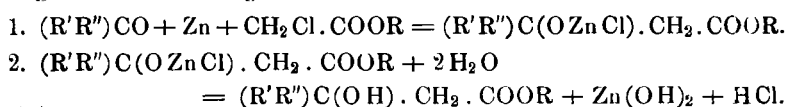


**557. Sergius Reformatsky: Die Einwirkung eines Gemenges von Zink und Bromisobuttersäureester auf Isobutyraldehyd. Synthese der secundären  $\beta$ -Oxysäuren.**

[Aus der organ. Abtheilung des chemischen Universitätslaboratorium zu Kiew.]

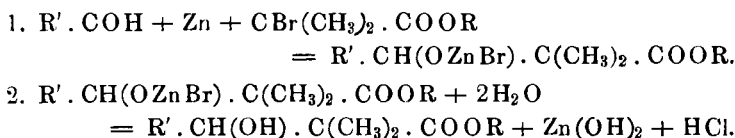
(Eingegangen am 14. November.)

Meine Untersuchungen<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Zink und Monochloressigsäureester auf die Ketone und Aldehyde haben gezeigt, dass bei der Anwendung der Ketone die Reaction mit Bildung von Estern der tertiären  $\beta$ -Oxysäuren vor sich geht, was schematisch folgendermaassen dargestellt werden kann.



Bei der Anwendung der Aldehyde aber findet keine Bildung von Estern der Oxysäuren statt. Die Aldehyde erleiden, bevor sie in Reaction eintreten, theils Oxydation, theils aber Condensation. Es wird scheinbar durch den längeren Reactionsverlauf bedingt, bei den Ketonen dauert die Reaction 2—3 Monate.

Nachdem wir gefunden hatten<sup>2)</sup>, dass der Bromisobuttersäureester viel schneller als der Chloressigsäureester mit den Ketonen reagirt, blieb noch übrig, seine Einwirkung auf die Aldehyde zu untersuchen. Es erwies sich, dass auch in diesem Falle die Reaction ziemlich schnell vor sich geht, als Resultat aber bekommen wir die Ester der secundären  $\beta$ -Oxysäuren nach folgendem Schema.



Eine Reihe von Versuchen mit Isobutyraldehyd hat gezeigt, dass man am besten folgendermaassen verfährt: Eine Mischung molekularer Quantitäten von Bromester und Aldehyd wird auf trockenes Zink zusammengegossen, welches in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht und in ein kaltes Wasserbad gestellt wird. Nach 7—9 Tagen wird die Mischung 1—3 Stunden bei 60—70° erwärmt, wodurch sie sich stark verdichtet; am nächsten Tage wird sie mit Wasser zersetzt, indem man verdünnte Schwefelsäure beimischt, um das Zinkhydroxyd aufzulösen. Darauf wird die aufschwimmende Schicht des Productes abgetrennt, mit Wasser gewaschen, um das in ihm aufgelöste Ziukbromid zu entfernen, mit Calciumchlorid getrocknet und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1210.

<sup>2)</sup> s. die vorhergehende Mittheilung.

fractionirt. Auf solche Weise bekamen wir aus 48 g des Productes 26 g mit dem Siedepunkt 220–225°; aber auch in den Nebenfractionen fand sich das Hauptproduct.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}O_3$ .

Procente: C 63.83, H 10.63.

Gef. » » 63.59, 63.68, » 10.82, 10.86.

Bei Bestimmung des Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode in Benzollösung ist 178 gefunden worden statt der berechneten 188.

Der erhaltene Ester ist eine gelbliche, ziemlich dicke Flüssigkeit, von angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Druck von 140 mm siedet es bei 160° (C.) und bei 738.5 mm — 221–222°.

Die untersten Fractionen enthielten hauptsächlich Isobuttersäureester.

Das Verseifen des Esters wurde mit Baryumhydrat beim Kochen ausgeführt und dauerte 1 bis 2 Stunden. Die Ausbeute an roher syrupartiger Säure, welche aus dem Baryumsalz erhalten wurde, betrug ungefähr 58 pCt. der berechneten Quantität. Beim Aufbewahren im Exsiccator krystallisirt die Säure; beim Umkrystallisiren aus dem wässrigen Alkohol schied sich die Säure in Form von glänzenden prismatischen Krystallen aus; unter dem Mikroskope sieht man einzelne sechseckige Täfelchen unregelmässiger Form, zuweilen mit abgestumpften Höhen. Am leichtesten ist die Säure in Alkohol löslich, schwerer in Aether und am schwersten in Wasser (100 Theile Wasser bei 19° (C.) lösen 2.03 g Säure). Schmp. 92°. Auf den Polarisationsstrahl wirkt sie nicht.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{16}O_3$ .

