

oxyd-Eisessig-Reaktion aufweist, nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte — kein Zweifel über seine Identität mit *p*-Amino-diphenylamin bestehen kann. Wie leicht sich dieses aus Arylhydroxylaminen bildet, wurde bereits bei anderer Gelegenheit erörtert<sup>1)</sup>.

V. Ergibt einen kaum wägbaren, dunklen Rückstand, der den Reaktionen nach *p*-Amino-phenol zu enthalten scheint.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des Eidgen. Polytechnikums.

### 121. Burckhardt Helferich: Über den $\gamma$ -Oxy-*n*-butan- $\alpha$ -aldehyd.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. April 1919.)

Von den einfachen aliphatischen Oxy-aldehyden sind solche mit dem Hydroxyl in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung bekannt.  $\gamma$ -Oxy-aldehyde fehlen bisher vollkommen. Und doch ist auch die Kenntnis dieser Körper erwünscht, allgemein, um sie mit den  $\gamma$ -Oxy-säuren bzw. den Lactonen vergleichen zu können, im besonderen, um zu entscheiden, ob die Eigenschaften, die man im Molekül der Aldosen dem  $\gamma$ -Hydroxyl beilegt, bei ihnen in eindeutiger Form zu erkennen sind. Der im Folgenden beschriebene  $\gamma$ -Oxy-*n*-butan- $\alpha$ -aldehyd ist der erste  $\gamma$ -Oxy-aldehyd.

Mit Hilfe der Ozon-Spaltung sollte aus dem Methylheptenol (Formel I), dargestellt durch Reduktion des Methylheptenons<sup>2)</sup> (Formel II), der  $\gamma$ -Oxy-butan- $\alpha$ -aldehyd (Formel III), das Pentan-ol-(4)-al-(1), entstehen. Harries und Langheld<sup>3)</sup> haben vor längerer Zeit ein Ozonid des Methylheptenols dargestellt, auch konstatiert, daß es beim Kochen mit Wasser Aldehydspaltung erleidet, aber die Spaltprodukte nicht näher untersucht.

- I.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2$   
(Methyl- $[\delta$ -metho- $\gamma$ -amylenyl]-carbinol),
- II.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ,
- III.  $\text{O} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ .

<sup>1)</sup> A. 390, 140—142 [1912], wo übrigens ein Druckfehler steht: S. 141, Zeile 4 von oben muß es heißen (statt *o*-Oxy-azoxybenzol) *o*-Oxy-azobenzol.

<sup>2)</sup> Wallach, A. 275, 171 [1893]. — Das zu den Versuchen verwandte Methylheptenon wurde zu einem verhältnismäßig niedrigen Preis von der Firma Schimmel & Co. in Miltitz-Leipzig bezogen, wofür ich ihr auch an dieser Stelle danke.

<sup>3)</sup> Kurt Langheld, Dissertation, Berlin 1904.

Bei den ersten Versuchen zeigte es sich, daß bei der Spaltung des Ozonids durch Erwärmen mit Wasser oder Eisessig der gesuchte Aldehyd nicht oder nur in geringer Ausbeute peroxydfrei erhalten wurde. Nach Harries kann man nun in solchen Fällen zur Gewinnung der Aldehyde die Ozonide in Äther mit Zinkstaub und Essigsäure reduzieren<sup>1)</sup>, ein Weg, den er beim Vanillin und Homo-vanillin mit gutem Erfolg beschritten hat<sup>2)</sup>. Dem folgend ergab sich als sehr gute Darstellungsmethode:

Behandlung des Methylheptenols in Eisessig mit (etwa 4-proz.) Ozon, Reduktion der so erhaltenen Lösung in Äther mit Zinkstaub bis zum Verschwinden der Peroxydreaktion (Färbung von Jodkalium-Stärke), Entfernung der überschüssigen Essigsäure, Abdestillieren vom Äther und Aceton und Fraktionieren des zurückbleibenden Aldehyds unter vermindertem Druck. Dies ergab Ausbeuten bis zu 78 % der Theorie.

