

OTTO NEUNHOEFFER und HANS NEUNHOEFFER<sup>1)</sup>

## $\alpha,\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-butyraldehyd und $\alpha,\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-buttersäure

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin

(Eingegangen am 16. Juni 1961)

Die  $\alpha,\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-alkanale bilden ohne  $H^{\oplus}$ -Ionenkatalyse spontan die durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierten Paraldehyde. Ihre Bildungstendenz nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. Bei der Oxydation zu den Bis-hydroxymethyl-carbonsäuren stört die Retro-Aldolisierung. Überraschenderweise gelang es, Buttersäure mit Formaldehyd zu  $\alpha,\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-buttersäure umzusetzen.

$\alpha,\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-butyraldehyd (Ia) ist in der Literatur nur in einer Patentschrift<sup>2)</sup> ohne nähere Angaben von Eigenschaften erwähnt, obwohl er ein (allerdings nicht isoliertes) Zwischenprodukt bei der Darstellung des technisch wichtigen 1.1.1-Tris-hydroxymethyl-propans (Trimethylolpropan) aus Butyraldehyd und Formaldehyd ist. Von aliphatischen Bis-hydroxymethyl-aldehyden ist der  $\alpha,\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-propionaldehyd von H. KOCH und P. ZENNER<sup>3)</sup> und der  $\alpha,\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-isovaleraldehyd von R. LICHTENSTERN<sup>4)</sup> dargestellt und beschrieben worden. Die von diesen Autoren angegebene sehr geringe Wasserlöslichkeit ließ allerdings an der angegebenen Struktur zweifeln. Eine gemeinsame Eigenschaft der bisher bekannten Bis-hydroxymethyl-aldehyde ist ihre leichte Zersetzlichkeit, die selbst im Vakuum keine Reinigung durch Destillation erlaubt. Das Gleichgewicht der Aldolbildung liegt also nicht eindeutig auf der Seite der Synthese.

Wir stellten den Bis-hydroxymethyl-butyraldehyd (Ia) entsprechend den Angaben von KOCH und ZENNER<sup>3)</sup> durch Umsetzung von Butyraldehyd mit 2 Äquiv. wäßriger Formaldehydlösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat dar. Die Reaktion läuft langsam und ohne merkliche Erwärmung ab. Nach 4 Tagen ist der Geruch der beiden Ausgangsaldehyde verschwunden und Ia scheidet sich in 95-proz. Ausbeute als klares, zähes farbloses Öl über der wäßrigen Schicht ab. Der Aldehyd reagiert auffällig langsam mit fuchsinschweflicher Säure und ammoniakalischer Silbersalzlösung in der Kälte, er ließ sich durch das 2.4-Dinitrophenylhydrazon und das Diacetat charakterisieren. In Wasser, Petroläther, Cyclohexan und Schwefelkohlenstoff ist er praktisch unlöslich, löslich in Benzol, leicht löslich in Äther, Aceton, Methanol und Äthanol.

Die Reaktionsträgheit gegenüber Aldehydreagenzien und die unerwarteten Löslichkeitseigenschaften legten für das erhaltene Produkt Paraldehydstruktur nahe. Die kryoskopische Bestimmung des Mol.-Gewichts in Benzol ergab den genauen Wert der trimeren Verbindung. Dagegen wurde in Eisessig der Wert des Monomeren gefun-

<sup>1)</sup> Aus der Diplomarb. H. NEUNHOEFFER, Humboldt-Univ. Berlin 1959.

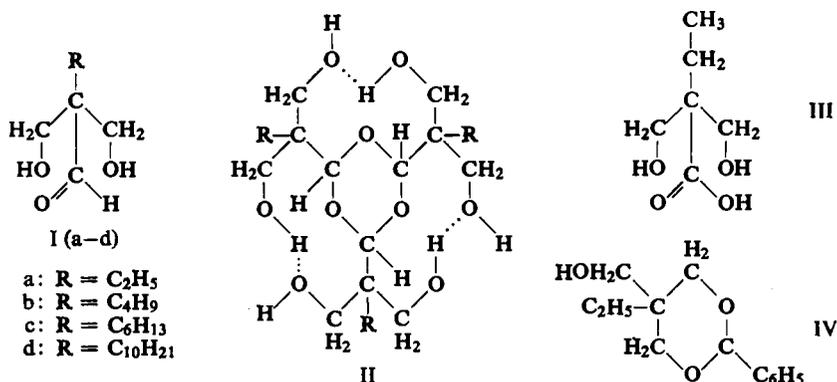
<sup>2)</sup> IG FARBENINDUSTRIE AG (Erf.: W. FITZKY, A. HENDSCHEL und H. PERSIEL), Dtsch. Reichs-Pat. 759030, C. 1953, 3334; BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK (Erf.: J. ASCHENBRENNER), Dtsch. Bundes-Pat. 857951, C. 1953, 2834.