Procente: C 60.00, H 10.00.

Gef. » » 60.05, » 10.18.

Für das Molekulargewicht habe ich 143 statt 160 erhalten; als Lösungsmittel wurde Essigsäure genommen.

Die Salze der Oxysäure sind alle in Wasser löslich; das Kupfersalz ist schwer löslich. Eine deutliche Krystallisation tritt nur beim Calciumsalz ein; unter dem Mikroskope sind lange Prismen mit gespitzten Enden zu bemerken.

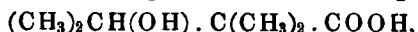
Analyse: Ber. für  $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$ .

Procente: Ca 11.17.

Gef. » » 10.99,  $H_2O$  3.57.

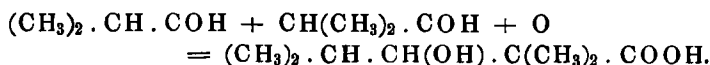
Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser, noch löslicher ist das Baryumsalz; bei langsamem Verdunsten wird es zu einer gummiartigen Masse; beim Trocknen wird diese weiss und lässt sich in Pulver zerreiben; leicht löslich in Alkohol; für dieses Salz ist für Baryum 29.95 pCt. statt 30.10 pCt. gefunden worden. Das Zinksalz ist löslicher in kaltem Wasser als in heissem.

Auf Grund der angeführten Analysen muss die Oxysäure die empirische Formel  $C_8H_{16}O_3$  haben; was die Constitution anbelangt, so wird sie, wie die oben angeführten Schemata zeigen, folgende sein:



d. h.  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -isopropyläthylmilchsäure.

Eine Säure von solcher Structur, jedoch mit dem Schmelzpunkt  $111-112^\circ$ , ist von Hantzsch und Wohlbrück bei Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäureester dargestellt worden <sup>1)</sup>. Hr. Barylowsch ist es gelungen, zu beweisen <sup>2)</sup>, dass diese Säure Diisopropylloxalsäure ist, welche vorher <sup>3)</sup> von Markownikow beschrieben war. Ausserdem hat noch Fossek <sup>4)</sup> eine Säure  $C_8H_{16}O_3$  (Schmp.  $92^\circ$ ) bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd erhalten, aber ihre Constitution ist noch nicht ermittelt worden. Es ist ausser Zweifel, dass seine Säure identisch mit der unserigen war und hat sich durch Oxydation des Productes der Aldolcondensation des Isobutyraldehyd gebildet:



Einwirkung von Schwefelsäure auf die Säure  $C_8H_{16}O_3$ . Bei der Destillation der Oxysäure mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) ging zuerst eine saure Flüssigkeit <sup>5)</sup> über, darauf erschienen neutrale Oeltropfen von campherartigem Geruch. Bei der Sättigung des Destillates mit Kaliumcarbonat erwies sich eine sehr geringe Quantität von saurem Producte, dessen Schmelzpunkt, nachdem es ausgeschieden worden war, bei  $91-92^\circ$  lag, d. h. es stellte die unveränderte Oxysäure dar.

Was das Neutralproduct anbelangt, so wurde die beste Ausbeute beim Erwärmen der krystallinischen Oxysäure mit verdünnter Schwefelsäure in einer geschlossenen Röhre bei  $140-150^\circ$  während sieben Stunden erhalten. Beim Oeffnen der Röhre wurde kein Druck bemerkt. Als bei einem solchen Versuche die Temperatur zufälligerweise sich höher als  $160^\circ$  gehoben hatte, erwies sich ein ziemlich grosser Druck, was von dem sich ausscheidenden Kohlensäureanhydrid abhängig war, dessen Anwesenheit mittels des Barytwassers bewiesen war. Die Siedetemperatur des Neutralproductes ist  $209-211^\circ$ ; und in jenem Versuche, wo die Bildung des Kohlensäureanhydrids beobachtet war, wurde noch eine Fraction mit Siedepunkt  $82.5-83.5^\circ$

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 249, 56; diese Berichte 20, 2332.

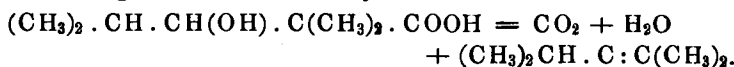
<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2463.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Chem. 70, 516 und 71, 268.

<sup>4)</sup> Monatsh. f. Chem. 4, 676.