Der so gewonnene Aldehyd ist eine mäßig leicht bewegliche Flüssigkeit von terpeninartigem Geruch und bitter-bäuzigem Geschmack.  $S_{D_{10}}$ . 63—65°,  $d_4^{17} = 1.016$ ,  $n_D^{17} = 1.4359$ . Er ist mit Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar. Aus der Lösung in Wasser wird er durch Kaliumcarbonat ausgesalzen, nicht aber durch Natriumsulfat oder Kochsalzlösung. Die frisch bereitete Lösung in Wasser enthält ihn in monomolekularer Form. Oxim, Phenylhydrazon und *p*-Nitro-phenylhydrazon konnten nur als Öle erhalten werden. Krystallisiert wurde das *p*-Brom-phenylhydrazon und das Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon (Reagens von v. Braun<sup>3)</sup>) dargestellt.

Eine Natriumbisulfid-Verbindung wird durch Auflösen des Aldehyds in 40-prozentiger Natriumbisulfidlösung (äquimolekulare Mengen) und Verdunsten im Exsiccator krystallinisch erhalten. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich.

Der Aldehyd färbt fuchsin-schweflige Säure langsamer, aber etwa ebenso stark wie der Acetaldehyd, auch bei kräftigem Überschuß von schwefliger Säure. Dies ist recht bemerkenswert, da man bisher geneigt war, das Fehlen dieser Eigenschaft bei den Aldosen der durch das  $\gamma$ -Hydroxyl ermöglichten  $\gamma$ -Oxyd-Form zuzuschreiben, andererseits aber das Pentanolal, zum größten Teil oder ganz, sehr wahrscheinlich als Tetrahydro-furan-Derivat zu formulieren ist. (Siehe weiter unten Formel V.) Aber die Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure kann.

<sup>1)</sup> C. Harries, A. 410, 5 [1915].

<sup>2)</sup> C. Harries und R. Haarmann, B. 48, 32 [1915].

<sup>3)</sup> B. 41, 2172 [1908].

wie schon E. Fischer und Zach bei der Anhydro-glucose<sup>1)</sup> feststellten, fürs erste nur mit Vorsicht zur Entscheidung solcher Fragen herangezogen werden.

Der Aldehyd ist in reinem Zustand einigermaßen haltbar. Er ist mit Wasserdampf flüchtig. Beim Destillieren unter Atmosphärendruck und beim längeren Aufbewahren, besonders im Exsiccator, spaltet er teilweise Wasser ab und geht in Öle über, die in kaltem Wasser nicht mehr löslich sind, beim Schütteln mit heißem Wasser jedoch wieder in Lösung gehen. Ob hierbei äußere oder innere Anhydridbildung stattfindet, ist noch nicht untersucht.

Eine auffallende Reaktion zeigt der Aldehyd mit Natronlauge. Mit etwa dem gleichen Volumen konzentrierter Natronlauge unter Eiskühlung übergossen, erstarrt er zu einem Brei von Krystallen, die sich beim Erwärmen zunächst mit gelbroter Farbe lösen, bei stärkerem Erhitzen ein dunkles, terpentinartig riechendes Öl abscheiden.

Konzentrierte Salzsäure verharzt den Aldehyd bei Zimmertemperatur langsam, beim Erhitzen rasch unter starker Braunschwarzfärbung. Konzentrierte Schwefelsäure färbt momentan, unter Erwärmung, dunkelrotbraun. Auch verdünnte Salzsäure verändert den Aldehyd beim Erhitzen: Eine 5-prozentige Lösung in *n*-Salzsäure färbt sich auf dem Wasserbad nach kurzer Zeit gelb unter Abscheidung von unlöslichen Ölen.

Mit Eisessig und Ammoniak gekocht, gibt der Aldehyd keine Fichtenspanreaktion (Unterschied vom Lävulin-aldehyd).

