

drängt wird¹⁾. Da, wie oben erwähnt ist, der Malonsäureester durch Salzsäure äusserst langsam verseift wird, so wird die entstandene Malonäthylestersäure die weitere Verseifung nur in ganz geringem Grade weiterführen, sodass selbst nach längerer Zeit die entstandene Säure durch eine gewöhnliche Titirung nicht messbar ist. Auf die Leitfähigkeit der Lösung aber wird sie einen merklichen Einfluss ausüben.

Wenn hier an den Anschauungen und Versuchen Hrn. Vorländer's, soweit sie sich auf die wässrigen Lösungen des Malonesters beziehen, Kritik geübt werden musste, so ist dagegen hervorzuheben, dass seine Arbeiten über die Existenz des Natriummalonsäureesters in alkoholischer Lösung vollständig beweisend sind. Von seiner Methode, den Grad der Salzbildung in alkoholischer Lösung mittels der Inversionsgeschwindigkeit des *l*-Menthons zu messen, sind sicher noch wichtige Aufschlüsse über Gleichgewichte und Verlauf von Reactionen in derartigen Lösungen zu erwarten.

Christiania, Chemisches Laboratorium der Universität.

251. C. M. van Marle und B. Tollens: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Isovaleraldehyd und auf Oenanthol²⁾.

(Eingegangen am 4. April 1903.)

1. Einleitung und Theoretisches.

Mehrfach ist von Tollens über die Einführung von Formaldehyd in aldehyd-¹⁾ und keton-artige Stoffe der Fettsäure-Gruppe bei Gegenwart von Kalk oder Baryt gearbeitet worden.

Hierbei sind Substanzen, welche mehrere Male die Gruppe $\text{CH}_2.\text{OH}$ (Methylol) enthalten und folglich mehrwerthige Alkohole sind, gebildet worden, und am leichtesten erklären sich diese Reactionen, wenn man von der Glykolformel, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, des Formaldehyds ausgeht und annimmt, dass ein Hydroxyl dieser Substanz mit Wasserstoff des organischen Körpers als Wasser austritt und $\text{CH}_2.\text{OH}$ sich an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffes biegt.

Es hat sich gezeigt, dass der Wasserstoff jener Kohlenstoffatome, welche der Aldehyd- oder Keton-Gruppe benachbart sind,

¹⁾ Vergl. J. J. A. Wijs, Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 514.

²⁾ Auszug aus der Dissertation²⁾ von C. M. van Marle, Göttingen 1903.

Atom für Atom durch $\text{CH}_2\text{.OH}$ ersetzt wird, und zugleich hat sich in den früheren Versuchen gezeigt, dass die Aldehyd- und Keton-Gruppen je 2 Wasserstoffe aufnehmen und zu $\text{CH}_2\text{.OH}$ resp. CH.OH werden.

Aus Acetaldehyd und Formaldehyd ist von Tollens¹⁾ und Wigand sowie Rave das Tetra-Methylol-Methan oder der Penta-Erythrit; $\text{C}(\text{CH}_2\text{.OH})_4$, hergestellt, aus Propionaldehyd und Formaldehyd von Hosäus²⁾ das Methyl-Tri-Methylol-Methan oder das Penta-Glycerin, $\text{CH}_3\text{.C}(\text{CH}_2\text{.OH})_3$, aus dem Isobutyraldehyd und Formaldehyd haben Apel und Tollens³⁾ das Penta-Glykol, $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{.OH})_2$ dargestellt usw., und überall hat sich die obige Regel bestätigt⁴⁾.

Wir suchten nun diese Regel durch Versuche mit noch anderen Aldehyden der Fettreihe zu prüfen, und es boten sich hier an leichter erreichbaren Stoffen der Valeraldehyd und das Oenanthol.

Der Isovaleraldehyd, $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{.COH}$, liess die Entstehung eines Tri-Methylol-Derivates, d. h. $(\text{CH}_3)_2\text{CH.C}(\text{CH}_2\text{.OH})_3$, erwarten, welches man auch als Di-Methyl-Penta-Glycerin oder nach der Genfer Nomenclatur als 2-Methyl-3.3-Dimethylol-butanol-(4):

$$\text{CH}_3\text{.CH.C}(\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2\text{.OH}})_2\text{.CH}_2\text{.OH}$$

kann.

Wir haben diese Substanz erhalten; sie krystallisirt gut. und ihre Natur als dreiwertiger Alkohol ist durch die Darstellung und die Eigenschaften des Tri-Acetats und des Tri-Benzoats bewiesen.

Aus dem Oenanthol kann ein Tetryl-Penta-Glycerin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{.CH}_2\text{.C}(\text{CH}_2\text{.OH})_3$, entstehen, doch ist dies nach unseren Versuchen schwer zu isoliren.