<sup>3)</sup> Mh. Chem. 22, 443 [1901].

<sup>4)</sup> Mh. Chem. 26, 497 [1906].

den. Nimmt man an, daß die Hydroxygruppen durch die Bildung von Wasserstoffbrücken die trimere Form stabilisieren, so kann man eine Art Coronenstruktur (II) diskutieren. Kristallisation war trotz der scheinbar hohen Symmetrie nicht zu erwarten, da sich drei neue Asymmetriezentren ausbilden. Eine trimere Halbacetalstruktur mit Zwölfring erscheint uns unwahrscheinlich, da sie mit dem dimeren Achtring im Gleichgewicht stehen müßte, und die Bedingungen für eine Stabilisierung durch Wasserstoffbrücken ungünstig wären.

In der Tat ist das IR-Spektrum der ungelösten Substanz mit dieser Annahme (II) vereinbar. Die Banden der primären Hydroxygruppen bei 3590–3650/cm fehlen praktisch völlig. Dafür tritt bei 3400/cm die breite, für Wasserstoffbrückenbindungen typische Bande auf. Zwischen 2850 und 2960/cm liegen die erwarteten Banden der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Die CH-Frequenzen der Aldehydgruppe bei 2720 und 2820/cm treten nicht auf. Ebenso fehlt die für die  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe typische Bande bei 1720–1740/cm fast völlig. Im Kalottenmodell erwies sich der Aufbau eines derartigen Moleküls als durchaus möglich. Es handelt sich hierbei offensichtlich um einen Fall, bei dem die Paraldehydbildung spontan, d. h. ohne Wasserstoffionenkatalyse verläuft. Selbstverständlich bedarf auch die rückläufige Reaktion nicht der Katalyse. Wahrscheinlich beruht die Möglichkeit, Ia trotz der nicht besonders günstigen Lage des Aldolisierungsgleichgewichts in nahezu quantitativer Ausbeute zu isolieren, auf dem Ausscheiden aus der wäßrigen Phase in Form des Trimeren, das seinerseits jedoch insbesondere gegen thermische Beeinflussung wenig stabil ist.



$\alpha,\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-capronaldehyd (Ib) und  $\alpha,\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-caprylaldehyd (Ic) ließen sich analog durch Reaktion von Capron- bzw. Caprylaldehyd mit wäßriger Formaldehydlösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat darstellen. Die Umsetzung benötigt jedoch ca. 14 Tage. Auch in diesen Fällen scheiden sich die Bis-hydroxymethyl-aldehyde (Ib und Ic) als klare, zähe Öle ab und können durch Aufnehmen in Äther isoliert werden. Da sie jedoch thermisch wesentlich weniger stabil sind als Ia, kann man sie nicht dadurch reinigen, daß man bei mäßig erhöhter Temperatur im Vakuum unumgesetzten Formaldehyd und Fettaldehyd abdestilliert. In diesem Fall befreiten wir die Rohprodukte von unumgesetztem Ausgangsaldehyd durch Ausschütteln ihrer ätherischen Lösungen mit Natriumhydrogensulfidlösung.

Im Gegensatz zu Ia sind Ib und Ic auch in reinem Zustand nicht längere Zeit haltbar. Ihre IR-Spektren unterscheiden sich praktisch nicht von Ia, was mit einiger Sicherheit für übereinstimmende, trimere Struktur spricht.

Der  $\alpha,\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-laurinaldehyd (Id) war nicht mehr in reiner Form erhältlich. Offensichtlich ist das Gleichgewicht der Aldolbildung zu sehr nach der Seite der Spaltungsprodukte verschoben.