Fehlingsche Lösung reduziert er in der Kälte nicht, beim Kochen mäßig schnell und nicht stark. Die einprozentige Lösung verbraucht nur  $\frac{1}{8}$  der für eine einprozentige Traubenzucker-Lösung nötigen Fehlingschen Lösung. Ammoniakalische Silberlösung (bereitet nach Tollens<sup>2)</sup>) wird schon in der Kälte reduziert. Silberoxyd oxydiert den Aldehyd beim Kochen in wäßriger Lösung zur  $\gamma$ -Oxy-valeriansäure. Das charakteristische Silbersalz dieser Säure wurde aus dem Filtrat vom überschüssigen Oxyd und vom Silber durch Einengen gewonnen und durch Analyse und Vergleich mit einem aus Valerolacton dargestellten Silbersalz identifiziert.

Eine ziemlich empfindliche Reaktion auf den Aldehyd ist die folgende: Versetzt man seine wäßrige Lösung mit dem gleichen Volumen 5-prozentiger Phloroglucin-Lösung und etwas konzentrierter Salzsäure, so trübt sich die Flüssigkeit nach wenigen Sekunden, und es scheidet sich ein voluminöser weißer Niederschlag, amorph, ab. Einprozentige Lösungen des Aldehyds gaben diese Reaktion noch sehr stark, 0.1-prozentige nicht mehr.

<sup>1)</sup> B. 45, 460 [1912].

<sup>2)</sup> B. 15, 1635, 1828 [1882].

Mit Essigsäure-anhydrid gekocht, liefert das Pentanolal ein Monacetyl-Derivat. Dieses ist eine leicht bewegliche, schwach esterartig riechende Flüssigkeit, in Wasser nicht löslich, doch geht sie beim Schütteln mit Wasser von Zimmertemperatur allmählich, sehr rasch beim gelinden Erwärmen, in Lösung, unter Zerfall in Essigsäure und Aldehyd. Nur unter Abschluß von Feuchtigkeit ist sie haltbar.

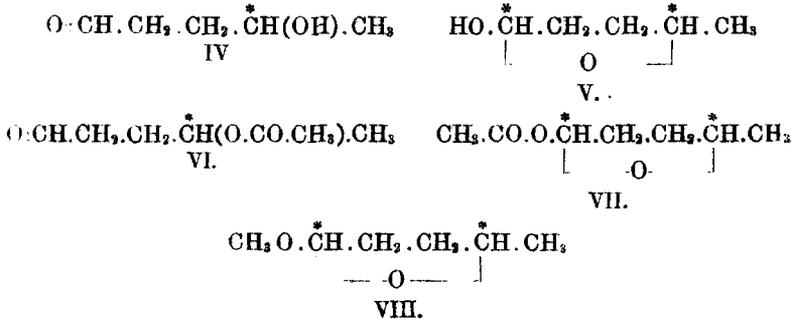
Bewahrt man den Aldehyd in trockener methylalkoholischer Salzsäure von 1 % 1—2 Tage bei Zimmertemperatur auf, so läßt sich ein acetalartiger Körper isolieren, der aber nur ein Methyl enthält, bei dem als zweites alkoholisches Hydroxyl das  $\gamma$ -Hydroxyl des eigenen Moleküls in Reaktion getreten ist und der damit völlig sowohl in der Zusammensetzung wie in der Entstehungsweise<sup>1)</sup> den Glucosiden entspricht (Formel VIII.), so wie diese in der größten Mehrzahl seit dem Vorschlag von E. Fischer<sup>2)</sup> formuliert werden. Das Methylhalbacetal des  $\gamma$ -Oxybutan- $\alpha$ -aldehyds (Methyl-2-methoxy-5-tetrahydro-furan) ist eine leicht bewegliche, flüchtige Flüssigkeit von acetalartigem Geruch. Es ist in Wasser nur mäßig löslich, mit Alkohol und Äther mischbar, mit Wasserdämpfen flüchtig. Fehling'sche Lösung reduziert es auch beim Kochen nicht, ammoniakalische Silberlösung erst in der Hitze und auch dann nur langsam:  $Sdp_{755} = 116-118^{\circ}$  (korr.). Von Alkali wird das Acetal auch bei Siedehitze nicht gespalten. Gegen verdünnte Säuren in der Kälte ist es ziemlich beständig. In einer etwa 5-proz. Lösung in *n*-Salzsäure konnte selbst nach 72-stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur kein Aldehyd mit Fehling'scher Lösung nachgewiesen werden. Eine ebenso starke Lösung in 5-*n*. Salzsäure reduzierte nach 3-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur erst sehr wenig. Beim Kochen konnte in einer 20-prozentigen Lösung in *n*-Salzsäure nach einer Stunde schon etwa 10 % des freien Aldehyds festgestellt werden. Aber quantitative Spaltungsversuche in der Hitze gaben kein klares Bild, da der Aldehyd durch Säuren sehr rasch weiter verändert wird. Eine Spaltung durch Emulsin konnte nicht festgestellt werden.