2. Experimentelles.

a) Darstellung und Eigenschaften des Di-Methyl-Penta-Glycerins.

Den Isovaleraldehyd bezogen wir zuerst von Kahlbaum, nachher stellten wir ihn jedoch aus Isoamylalkohol nach der von uns etwas modificirten Methode von Bouveault und Rousset⁵⁾ dar, indem wir in je 100 Th. heissen Amylalkohol aus einer Hahnpipette eine Lösung von 110 Th. Natriumbichromat, 90 Th. concentrirter Schwefelsäure und 225 Th. Wasser eintropfen liessen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 265, 316; 276, 58. ²⁾ Ann. d. Chem. 276, 75.

³⁾ Ann. d. Chem. 289, 36. ⁴⁾ s. a. Ann. d. Chem. 276, 82.

⁵⁾ Bull. soc. chim. [3] 11, 300.

Der Amylalkohol befand sich in einer grossen tubulirten Retorte mit schräg aufwärts gerichtetem Halse, welche in einem auf 110–120° geheizten Glycerinbade lag; an den Hals der Retorte schloss sich ein abwärts gerichteter Kühler, und in dem verbindenden T-Rohr war ein Thermometer, welches die Temperatur der übergehenden Dämpfe anzeigte, und welches wir nicht höher als 92.5° steigen liessen.

Die obere Schicht des Destillates enthielt den Isovaleraldehyd, sie lieferte durch fractionirte Destillation den reinen Aldehyd.

Von diesem Aldehyde wurden nach folgenden Verhältnissen

Isovaleraldehyd	1 Th.	1 Th.
40-procentiger Formaldehyd	3 »	2 »
Wasser	30 »	20 »
vorher mit einem Theile des Wassers zu Brei gelöschter Kalk 3 » 2 »		

grössere Mengen 24–36 Stdn. unter häufigem Schütteln an einem 30–50° warmen Orte (auf dem Dampfkessel) der Reaction unterworfen.

Dann wurde decantirt und der Kalkabsatz abgesogen.

Aus den filtrirten Flüssigkeiten wurde unter Benutzung der Bunsen-Tollens'schen Glasfaden-Tüpfelmethode¹⁾ der Kalk mit Oxalsäure ausgefällt, unter Beachtung, dass nicht Oxalsäure, sondern eher eine Spur Kalk in Lösung blieb.

Die Filtrate lieferten nach dem Eindampfen gelbe Syrupe, welche keine Zeichen von Krystallisation gaben; beim Destilliren derselben im Vacuum der Strahlpumpe ging, nachdem bis 70° ziemlich viel übergegangen war, und das Thermometer dann schnell auf 180° gestiegen war, der grösste Theil zwischen 180° und 190° über, worauf bis 200° nur noch wenig erhalten wurde.

Die Fraction 190–200° zeigte nach einigen Tagen Krystalle, und die Fraction 180–190° verwandelte sich nach dem Impfen mit diesen Krystallen im Laufe einiger Tage in einen Krystallbrei. Auch ein nicht destillirter Syrup schied nach dem Impfen im Laufe einiger Monate Krystalle ab.

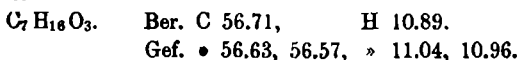
Die von dem allmählich noch weiter krystallisirenden Syrup durch Absaugen befreiten Krystalle wurden durch wiederholtes Schmelzen mit einigen Tropfen Wasser, Erstarrenlassen und Aufbringen auf Thon gereinigt; der Schmelzpunkt ging so allmählich auf 83–83.5° worauf er constant blieb, doch begann das Sintern bei 81°.

Die Krystalle zeigten sich unter dem Mikroskope als sehr schön polarisirende, etwas schiefwinklige Vierecke.

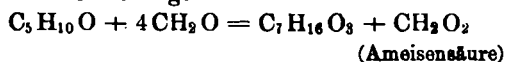
Die Substanz ist zuweilen auch nichtpolarisirend, denn, als die reine Substanz im Vacuum destillirt wurde, wobei sie bei ca. 185°

¹⁾ Ann. d. Chem. 292, 32 Anm.

übergang, erstarrte sie in der mit Wasser gekühlten Vorlage gallertartig, und ein auf einem Objectträger erstarrter Tropfen zeigte bei sofortiger Betrachtung (zwischen gekrenzten Nicols und Gypsplättchen) zwar Streifung aber keine Farben, nach einiger Zeit jedoch erschienen die Krystalle.