Von den  $\alpha,\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-fettsäuren ist bisher nur die Bis-hydroxymethyl-propionsäure beschrieben. H. KOCH und P. ZENNER<sup>3)</sup> acetylierten und oximierten Bis-hydroxymethyl-propionaldehyd; die aus der Oximinogruppe durch Wasserabspaltung gebildete Nitrilgruppe und die beiden Acetylgruppen wurden schließlich verseift. Die selben Autoren geben weiterhin an, die Bis-hydroxymethyl-propionsäure nach CANNIZZARO durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf den Bis-hydroxymethyl-propionaldehyd erhalten zu haben, doch fehlen nähere quantitative Versuchangaben. Später wurde die gleiche Verbindung von M. KOHN und A. MENDELEWITSCH<sup>5)</sup> auf anderem Weg dargestellt. Allerdings differieren die Schmelzpunktangaben um etwa 20°.

Wir versuchten Ia direkt zu oxydieren. Am geeignetsten erwies sich hierzu Wasserstoffperoxyd, wobei der Aldehyd unter energischen Bedingungen, nämlich in siedender Acetonlösung mit 18.5-proz. Wasserstoffperoxyd behandelt werden mußte. Die Ausbeute an der schlecht kristallisierenden Säure blieb mäßig. Auch Mn<sup>II</sup>-, Fe<sup>II</sup>- oder Fe<sup>III</sup>-Salzkatalyse verbesserte das Oxydationsergebnis nicht. Dagegen erschwerte ihre Anwendung die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, da die  $\alpha,\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-buttersäure (III) ein starkes Komplexbildungsvermögen gegenüber Schwermetallionen zeigt.

Die weiteren Versuche zur Darstellung von III wurden papierchromatographisch überprüft. Bei der Oxydation von Ia mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oder mit ammoniakalischer Silberlösung unter den verschiedensten Bedingungen wurde keine kristallisierte Säure erhalten, jedoch ließ sich ihre Bildung in jedem Fall papierchromatographisch nachweisen. Die Ergebnisse bei den verschiedenen Oxydationsverfahren sind im Einklang mit der trimeren, in alkalischer Lösung beständigen Struktur des Aldehyds; so kann ein Angriff des Oxydationsmittels nicht spezifisch an der Aldehydgruppe erfolgen, während die Hydroxygruppen, vielleicht aus sterischen Gründen, dem Angriff des Oxydationsmittels stärker ausgesetzt sind. Die leicht saure Reaktion des von uns verwendeten Wasserstoffperoxyds dürfte den für die Oxydation günstigsten pH-Wert geschaffen haben.

Da die direkte Oxydation von Ia nicht befriedigend verlaufen war, versuchten wir das Diacetylderivat zu oxydieren. Dieses konnte unter Verzicht auf die Isolierung der diacetylierten Säure mit Permanganat in Aceton in etwa 50-proz. Ausbeute zu III oxydiert werden. Eine Disproportionierung von Ia gelang im Gegensatz zu den Ergebnissen von Koch und Zenner beim  $\alpha,\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-propionaldehyd nicht. Auf Grund der bei der Aufarbeitung isolierten Produkte nehmen wir an, daß in dem stark alkalischen Milieu die Aldolisierung teilweise rückläufig wird und sich sämtliche Spaltprodukte an der Disproportionierung beteiligen.

Weiter versuchten wir, III durch gemäßigte Oxydation von Tris-hydroxymethyl-propan darzustellen. Außer einer Angabe des Schmp. <sup>6)</sup>, die wir bestätigen können, sind die Angaben

<sup>3)</sup> Mh. Chem. 42, 233 [1921].

<sup>6)</sup> J. M. DERFER, K. W. GREENLEN und C. E. BOORD, J. Amer. chem. Soc. 67, 1863 [1945].

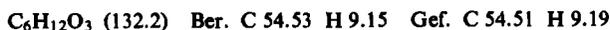
in der Literatur häufig widersprechend. Reines 1.1.1-Tris-hydroxymethyl-propan ist eine farblose, kristalline Substanz, die sich im Gegensatz zu verschiedenen Literaturangaben nicht verändert. Geringe Verunreinigungen machen es so stark hygroskopisch, daß es sich in wenigen Minuten an der Luft verflüssigt. Die beste Reinigung erzielten wir durch mehrmalige fraktionierte Vakuumdestillation. Eine direkte Oxydation mit Permanganat gelang nicht, da das Tris-hydroxymethyl-propan mit den niedrigeren Wertigkeitsstufen des Mangans stabile unlösliche Komplexe bildet, die es der weiteren Reaktion entziehen. Wir legten daher zwei Hydroxygruppen durch Acetalisierung mit Benzaldehyd fest. Das in glatter Reaktion gebildete 5-Hydroxymethyl-5-äthyl-2-phenyl-1.3-dioxan (IV) zeigt Sdp.<sub>15</sub> 202–203° und Schmp. 68°. Seine Oxydation zu III gelang mit Kaliumpermanganat in Aceton nur zu 5–10% d. Th.