Während nach Entstehungsweise, Eigenschaften und Zusammensetzung für das Acetal von vornherein nur eine Formulierung (VIII.) möglich ist, hat man bei dem Monacetylkörper und bei dem freien Aldehyd die Wahl zwischen 2 Formeln (VI. oder VII. bzw. IV. oder V.). Bei dem Monacetyl-Derivat spricht die leichte Spaltbarkeit dafür, daß kein Ester wie in Formel VI, sondern eine Verbindung zwischen Säure und Aldehyd (Formel VII.) vorliegt. Auch dies findet in der

<sup>1)</sup> B. 28, 1145 [1895].

<sup>2)</sup> B. 26, 2400 [1893].

Zuckergruppe sein Analogon: Bei den Pentacycl-hexosen ist der am Aldehyd-Kohlenstoffatom haftende Säurerest leichter als die anderen abspaltbar, wie die Verwandlung in Aceto-bromglucose beweist. Beim freien Aldehyd ist eine Entscheidung zwischen beiden Formeln auf Grund chemischer Eigenschaften fürs erste noch nicht möglich.



Hier konnte die Bestimmung der Molekularrefraktion und ihr Vergleich mit den für die Formeln IV. und VI. einerseits, V., VII. und VIII. andererseits berechneten Werten weiterhelfen, denn die beiden Formelreihen sind um das Mehr oder Weniger eines Carbonyl- oder Äther- bzw. Hydroxyl-Sauerstoffs verschieden, ergeben also eine um mehr als 0.5 verschiedene Molekularrefraktion. Ein Grund für besondere Exaltationen ist bei keiner Formel ersichtlich.

	M <sub>D</sub> gef.	ber. <sup>1)</sup>	für	ber. <sup>1)</sup>	für
Aldehyd . . . . .	26.27	26.26	(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O'O'O)	26.83	(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O'O'")
			Formel V.		Formel IV.
Monoacetyl-aldehyd	35.74	35.62	(C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> 'O'")	36.19	(C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> 'O'")
			Formel VII.		Formel VI.
Halbacetal d. Aldehyds	31.04	30.99	(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> 'O)		
			Formel VIII.		

Wie diese Zusammenstellung zeigt, entscheidet die Molekularrefraktion für die Formulierung als Tetrahydrofuran-Derivate, auch beim freien Aldehyd. Freilich ist bei diesem ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen denkbar, das zwar weitgehend nach der einen Seite verschoben ist, aber doch auch Reaktionen des freien Carbonyls zuläßt<sup>2)</sup>.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die Formeln IV. und VI. je ein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweisen, die Formeln

<sup>1)</sup> Nach Roth-Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch (1911).

<sup>2)</sup> Zur chemischen Entscheidung dieser Frage ist vielleicht ein Vergleich dieses Aldehyds mit dem am  $\gamma$ -Hydroxyl methylierten Aldehyd förderlich. Ich hoffe, in einiger Zeit darüber berichten zu können.

V., VII., VIII. deren zwei (mit \* bezeichnet). Dementsprechend sind die dargestellten Substanzen Racemkörper, vielleicht sogar Gemische von solchen.