Die Zusammensetzung ist also diejenige des Di-Methyl-Penta-Glycerins, und Letzteres ist aus Isovaleraldehyd und Form-aldehyd nach der Gleichung:



(oder einer ähnlichen, in welcher die Umwandlung eines Theiles des Isovaleraldehydes in Isovaleriansäure einen Theil des Wasserstoffes geliefert hat) entstanden.

Das Di-Methyl-Penta-Glycerin ist ein weisser, beständiger Körper, der beim Erhitzen erst schmilzt und dann unter nur ganz geringer Zersetzung in einen farblosen Dampf von eigenthümlichem Geruch übergeht.

In Wasser und Alkohol ist es äusserst leicht löslich, in Aether, aus welchem es beim Verdunsten des Lösungsmittels in schönen, grossen Krystallen krystallisirt, schwerer löslich.

Die wässrige Lösung des Di-Methyl-Penta-Glycerins lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nicht ab. Diese Lösung reagirt neutral gegen Lakmuspapier; auf Zusatz von wenig einer verdünnten Boraxlösung reagirt sie sauer und erst nach Zusatz von mehr Borax alkalisch.

Zu einer Lösung von 2 g Di-Methyl-Penta-Glycerin in 20 g Wasser wurden von einer Lösung von 3.7 g Borax in Wasser zu 40 ccm successive verschiedene Mengen gegeben:

Zusatz von	1 ccm	Boraxlösung:	Reaction sauer.
»	»	4 »	»
»	»	10 »	»
»	»	20 »	amphoter
»	»	30 »	alkalisch.

b) Molekulargewichts-Bestimmungen.

1. Siedemethode mit Beckmann's Apparat.

	I	II	III
Wasser	20 ccm	20 ccm	20 ccm
Substanz	1 g	2 g ¹⁾	1 g
Siedep.-Erhöhung . . .	0.19 ⁰	0.31 ⁰	0.16 ⁰
Mol.-Gew. Gef.	137	167	162
Ber.		148	

¹⁾ vgl. Anm. zu S. 1345.

	I	I
Absol. Alkohol	18.59 g	18.59 g
Substanz	0.5266 »	0.837 »
Siedep.-Erhöhung	0.235°	0.365°
Mol.-Gew. Gef.	139	142
Ber.	148	

2. Gefriermethode.

Gebraucht wurde ein Apparat von sehr kleinen Dimensionen.

	I	II	III
Wasser	10 ccm	10 ccm	10 ccm
Substanz	1 g	1 g	2 g ¹⁾
Gefrierp.-Erniedrigung	1.27°	1.26°	2.43°
Mol.-Gew. Gef.	149	150	156
Ber.		148	

c) Oxydation des Di-Methyl-Pentaglycerins.

4 g Di-Methyl-Pentaglycerin, 40 g Kaliumbichromat, 50 g concentrirte Schwefelsäure und 160 g Wasser wurden 2 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, dann wurde unter Durchleiten von Wasserdampf abdestillirt. Das Destillat wurde durch Erwärmen mit Quecksilberoxyd von Ameisensäure befreit, nach Beseitigung des gelösten Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff, mit Soda gesättigt und eingedampft.

Der Rückstand gab beim Erhitzen mit arseniger Säure einen an Kakodyloxyd erinnernden Geruch, und mit Alkohol und Schwefelsäure einen solchen nach Buttersäure-Ester.

Silbersalze, welche wir durch Fällung mit Silbernitrat erhielten, gaben Zahlen, welche denen des Silberbutyrates ($\text{Ag} = 54.78$ pCt.) nahe kamen, aber etwas grösser als Letztere waren (Silberacetat hält 64.64 pCt. Ag), nämlich 55.74 pCt. und (von, einer anderen Bereitung) 56.32 pCt. Ag.

Es ist folglich bei der Oxydation ein Gemenge von Isobuttersäure und wahrscheinlich Essigsäure entstanden, und dies bestätigt die von uns angenommene Structur des Di-Methyl-Penta-Glycerins, denn von $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_2.\text{OH})_3$ muss, nachdem die leicht angreifbaren Methylol-Gruppen als Ameisensäure oder Kohlensäure entfernt worden sind, der Complex $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{C}$ bleiben, welcher zum grossen Theil als Isobuttersäure zu Tage tritt, theilweise aber weiter oxydirt werden wird, sodass auch Essigsäure entsteht.

¹⁾ Noch 1 g Substanz zu der vorigen Bestimmung.

d) Di-Methyl-Penta-Glycerin-Tri-Acetat.

3 g Di-Methyl-Pentaglycerin, 3 g wasserfreies Natriumacetat und 15 g Essigsäure-Anhydrid wurden eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht; Wasser schied aus der Flüssigkeit Oeltropfen ab, welche beim Schütteln mit Aether von Letzterem aufgenommen wurden.