Schließlich versuchten wir, Formaldehyd direkt mit Natriumbutyrat umzusetzen. Unter den Versuchsbedingungen durfte sich keine Acrylsäure bilden, etwa in Analogie zur Perkin-schen Zimtsäuresynthese. Die Acrylsäurebildung aus Carbonsäuren und Formaldehyd ist in einer Patentschrift<sup>7)</sup> beschrieben. Hierbei wird in der Gasphase in Gegenwart von Dehydrationskatalysatoren gearbeitet. K. N. WELSCH<sup>8)</sup> hat weiter durch Umsetzung von Malonsäure mit Formaldehyd die Bis-hydroxymethyl-malonsäure erhalten. Seine Ergebnisse sind jedoch nicht ohne weiteres auf Monocarbonsäuren übertragbar.

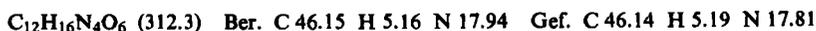
Wir setzten Natriumbutyrat mit dem 2–5fachen Überschuß an Formaldehyd im Bombenrohr bei Temperaturen zwischen 125 und 150° um. Die Aufarbeitung der Ansätze war schwierig. Es gelang uns nur in einem Fall, über das Silbersalz krist. Bis-hydroxymethyl-buttersäure (III) zu isolieren. In allen anderen Fällen konnte jedoch ihre Bildung papierchromatographisch nachgewiesen werden. Versuche im Autoklaven, bei denen durch wiederholtes Nachgeben von Formaldehyd die durch Disproportionierung ausgeschiedenen Mengen ersetzt wurden, ergaben auch nur verunreinigte Produkte, jedoch konnte in einem Fall durch Säulenchromatographie an Cellulosepulver krist. III isoliert werden. In allen anderen Fällen war der papierchromatographische Nachweis positiv.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$\alpha$ - $\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-butyaldehyd (Ia): 18 g ( $1/4$  Mol) frisch dest. Butyaldehyd werden zu einer Lösung von 25 g Kaliumcarbonat in 55.5 g einer 27.5-proz. wäbr. Formaldehydlösung ( $1/2$  Mol) gegeben. Dann wird so lange kräftig geschüttelt, bis der Geruch nach den beiden Ausgangsaldehyden verschwunden ist, was nach etwa 4 Tagen der Fall ist. Ia scheidet sich als trübes, farbloses Öl über der wäbr. Schicht ab und wird mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther i. Vak. abgesaugt; danach wird noch etwa 1 Stde. bei 30–35° Badtemperatur Luft durchgesaugt. Ia bildet ein klares, farbloses, zähes Öl, das auch beim Abkühlen auf –22° nicht erstarrt. Ausb. 31.5 g (95% d. Th.).



Das 2.4-Dinitrophenylhydrazon wurde in schwefelsaurer, wäbr. äthanol. Lösung dargestellt. Aus Äthanol/Wasser Schmp. 146–148°.



Mol.-Gew. 393.0 (nach BECKMANN in Benzol), (133.3 in Eisessig)

<sup>7)</sup> IG FARBENINDUSTRIE AG, Franz. Pat. 847370 [1940]; C. 1940 I, 1904.

<sup>8)</sup> J. chem. Soc. [London] 1930, 257.

*Bis- $\alpha$ -hydroxymethyl-capronaldehyd (Ib)* erhält man analog Ia, wobei jedoch der Geruch der beiden Ausgangsaldehyde erst nach ca. 14 Tagen kaum mehr wahrnehmbar ist. Ib scheidet sich als farbloses, etwas trübes, zähes Öl über der wäßrigen Schicht ab und wird in Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wird je zweimal mit Natriumhydrogensulfid und Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen wird der Äther bei 150–180 Torr und 20° Badtemperatur abgesaugt. Niedrigere Drucke oder höhere Temperatur führen zur Zersetzung. Man erhält ein klares, farbloses, zähes Öl, das auch bei –20° nicht erstarrt. Ausb. 70% d. Th.