#### Versuche.

##### $\gamma$ -Oxy-*n*-butan- $\alpha$ -aldehyd.

In 20 g Methyl-heptenol, gelöst in 30 ccm Eisessig, leitet man unter Eiskühlung einen kräftigen Strom etwa 4—5-proz. Ozons, bis eine Probe der Flüssigkeit Bromlösung in Eisessig nicht mehr entfärbt. Diese Lösung wird mit 150 ccm Äther verdünnt und 20 g Zinkstaub in einer Portion zugegeben. Durch zeitweise Eiskühlung hält man die sich erwärmende Flüssigkeit dicht unter dem Kochpunkt. Wenn die spontane Erwärmung nachläßt, kühlt man in Eis ab, gibt 10 ccm Wasser zu und läßt die Temperatur dann wieder bis dicht unter den Kochpunkt der Flüssigkeit ansteigen. (Gibt man das Wasser ohne vorherige Eiskühlung zu, so wird die Reaktion leicht zu stürmisch.) Während der ganzen Operation muß geschüttelt oder gerührt werden. Die Flüssigkeit färbte zunächst Jodkalium-Stärke-Papier sehr rasch, gegen Ende der Reaktion immer langsamer. Manchmal muß, um die Reduktion zu Ende zu führen, noch etwas Zinkstaub und Wasser zugegeben werden. Sobald ein Tropfen der Flüssigkeit auch nach 5 Minuten keine Färbung mit Jodkalium-Stärke mehr hervorruft, wird mit 100 ccm Äther verdünnt und von den ausgeschiedenen Zinksalzen abgesaugt. Der Rückstand wird noch zweimal mit etwas Äther ausgezogen, die vereinigten Filtrate mit eiskalter konzentrierter Kaliumcarbonat-Lösung bis zur Bindung der Essigsäure geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird aus einem Wasserbade von höchstens 50° verdampft und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Bei 12 mm Druck geht die Hauptmenge zwischen 63° und 67° über. Ausbeute bis zu 12.5 g oder 78% der Theorie. Es bleibt stets ein geringer hochsiedender Rückstand, wohl Kondensationsprodukte des Aldehyds, aus dem bisher nichts Einheitliches isoliert werden konnte.

Zur völligen Reinigung wurde nochmals destilliert: Sdp<sub>10mm</sub>. 63—65°.

0.1540 g Sbst.: 0.3332 g CO<sub>2</sub>, 0.1376 g H<sub>2</sub>O.      0.1574 g Sbst.: 0.3372 g CO<sub>2</sub>, 0.1397 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (102.105). Ber. C 58.79,      H 9.87.  
Gef. » 59.03, 58.45, » 10.00, 9.93.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Wasser gab folgende Werte:

Lösungsmittel . . . . .	30.58 g	
Angewandte Substanz . . . .	0.5307 g	0.7132 g
Depression . . . . .	0.328°	0.438°
Molekulargewicht . . . . .	98.4	99.0
> ber. . . . .	102.105	
$d_4^{17} = 1.016$	$n_D^{17} = 1.4359$	

Oxydation des  $\gamma$ -Oxy-butan- $\alpha$ -aldehyds  
zur  $\gamma$ -Öxy-valeriansäure.

1 g Aldehyd wurde in 40 ccm Wasser mit 2 g Silberoxyd 1 Stunde lang gekocht, vom Silber und überschüssigem Silberoxyd abfiltriert und auf dem Wasserbade stark eingeengt, nochmals filtriert und in Eis abgekühlt. Es krystallisiert in dünnen, z. T. zu Rosetten vereinigten Plättchen das Silbersalz der  $\gamma$ -Oxy-valeriansäure. Ausbeute: 0.6 g, der Rest beim Eindampfen der Mutterlauge.

0.2090 g Sbst.: 0.2038 g CO<sub>2</sub>, 0.0765 g H<sub>2</sub>O, 0.1006 g Ag (als Rückstand im Schiffchen).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Ag (224.98). Ber. C 26.68, H 4.03, Ag 47.95.  
Gef. > 26.60, > 4.10, > 48.13.

