wesentlichen dieselben Körper, nur in andern Verhältnissen. Besonders zeigte sich eine grössere Menge Isobutylisobutytrat, natürlich im Ganzen viel weniger Säure.

Es ist durch diese Versuche, die übrigens noch verschiedentlich variiert wurden, sicher dargethan, dass Kohlensäure, Essigsäure und Isobuttersäure als constante Oxydationsprodukte des Isobutylalkohols anzusehen sind, wie dies nach den Versuchen zahlreicher Forscher nicht anders zu erwarten war. Wenn es nicht immer möglich gewesen ist, unter den Spaltungsprodukten die Gegenwart von Essigsäure in so grosser Menge nachzuweisen, wie es mir gelungen ist, so lag dies wohl an der Methode der Aufarbeitung des Rohdestillats. Als constantes Oxydationsprodukt ist ferner der aldehydartige Körper anzusehen, der aus dem Vorlauf des Rohdestillats mittelst fractionirter Destillation erhalten werden kann. Vor der Publication Hr. Barbaglia's galt derselbe auf Grund mehrfach damit vorgenommener Untersuchungen (siehe beispielsweise Pfeiffer, d. Ber. V, 699) für

Isobutylaldehyd, und als solcher ist er denn auch, ohne einer weitem Reinigung, als der des Fractionirens unterworfen zu sein, von der Kahlbaum'schen Fabrik in den Handel gebracht worden. Es wurde das als Aldehyd betrachtet, was nach mehrfachem Fractioniren bis etwa 64° siedete, indem man den zu 61° bestimmten Siedepunkt als richtig ansah. Auf Grund der Untersuchung Hrn. Barbaglia's enthält dieser Aldehyd indessen grosse Mengen von Aceton, die derselbe nicht dem Isobutylalkohol, sondern vermuthungsweise der Verunreinigung des in Anwendung gekommenen Alkohols mit Isopropylalkohol zuschreibt. Trotz der Arbeiten Popoff's über die Oxydation der Isobuttersäure wurde es somit Hrn. Barbaglia schwer, eine Spaltung des Alkohols in diesem Sinne für möglich zu halten, obwohl sie doch offenbar viel weniger gezwungen ist, als die, welche er bei den theoretischen Speculationen in seiner ersten Abhandlung (d. Ber. VI, 317) als möglich hinstellt. Ist die allgemein angenommene Formel des Isobutylalkohols die richtige, so ist die Bildung eines Propylderivats bei Weitem schwieriger denkbar, als die eines Isopropylderivats, des



Acetons. In dem Schema  $\text{CH}_3 \text{ --- } \overset{\text{CH}_2 \text{ OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}$  befindet sich gar keine

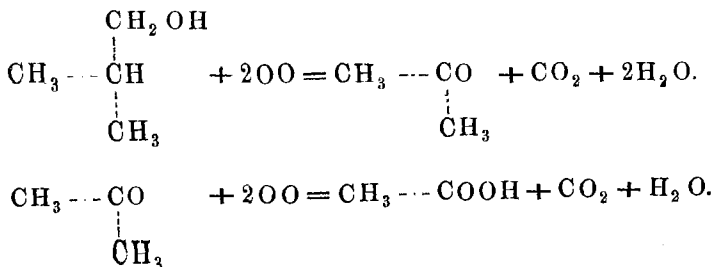


$\text{CH}_2 \text{ --- } \text{CH}_2$ -Gruppe, wie sie zur Bildung des Propylaldehyds nöthig wäre, während das Aceton nothwendig entstehen muss, wenn das

Bruchstück  $\text{CH}_3 \text{ --- } \overset{\text{CH}_2 \text{ OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}$  weiter oxydirt wird. Das constante Auftreten



der Essigsäure, die einen erheblichen Procentsatz der ganzen aus dem Isobutylalkohol zu gewinnenden Säuren ausmacht, beweist meiner Ansicht nach am besten, dass die Spaltung in dem oben angedeuteten Sinne stattfindet, denn wie wäre die Essigsäurebildung denkbar, wenn er Rest  $\text{CH}_2 \text{ OH}$  mit zur Bildung derselben verwendet würde? Die Essigsäure ist Nichts als ein weiteres Spaltungsprodukt des Acetons, und wir dürfen also die successive Verbrennung des Alkohols als in folgenden Phasen vor sich gehend auffassen:



Wer die Arbeit von Michaelson <sup>1)</sup>, deren Verdienst ich übrigens mit dieser Betrachtung in keiner Weise schmälern will, unbefangenen in die Hand nimmt, wird nicht zweifeln, dass die bei der Oxydation von reinem Isobutylalkohol beobachteten Erscheinungen sich unschwer mit dem von mir für wahrscheinlich gehaltenen Auftreten von Aceton in Einklang bringen lassen. Nach der Anlage seiner Untersuchung zu urtheilen, kann Hr. Michaelson nicht eben grosse Mengen von den Oxydationsprodukten des Isobutylalkohols gehabt haben. Zu der Zeit, und mit so geringem Material in der Hand, muss es schwer gewesen sein, Aceton von Propylaldehyd zu unterscheiden, ebenso ein Gemisch von Butter- und Essigsäure von Propionsäure.