Die ätherische, mit Soda entsäuerte Lösung liess beim Verdunsten ein Oel zurück, welches im Vacuum bei 196—199° destillierte und nach einigen Wochen in schönen, grossen, prismatischen Tafeln vom Schmp. 33—34° krystallisirte.

Der zur Zeit der Analyse noch flüssig gewesene Ester hat folgende Zahlen geliefert:

$C_7H_{13}(C_2H_3O_2)_3$. Ber. C 56.89, H 8.09.
Gef. » 57.07, 56.58, » 8.03, 8.22.

e) Di-Methyl-Penta-Glycerin-Tri-Benzoat.

Auch das Tri-Benzoat existirt, doch bildet es sich schwer, und es gelang nur mittels Benzoësäure-Anhydrid und Chlorzink, es zu gewinnen, indem die Baumann-Schotten-Panormow'sche Methode¹⁾ und das Erhitzen mit Benzoësäure und Salzsäure kein Resultat gaben.

5 g Di-Methyl-Penta-Glycerin, 25 g Benzoësäure-Anhydrid und ein Körnchen festes Chlorzink wurden etwa 3 Stunden lang im Glycerinbade auf 150—180° erhitzt. Die entstandene klare Lösung wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, mit Soda-lösung und Ammoniak neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt.

Der Aether liess beim Verdunsten einen klaren Syrup zurück, welcher nach 14 Tagen krystallisirte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen die Krystalle bei 55°.

$C_7H_{13}(C_7H_5O_2)_3$. Ber. C 73.00, H 6.14.
Gef. » 73.11, 73.25, » 6.51, 6.24.

0.5631 g des Benzoates wurden mit 20 ccm annähernd $\frac{1}{3}$ -Normal-Kalilauge bis zur Verseifung gekocht und dann mit $\frac{1}{3}$ -Normal-Oxalsäure zurücktitrirt. Zur Verseifung war so viel Kali erforderlich gewesen, wie 11.75 ccm $\frac{1}{3}$ -Normal-Oxalsäure entspricht. Berechnet für 3 Benzoylgruppen 11.01 ccm.

f) Schlussfolgerung.

Aus sämtlichen mitgetheilten Ergebnissen folgt, dass die aus Isovaleraldehyd und Formaldehyd entstandene Substanz als Di-Methyl-Derivat des von Hosaeus dargestellten Penta-Glycerins aufzufassen ist.

¹⁾ Diese Berichte 24, Ref. 971 [1891].

Eine Vergleichung der Eigenschaften der beiden Körper giebt Folgendes:

	Schmelzpunkt	Acetat		Benzoat Schmelzpunkt
		Schmelzpunkt	Siedepunkt im Vacuum	
Penta-Glycerin	199°	—	165°	90°
Di-Methyl-Penta-Glycerin	83—83.5°	33—34°	196—199°	55°

Interessant wäre die Herstellung von Mono-Methyl-Penta-Glycerin (oder Aethyl-Tetraglycerin), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3$, aus Normalbutyraldehyd und Formaldehyd; seine Eigenschaften werden voraussichtlich zwischen denen der beiden obigen Verbindungen liegen.

g) Versuche mit Oenanthol.

Die von uns mit dem Oenanthol angestellten Versuche haben nicht zu einer zur Untersuchung genügenden Menge an krystallisirter Substanz geführt.

Als je 30 g Oenanthol, 90 g 40-procentiger Formaldehyd, 700 g Wasser, 30 g Kalk (oder auch eine entsprechende Menge Baryt) so behandelt waren, wie beim Isovaleraldehyd beschrieben wurde, resultirten nach der Entfernung von Kalk und Baryt und nach dem Eindampfen Syrupe, welche nicht krystallisirten.

Beim Destilliren im Vacuum gingen gegen 195° und bis 225° ölige Flüssigkeiten über, welche z. Th. in Aether und Lignoïn löslich waren; der von diesen Flüssigkeiten nicht gelöste Antheil zeigte nach 6 Monaten Krystalle, deren Menge aber nicht zur Untersuchung genügte.

Ein Versuch, Acetate herzustellen, gab kein greifbares Resultat.

252. C. M. van Marle und B. Tollens: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd und Kalk auf Zimmtaldehyd¹⁾.

(Eingegangen am 4. April 1903.)

1. Einleitung und Theoretisches.

Die bisher von Tollens und seinen Mitarbeitern durch Einwirkung von Kalk oder Baryt auf Gemenge von Formaldehyd mit Aldehyden und Ketonen hergestellten mehrwerthigen Alkohole (s. a. die vorhergehende Abhandlung) sind sämmtlich aus Stoffen der Fettsäure-Gruppe bereitet, und mehrfache Versuche des Einen von

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von C. M. van Marle, Göttingen 1903.