Ein Vergleichspräparat aus Valerolacton zeigt dasselbe Aussehen.

*p*-Brom-phenylhydrazon des  $\gamma$ -Oxy-butan- $\alpha$ -aldehyds.

1 g Aldehyd wurde mit 1.9 g *p*-Brom-phenylhydrazin in 10 ccm abs. Alkohol 1 Stunde rückfließend gekocht, dann 20 ccm Wasser zugegeben. Es fällt in geringer Menge ein dunkles Öl, von dem abgegossen wurde. Durch weiteren Zusatz von Wasser fällt das gesuchte Hydrazon, zunächst ölig, doch wird es beim Reiben rasch fest. Es wurde in wenig Äther gelöst, die Lösung mit Kaliumcarbonat kurz getrocknet und durch allmählichen Zusatz von Ligroin das *p*-Brom-phenylhydrazon des Pentanolals gefällt: hellbraune wetzsteinförmige Krystalle.

0.1523 g Sbst.: 0.2708 g CO<sub>2</sub>, 0.0754 g H<sub>2</sub>O. — 0.1613 g Sbst.: 14.9 ccm N (18°, 754.5 mm). — 0.2036 g Sbst.: 0.1414 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O N<sub>2</sub>Br (271.12). Ber. C 48.71, H 5.58, N 10.34, Br 29.48.  
Gef. > 48.51, > 5.54, > 10.75, > 29.56.

Die Substanz beginnt gegen 85° zu sintern und schmilzt bei 88—89° (korr.)

Diphenyl-methan-*p*-dimethyl-dihydrazon.

1 g des Dihydrazins<sup>1)</sup> wurde mit 0.8 g Aldehyd in 10 ccm abs. Alkohol 2 Stunden lang rückfließend gekocht und nach dem Erkalten die Lösung in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein Öl ab, das ziemlich rasch fest wird.

<sup>1)</sup> v. Braun, B. 41, 2172 [1908].

Nach dem Trocknen wurde es zweimal aus je 40 ccm abs. Äther umkrystallisiert und das Hydrazon so in mikroskopischen, zu dichten Drusen vereinigten Krystallen gewonnen. Die Substanz ist fast farblos mit einem schwachen Stich ins Gelbe.

0.1389 g Sbst.: 15.7 ccm N (15°, 761 mm).

$C_{25}H_{36}O_2N_4$  (424.46. Ber. N 13.20. Gef. N 13.41.

Die Substanz schmilzt bei 84—85° (korr.) nach geringem Sintern von 81°.

Acetyl- $\gamma$ -oxy-*n*-butan- $\alpha$ -aldehyd  
(Methyl-2-acetoxy-5-tetrahydro-furan).

20 g  $\gamma$ -Oxy-butan- $\alpha$ -aldehyd wurden in 30 g Essigsäure-anhydrid 1 Stunde lang rückfließend gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich dabei stark dunkelrot. Beim Fraktionieren bei 11 mm gingen zunächst Essigsäure und überschüssiges Essigsäure-anhydrid fort, von 50—70° folgt etwas unveränderter Aldehyd, dann destillierten von 70—90° etwa 9 g einer in Wasser unlöslichen Substanz. Im Kolben bleibt ein erheblicher zähflüssiger Rückstand. Der zuletzt übergegangene Anteil wurde nochmals fraktioniert und bei 9 mm der zwischen 73° und 78° übergehende Anteil gesondert aufgefangen: 3.5 g.

0.1564 g Sbst.: 0.3329 g  $CO_2$ , 0.1179 g  $H_2O$ .

$C_7H_{12}O_2$  (144.135). Ber. C 58.30, H 8.40.

Gef. » 58.07, » 8.44.

$d_4^{18.2} = 1.037$        $n_D^{18.2} = 1.4278$ .

Methylhalbacetal des  $\gamma$ -Oxy-*n*-butan- $\alpha$ -aldehyds  
(Methyl-2-methoxy-5-tetrahydro-furan).