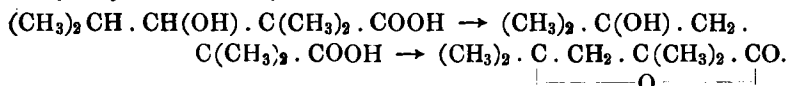
<sup>5)</sup> Bei der Destillation mit Wasserdampf verflüchtigt sich die Oxysäure in sehr geringer Quantität; dabei ist keine Zersetzung zu bemerken.

ausgeschieden. Das war nämlich Dimethylisopropyläthylen, welchem Markownikow<sup>1)</sup> und Pawlow<sup>2)</sup> den Siedepunkt 83° zuschreiben. Es entfärbt Brom und gab bei Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Resultate: C = 85.02 pCt. und H = 14.54 pCt.; berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>: C = 85.71 pCt. und H = 14.29 pCt. Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes erklärt sich leicht aus dem Zerfall der Oxysäure mit Ausscheidung von Kohlensäureanhydrid und Wasser:



Schwerer war es, die Natur des Neutralproductes mit dem Siedepunkt 209 — 211° zu bestimmen. Es löste sich, wenn auch schwer, im Wasser und die Lösung war neutral. In einer Kältemischung krystallisirt es in feinen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 53.5—54.5°; beim Aufbewahren im Exsiccator verflüchtigen sich diese. Beim Destilliren mit Wasser geht es ins Destillat über, aber das blaue Lakmuspapier wurde im Destillirkolben roth. Der letztere Umstand liess daran denken, ob nicht das untersuchte Product ein Lacton sei. Angesichts dessen war es interessant zu untersuchen, was für eine Säure sich aus ihm bei der Destillation mit Wasserdampf gebildet hatte; statt der Säure aber wurde aus ihm ein Neutralproduct ausgeschieden, ebenfalls von campherartigem Geruch. Dieser Umstand erinnert an die Eigenschaften der  $\gamma$ -Oxysäuren, welche in Wasserlösung existiren, aber beim Entfernen des Wassers sich in ein Lacton verwandeln.

Beim Erwärmen mit einer concentrirten Kalilauge löst sich das Neutralproduct langsam und lässt sich nicht mit Aether extrahiren; also hat sich dabei ein Kaliumsalz gebildet; nachdem sie mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgezogen worden war, erhielt man ebendasselbe Neutralproduct mit dem Schmelzpunkt 52.5—53.5°. Das wird alles verständlich, wenn wir die Möglichkeit der Isomerisation der  $\beta$ -Oxysäure in die  $\gamma$ -Säure zulassen:



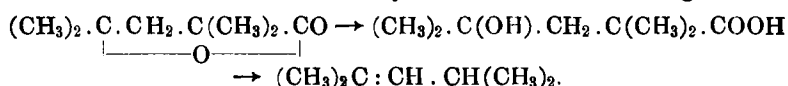
Die Isomerisation kann auf folgende Weise erklärt werden. Die  $\beta$ -Oxysäure verliert zuerst unter dem Einfluss von Schwefelsäure ein Molekül Wasser, und, da in der  $\alpha$ -Stellung kein Wasserstoff vorhanden ist, so nimmt ihn das Hydroxyl aus der  $\gamma$ -Stellung; wir bekommen also eine ungesättigte  $\beta$ - $\gamma$ -Säure:  $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$ ; die letztere aber muss, gemäss Fittig's Untersuchungen<sup>3)</sup>, bei Einwirkung von Schwefelsäure ein Lacton geben. Die Bildung des Kohlenwasserstoffes C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> muss wahrscheinlich durch die nächstfolgende Um-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1876, 518 und 1871, 268.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 173, 194.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 208, 55.

wandlung des Lactons erklärt werden, da bei niedrigerer Temperatur kein Ausscheiden von Kohlensäureanhydrid stattfindet. Das Lacton verwandelt sich also bei Addition von Wasser in  $\gamma$ -Oxysäure, welche durch Verlust von Kohlensäureanhydrid und Wasser  $C_7H_{14}$  giebt:



Es blieb noch übrig zu beweisen, dass die Zusammensetzung des Neutralproductes wirklich der Formel  $C_8H_{14}O_2$  entspricht. Leider musste zur Analyse ein flüssiges Product genommen werden, da seine Darstellung in krystallinischer Form sehr schwer ist und deshalb sind die Resultate der Analyse nicht ganz genau.

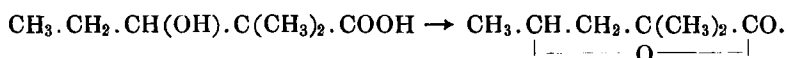
Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}O_2$ .

Procente: C 67.60, H 9.85.

Gef. » » 68.41, 68.18 » 10.19, 10.23.

Das Molekulargewicht ist in Benzollösung bestimmt worden: gef. 129.5, ber. 142.