$C_8H_{16}O_3$  (160.2) Ber. C 59.98 H 10.07 Gef. C 59.75 H 10.32

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Aus Äthanol/Wasser Schmp. 144–146°.

$C_{14}H_{20}N_4O_6$  (340.3) Ber. N 16.46 Gef. N 16.14

*$\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-caprylaldehyd (Ic)*: Darstellung und Aufarbeitung analog Ib. Ausb. 75% d. Th.

$C_{10}H_{20}O_3$  (188.3) Ber. C 63.79 H 10.71 Gef. C 63.73 H 10.83

*$\alpha$ -Bis-acetoxymethyl-butyraldehyd*: Zu einer Lösung von 26.4 g ( $\frac{1}{5}$  Mol) Ia in 100 ccm Eisessig gibt man 102 g (1 Mol) Acetanhydrid, das mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt ist. Man schüttelt unter Kühlung an der Wasserleitung, bis die erste heftige Reaktion abklingt. Dann läßt man 6 Tage bei Raumtemperatur stehen. Die rote Lösung gießt man auf krist. Natriumcarbonat und nimmt mit Äther auf. Sdp.<sub>19</sub> 186–187° (nach mehrmaligem Fraktionieren). Ausb. 30 g (69.5% d. Th.).

$C_{10}H_{16}O_5$  (216.1) Ber. C 55.54 H 7.46 Gef. C 55.43 H 7.52

*$\alpha$ -Bis-acetoxymethyl-capronaldehyd*: Durch Acetylierung von Ib wie vorstehend. Sdp.<sub>17</sub> 192–194°. Ausb. 54% d. Th.

$C_{12}H_{20}O_5$  (244.3) Ber. C 59.00 H 8.25 Gef. C 58.71 H 8.56

*$\alpha$ -Bis-acetoxymethyl-caprylaldehyd*: Durch analoge Acetylierung von Ic. Sdp.<sub>17</sub> 197 bis 199°. Ausb. 66.6% d. Th.

$C_{14}H_{24}O_5$  (272.3) Ber. C 61.74 H 8.88 Gef. C 61.54 H 9.11

*$\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-buttersäure (III)*

a) *Durch Oxydation von Ia mit Wasserstoffperoxyd*: Eine Lösung von 5.28 g Ia in 30 ccm Aceton wird mit 5 ccm einer 18.5-proz. Wasserstoffperoxydlösung versetzt und 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 3.9 ccm der Wasserstoffperoxydlösung wird nochmals 24 Stdn. erhitzt. Nach dem Verjagen des Acetons i. Vak. und Aufnehmen mit Wasser schüttelt man zur Abtrennung von unumgesetztem Ia mit Äther aus. Die wäßr. Lösung wird dann i. Vak. eingedampft und über Schwefelsäure zur Kristallisation gestellt. Nach etwa 4 Wochen preßt man den Kristallbrei auf Ton ab, wäscht mit etwas kaltem Äther und kristallisiert aus Essigester um. Ausb. 580 mg (10.6% d. Th.). Schmp. 115–118°.

$C_6H_{12}O_4$  (148.2) Ber. C 48.64 H 8.16 Gef. C 48.84 H 8.00

b) *Durch Oxydation von  $\alpha$ -Bis-acetoxymethyl-butyraldehyd*: Einer Lösung von 8.65 g  $\alpha$ -Bis-acetoxymethyl-butyraldehyd in 40 ccm Aceton werden 4.21 g feingepulvertes Kaliumpermanganat und 0.05 g Kaliumcarbonat zugesetzt. Die erste heftige Reaktion mäßigt man durch Kühlen unter der Wasserleitung. Dann schüttelt man im verschlossenen Gefäß noch 36 Stdn. auf der Maschine. Man saugt dann vom Mangandioxyd ab und löst dieses in schweflicher Säure. Die Acetonlösung engt man unter Zusatz von Wasser ein und vereinigt die beiden wäßr. Lösungen. Nun zieht man unverändertes Ausgangsmaterial mit Äther aus. Zur Verseifung setzt man 16 g Kaliumhydroxyd zu und erhitzt 16 Stdn. unter Rückfluß. Man säuert dann mit Schwefelsäure an, engt zur Entfernung der Essigsäure ein und extrahiert die Lösung

14 Tage mit Äther. Nach dessen Verjagen hinterbleibt ein zähes, rotbraunes Öl, das man im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Natriumhydroxyd stellt. Nach etwa einer Woche beginnen sich klare, durchsichtige Kristalle abzuschneiden. Nach drei Wochen wird der Kristallbrei auf Ton abgepreßt. Aus Essigester Schmp. 118–120°. Ausb. 1.27 g (21.4% d. Th., bzw. unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials 50%).