20 g  $\gamma$ -Oxy-butan- $\alpha$ -aldehyd wurden in 140 ccm trockenem Methylalkohol, der 1% Chlorwasserstoff enthielt, 36 Stunden lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann wurde die Lösung mit 2 g festem Kaliumcarbonat versetzt und, ohne zu filtrieren, mit gutem Fraktionieraufsatz auf dem Wasserbade eingedampft. Die zurückbleibende, schwach gelbgefärbte Lösung wurde mit 100 ccm Äther versetzt und, zur Bindung des Methylalkohols, mit 20 g grob zerriebenem Chlorcalcium unter zeitweisem Umschütteln mehrere Stunden aufbewahrt. Von der zähen Chlorcalciumlösung wurde die ätherische Lösung abgossen, mit Bariumoxyd getrocknet und der Äther aus einem Wasserbade von zuletzt 60° verdampft. Der Rückstand wurde bei Atmosphärendruck (755 mm) fraktioniert und das von 110—130° übergehende gesondert aufgefangen. Nach weiterem zweimaligen Fraktionieren gingen von 116—118° bei 755 mm 7.2 g einer leicht beweglichen, angenehm acetalartig riechenden Flüssigkeit, das gesuchte Halbacetal, über.

0.1431 g Sbst.: 0.3235 g CO<sub>2</sub>, 0.1332 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (116.13). Ber. C 62.03, H 10.42.

Gef. » 61.67, » 10.42.

$$d_4^{16} = 0.9291 \quad n_D^{16} = 1.4110.$$

Das Studium der  $\gamma$ -Oxy-aldehyde soll fortgesetzt und auch auf andere Vertreter dieser Körperklasse ausgedehnt werden.

## 122. F. Arndt: Aufarbeitung von Jodrückständen.

(Eingegangen am 7. April 1919.)

Da bei der gegenwärtigen Jodknappheit die Wiedergewinnung des Jods aus großen Mengen mehr oder weniger verdünnter Jod-Jodidlösung wohl in den meisten chemischen Instituten zu einer häufig auszuführenden Operation geworden ist, so wird vielleicht manchem das folgende Verfahren willkommen sein, welches unter Benutzung altbekannter Reaktionen eine bequeme und billige Isolierung des Jods ermöglicht, aber anscheinend bisher nicht angewandt worden ist. Als Oxydationsmittel verbraucht wird dabei im wesentlichen nur die dem vorhandenen Jodid äquivalente Menge gasförmigen Sauerstoffs, der ja wohl auch heute überall bequem und billig zur Verfügung steht. Als Überträger dient eine kleine Menge von Stickoxyden, die man durch Zusatz von ein wenig Nitrit zu der angesäuerten Flüssigkeit erzeugt. Man verfährt wie folgt:

Eine große Flasche ist durch einen durchbohrten Gummistopfen verschließbar, durch den fast bis auf den Boden ein Gaseinleitungsrohr führt, welches mit dem Einleitungsrohr einer leeren Waschflasche durch einen nicht zu kurzen Schlauch verbunden wird; das andere Rohr der Waschflasche wird an den Gasometer, in den man den Bomben-Sauerstoff umzufüllen hat, angeschlossen. Die Jodrückstand-Lösung wird in die Flasche gebracht, welche sie nicht mehr als zur Hälfte füllen soll, mit roher konzentrierter Schwefelsäure angesäuert, der Gasraum der Flasche bei locker aufliegendem Stopfen mit Sauerstoff gefüllt, dann der Gasometerbahn geschlossen und ein wenig Nitritlösung in die Flasche gegossen, bis der Gasraum intensiv rot gefärbt ist. Dann drückt man den Stopfen fest ein und öffnet den Gasometerbahn. Sofort oder nach ganz leichtem Umschwenken tritt der Sauerstoff lebhaft in die geschlossene Flasche ein. Man schüttelt nun, zuerst vorsichtig, dann kräftig und dauernd. Dabei fühlt man, wie der Sauerstoff weiterhin stürmisch eingesogen wird.