Diese, wenn auch nicht genauen Resultate bei Zusammenstellung mit den oben erwähnten Thatsachen überzeugen uns, dass das Product der Zersetzung der Oxysäure wirklich ein Octolacton  $C_8H_{14}O_2$  ist. Noch mehr Ueberzeugung gewann diese Folgerung, nachdem Hr. Schischkowsky in meinem Laboratorium die  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -äthyläthylmilchsäure synthetisirt und auf ebendieselbe Weise ein Heptolacton, welches früher von Anschütz<sup>1)</sup> untersucht wurde, bekommen hatte:



Die untersuchte  $\beta$ -Oxysäure isomerisirt also unter dem Einfluss von Schwefelsäure in  $\gamma$ -Oxysäure, welche sich gleich in Octolacton verwandelt; bei einer höheren Temperatur erleidet das Octolacton selbst eine Zersetzung in Kohlensäureanhydrid und den Kohlenwasserstoff  $C_7H_{14}$ . Andere Zersetzungsproducte, wie z. B. Isobutyraldehyd und Isobuttersäure, sind nicht vorhanden. Die Ausbeute des Octolactons beträgt bis 94 pCt. der berechneten Quantität, die fehlenden 8 pCt. sind theils von den unvermeidlichen Verlusten, theils von Verkohlung abhängig, und endlich davon, dass im Destillat noch ein wenig von der unveränderten Oxysäure vorhanden ist.

#### Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Oxysäure $C_8H_{16}O_3$ .

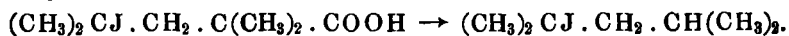
Eine Mischung von 2 g Oxysäure mit 7 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.96 nach Erwärmen auf einem Wasserbade während  $3\frac{1}{2}$  Stunden und darauf beim Kochen während einer halben Stunde gab 1.5 g eines neutralen dicken Oeles von einem charakteristischen

Lacton-Geruch; der Siedepunkt war ca. 210°. Bei einem anderen Versuche wurde das Gemisch 7 Stunden lang bei 150° in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt; beim Oeffnen der Röhre liess sich ein ziemlich starker Druck constatiren (Kohlensäureanhydrid). Es wurde ein dunkelbraunes Oel mit ca. 165° Sdp. ausgeschieden; angesichts der geringen Quantität dieses Productes ist es nicht gelungen, seine Natur zu bestimmen; wahrscheinlich stellte es das Jodür  $C_7H_{15}J$  dar.

Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Säure  $C_8H_{16}O_3$  verläuft also ganz analog der Reaction von Schwefelsäure; hier ist ebenfalls ein Lacton erhalten worden, bei erhöhter Temperatur aber ein Jodür, welches dem Kohlenwasserstoff  $C_7H_{14}$  entspricht; also auch beim Zerfallen der Oxysäure mit Jodwasserstoffsäure muss man zuerst die Isomerisation der  $\beta$ -Oxysäure in  $\gamma$ -Säure zulassen. Als erste Reactionsphase wird wahrscheinlich die Bildung von  $\beta$ -Jodsäure anzusehen sein, welche darauf in  $\gamma$ -Jodsäure isomerisirt; durch Abspaltung von Jodwasserstoffsäure erhalten wir dann das Octolacton:

$$\begin{aligned} (CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.COOH &\rightarrow (CH_3)_2CH.CHJ.C(CH_3)_2.COO \\ &\rightarrow (CH_3)_2C:CH.C(CH_3)_2.COOH \rightarrow (CH_3)_2CJ.CH_2.C(CH_3)_2.COO \\ &\rightarrow (CH_3)_2C.CH_2.C(CH_3)_2.CO \end{aligned}$$

Das Jodür aber muss sich durch Austritt von Kohlensäureanhydrid aus der  $\gamma$ -Jodsäure bilden:



Kiew, 10. November 1895.

### 558. J. W. Brühl: Ueber das Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 7. November.)

- I. Historisches und Theoretisches.
- II. Experimentelles: Reindarstellung. Siedetemperaturen. Haltbarkeit. Oberflächenwirkungen. Löslichkeit. Specificsches Gewicht. Explosivität. Spectrometrische Bestimmungen.
- III. Schlussfolgerungen. Constitution des Wasserstoffhyperoxyds. Constitution des Ozons und des Kohlenoxyds.

#### I. Historisches und Theoretisches.

Die Eigenschaften des Wasserstoffhyperoxyds sind, obschon dieser Körper Gegenstand zahlloser Untersuchungen ausgezeichneter Chemiker gewesen ist, heut noch fast ebenso räthselhaft, als sie es zur Zeit seiner Entdeckung durch Thenard im Jahre 1818 waren. Unter

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 247, 107.