*Papierchromatographische Bestimmung von III:* Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn als Fließmittel ein Gemisch von n-Butanol, n-Propanol und konz. wäbr. Ammoniak (6:3:2) mit 2 Teilen Benzol durchgeschüttelt wurde, wobei man die untere Schicht verwarf. Beim aufsteigenden Verfahren wurde auf Schleicher & Schüll-Papier 2043b ein  $R_F$ -Wert von 0.145–0.150 gefunden.

*5-Hydroxymethyl-5-äthyl-2-phenyl-1.3-dioxan (IV):* Zu einer heißen Lösung von 13.42 g ( $1/10$  Mol) 1.1.1-Tris-hydroxymethyl-propan und 10.61 g ( $1/10$  Mol) Benzaldehyd in 200 ccm trockenem Benzol gibt man 2 Tropfen konz. Schwefelsäure. Durch die Reaktionswärme kommt es zum Sieden des Benzols. Das Reaktionswasser wird durch Abdestillieren des mehrfach zu erneuernden Benzols entfernt. Dann wird mit Kaliumcarbonat entsäuert. Nach dem Verjagen des Benzols aus der filtrierten Lösung geht bei der Vakuumdestillation die Hauptmenge beim Sdp.<sub>15</sub> 202–203° als klares, schwach gelbes Öl über, das zu einem farblosen Kristallbrei erstarrt. Nach 24 Stdn. preßt man auf Ton ab. Aus Petroläther oder Toluol Schmp. 67.5–68°. Ausb. 17 g (76% d. Th.).

$C_{13}H_{18}O_3$  (222.3) Ber. C 70.24 H 8.16 Gef. C 70.17 H 8.28

*Oxydation von IV mit Kaliumpermanganat in Aceton:* Eine Lösung von 5.55 g IV in 50 ccm Aceton wird mit 10.5 g feinst gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt und 48 Stdn. bei Raumtemperatur kräftig geschüttelt. Nach dem Filtrieren erhält man aus der Acetonlösung 2.5 g unverändertes Ausgangsprodukt zurück. Der Rückstand wird in schwefeliger Säure gelöst. Nach Zusatz von Schwefelsäure wird Benzoesäure durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Dann wird im Extraktionsapparat mehrere Tage mit Äther ausgezogen. Das hierbei gewonnene rotbraune Öl beginnt im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure nach etwa 14 Tagen zu kristallisieren. Nach dem Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Äthylacetat Schmp. 117–118°. Der Misch-Schmp. mit III anderer Herkunft war ohne Depression, der  $R_F$ -Wert übereinstimmend. Ausb. 150 mg (4% d. Th. bzw. 7% unter Einrechnung des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials).

*$\alpha,\alpha$ -Bis-hydroxymethyl-buttersäure (III) aus Buttersäure und Formaldehyd:* Ein Bombenrohr wird mit 5.5 g Natriumbutyrat und 24 g 25-proz. wäbr. Formaldehydlösung beschickt und 70 Stdn. auf 150° erhitzt. Man nimmt dann mit Wasser auf und schüttelt dreimal mit Äther aus, macht mit Salpetersäure eben kongosauer und schüttelt wieder dreimal mit Äther aus. Darauf wird mit Silbernitrat gefällt, der Niederschlag rasch abfiltriert und mit Salzsäure zerlegt. Man filtriert vom Silberchlorid ab, engt i. Vak. ein und bewahrt im Exsikkator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd auf. Nach längerem Stehenlassen scheiden sich in der zähen, roten Masse klare, farblose Kristalle ab, die auf Ton abgepreßt, mit kaltem Äther gewaschen und aus Essigester umkristallisiert werden. Ausb. 800 mg (9.5% d. Th.). Schmp. 118–120°. Der  $R_F$ -Wert stimmt mit dem der auf anderem Weg gewonnenen III überein.

$C_6H_{12}O_4$  (148.2) Ber. C 48.64 H 8.16 Gef. C 48.96 H 8.12