Selbst die Arbeit des Hrn. Pfeiffer (siehe oben) spricht nicht gegen meine Annahme. Die Abscheidung des Aldehyds mittelst Natriumbisulfits lässt die Möglichkeit offen, dass gerade durch dieses Reagens das Aceton bei Seite geschafft ist. Es wäre wohl billig gewesen, wenn Hr. Barbaglia alle diese Punkte noch einer eingehenderen Prüfung unterworfen hätte, ehe er sich herbeiliess, den Ruf einer sonst wohl geachteten Fabrik anzugreifen.

Ich für mein Theil hatte nur festzustellen, ob käuflicher Isobutylalkohol, der nach dem Obigen als nahezu rein betrachtet werden kann, entgegengesetzt der Behauptung Barbaglia's, bei der Oxydation „unter den gewöhnlichen Bedingungen“ immer einen acetonhaltigen Aldehyd liefere. Ich zog es vor, anstatt durch eine Dampfdichte die Gegenwart von Aceton zu constatiren, oder gar auf experimentalem Wege die voraussichtlich sehr schwierige Trennung des Acetons von dem Isobutylaldehyd vorzunehmen, ein Acetonderivat zu erzielen, was immer leicht erkenn- und vergleichbar war. Dazu bot sich aber kein besserer Weg, als der, den Hr. Barbaglia selbst eingeschlagen hatte. Ich leitete also in die, verschiedenen Oxydationsversuchen entstammenden, von 60—70° siedenden Flüssigkeiten in der Kälte Chlor ein, bis dieselben völlig damit gesättigt waren. In jeder der drei zum Versuch gewählten Flüssigkeiten beobachtete man zunächst eine Trübung, dann die Bildung zweier Schichten unter Abspaltung namhafter Mengen Salzsäure, endlich färbten sich die Flüssigkeiten grün und nahmen auch nach längerem Einleiten kein Chlor mehr auf. Im Wesentlichen waren also die Erscheinungen dieselben, wie sie bei dem Einleiten von Chlor in Aldehyd beobachtet werden, und es empfehlen sich auch dieselben Vorsichtsmassregeln, um das Verkohlen der Masse zu verhüten.

Ich habe einen dieser Versuche quantitativ ausgeführt und will nur anführen, dass alle drei genau zu gleichen Resultaten führten.

350 Gr. des Aldehyds zeigten nach mehreren Tagen und völ-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXIV, 168.

ligem Sättigen mit Chlor eine Gewichtszunahme von 570 Gramm. Das 920 Gr. betragende Rohprodukt wurde mit aufgeschlemmtem Calciumcarbonat neutralisirt und dann destillirt. Man erhielt ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat und zwar eine grössere wässrige Schicht und ein ca. 320 Gr. betragendes Oel. Mit dem Chlorcalcium und leicht davon trennbar, blieb eine dickliche Flüssigkeit im Gewicht von etwa 230 Gr. in dem Kolben zurück. Diese zersetzte sich bei der Destillation, die erst bei ca. 170° begann, völlig, und es musste deshalb von der weitem Untersuchung Abstand genommen werden. Das Oel begann erst bei etwa 90—100° zu sieden, die letzten Antheile gingen unter geringer Zersetzung bei ca. 180° über. Das Wasser endlich wurde bei möglichst gelinder Temperatur verdampft, wobei es nicht zu vermeiden war, dass mit den Wasserdämpfen gewisse Mengen eines die Augen im höchsten Maasse reizenden Körpers weggingen. Es hinterblieb dann eine sich in zwei Schichten spaltende Flüssigkeit, welche nach einigem Stehen zu schönen vierseitigen Tafeln erstarrte. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt von etwa 44° und hatten die Zusammensetzung  $C_3 H_7 Cl_3 O_3$  :

|    | Berechnet. | Gefunden. |
|----|------------|-----------|
| C  | 18.22      | 18.37     |
| H  | 3.55       | 3.81      |
| Cl | 53.92      | 54.30.    |

Um über die Natur dieses Körpers einen Anhalt zu gewinnen, wurde derselbe in etwas grösserer Menge geschmolzen und mit trockner Salzsäure behandelt. Man erhielt so sehr bald eine wässrige, salzsäurehaltige Schicht, die sich von dem darunter befindlichen Oel leicht trennen liess<sup>1)</sup>. Wurde das Oel nunmehr mit Kohlensäure behandelt und destillirt, so ging Alles unzersetzt bei einem Siedepunkt von 170—172° über. Die jetzt farblose Flüssigkeit zeigte die Zusammensetzung von  $C_3 H_3 Cl_3 O$  :

|    | Berechnet. | Gefunden. |
|----|------------|-----------|
| C  | 22.28      | 22.19     |
| H  | 1.86       | 2.23      |
| Cl | 65.94      | —         |

Ich hatte also das Trichloraceton vor mir, und der oben beschriebene krystallinische Körper ist das Hydrat desselben.

Das Trichloraceton hat alle physikalischen Eigenschaften eines Chlorals. Sein Hydrat, welches in diesem Falle, ungleich den beiden bekannten Chloralen, zwei Mol.  $H_2O$  enthält, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und spaltet sich bei der Destillation wie das Acet-

<sup>1)</sup> Ich kann dies Verfahren sehr empfehlen, wenn es sich darum handelt, reines Crotonchloral darzustellen. Crotonchloralhydrat, mit trockner Salzsäure behandelt, giebt das ganze Wasser daran ab, und es gelingt so, völlig unzersetzt bei 164—165° siedendes Anhydrid zu erhalten.

chloral in wasserhaltiges Hydrat und Anhydrid. Das Anhydrid seinerseits bildet nach einiger Zeit grosse vierseitige Tafeln, die in Wasser löslich sind. Rauchende Salpetersäure löst dasselbe ohne Zersetzung auf. Barythydrat spaltet einem Vorversuche nach, wenn in unzureichender Menge zugesetzt, Chloroform ab. Ist ein Ueberschuss angewandt, so findet man das ganze Chlor als Chlorbarium wieder, wobei zugleich eine sehr starke Bräunung eintritt.

Das Trichloraceton oder, wie es vielleicht genannt zu werden verdient, das Methylchloral ist schon einmal in den Händen Bouis' <sup>1)</sup> gewesen, jedoch nicht in ausreichender Reinheit. Weder die Beschreibung des Hydrats, noch die des Anhydrids ist eine genaue.

Nachdem einmal die Natur dieses Körpers festgestellt war, war es leicht, aus dem mit der wässrigen Lösung des Hydrats zugleich erhaltenen Oel nambhafte Quantitäten des Anhydrids abzuscheiden. In der That spaltete sich Alles in eine bei ca. 120° siedende von Barbaglia als Monochloraceton bestimmte Flüssigkeit, in Hydrat und in das bei 170° siedende Anhydrid. Andere Produkte habe ich bis jetzt darin nicht weiter auffinden können und glaube auch, da mein eigentlicher Zweck erreicht war, von weiteren Untersuchungen absehen zu dürfen.

Was wird nun aus dem unzweifelhaft in der ursprünglichen Flüssigkeit befindlichen Isobutylaldehyd? Die Abspaltung von Wasser beim Einleiten von Chlor spricht für eine Condensation in dem Sinne, wie sie der Acetaldehyd erfährt, und wir haben wahrscheinlich das, was aus dem Isobutylaldehyd geworden ist, in der leider so zersetzbaren, hochsiedenden, mit den Wasserdämpfen nicht mehr flüchtigen Flüssigkeit zu suchen, welche mit dem Chlorcalcium in dem Kolben zurückblieb. Die drei Parallelversuche ergaben, wie gesagt, dieselben Resultate. Das leicht zu erkennende Trichloracetonhydrat wurde jedesmal aufgefunden und ist mit seinem zugehörigen Anhydrid dem Gewicht nach als eins der Hauptprodukte anzusehen.

Es ist also dargethan, dass das, was man aus dem Oxydationsprodukt des Isobutylalkohols als Aldehyd abzuscheiden vermag, mit Chlor behandelt Aceton-Derivate liefert. Nach den darüber vorliegenden Untersuchungen Barbaglia's ist das Aceton schon fertig gebildet in dem Isobutylaldehyd enthalten, somit ist durch meine Versuche constatirt, dass der Isobutylalkohol, unter den gewöhnlichen Bedingungen oxydirt, immer acetonhaltigen Isobutylaldehyd liefert. Es gebührt Hrn. Dr. Heyne, der mich eine Zeit lang bei diesen Versuchen unterstützt hat, das Verdienst, auf das feste Trichloracetonhydrat zuerst aufmerksam gemacht zu haben.

Berlin, im Februar 1874.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. LXIV.