

Vorläufige Mittheilung über einige neue Derivate des Isobutyraldehyds.

Von Wilhelm Fossek.

Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1882.)

Meine vorige Abhandlung¹ hatte die unter dem Einfluss von Natriumacetat auf Isobutyraldehyd entstandenen Producte zum Gegenstande. Ich hatte namentlich die zwei Körper $C_8H_{14}O$ und $C_8H_{16}O_2$ beschrieben. Es schien mir nun interessant zu untersuchen, ob dieselben Körper auch unter dem Einflusse anderer condensirender Mittel entstehen, und ich brachte demzufolge Zinkchlorid, Zinntetrachlorid und Schwefelsäure als Wasser entziehende Mittel in Anwendung.

Die genannten Substanzen wirken sämmtlich, in kleinen Mengen dem Isobutyraldehyd zugesetzt, polymerisirend, verursachen aber in grösseren Mengen angewendet unter geeigneten Umständen die Entstehung theils flüssiger, theils krystallisirter Körper, welche, wengleich sie wahrscheinlich alle auf dem gleichen Wege durch Wasserabspaltung entstanden sind, dennoch in Verhalten und Eigenschaften wesentlich von einander, sowie von den durch Natriumacetat entstandenen Producten verschieden sind.

Bei der Behandlung des Isobutyraldehydes mit Phosphortrichlorid, welches ja auch bei der Umwandlung der Äther der Oxsäuren in die der Ölsäuren als Wasser entziehendes Mittel angewandt wird, erhielt ich keine Condensationsproducte. Es entstand ein öliges und ein schön krystallinisches, Phosphor und Chlor enthaltendes Derivat des Aldehyd. Geringe Mengen

¹ Monatsh. f. Chem. II. 614.

Phosphortrichlorid bewirkten ebenfalls die Umwandlung des Aldehyds in die trimolekulare polymere Modification.

Schliesslich brachte ich noch auf Isobutyraldehyd verdünnte Kalilauge in Einwirkung, eine Reaction, die schon Pfeiffer¹ ausgeführt, aber deren Producte er nicht weiter untersucht hat. Borodin² hat durch Anwendung der Kalilauge aus dem Valeraldehyd ein Condensationsproduct erhalten und Butlerow³ war auf demselben Wege von dem Dioxymethylen zu einer „zuckerartigen Substanz“, seinem Methylenitan gekommen.

Über die Einwirkung der Kalilauge auf Isobutyraldehyd bin ich bis jetzt in der Lage, folgende Mittheilungen zu machen.

Im Verein mit der Wasser entziehenden Wirkung, welche die Kalilauge auf Isobutyraldehyd durch Bildung von Condensationsproducten (hauptsächlich $C_8H_{14}O$) äussert, kommen noch zwei andere Eigenschaften derselben zur Geltung, nämlich ihre zugleich oxydirende und reducirende Wirkung. Durch das Zusammenwirken dieser Eigenschaften entstehen neben Isobuttersäure und Isobutylalkohol auch Säuren und Alkohole mit doppeltem Kohlenstoffgehalt.

So konnte ich bis jetzt die Entstehung einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure von der Formel $C_8H_{16}O_3$, welche krystallinisch ist und bei $75-80^\circ$ schmilzt, constatiren, sowie auch aus den noch nicht weiter untersuchten, durch die Einwirkung der Kalilauge entstandenen öligen Producten zwei neutrale krystallinische Körper trennen, welchen bei verschiedenen Eigenschaften die gleiche emp. Formel $C_8H_{18}O_2$ zukommt.

Der eine stellt schöne tafelförmige Krystalle dar, welche in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind, pfeffermünzartig schmecken, bei 51.5° schmelzen und bei $222-223^\circ$ überdestilliren. Dieser krystallinische Körper wird durch Acetylchlorid in ein Diacetat übergeführt, erweist sich also als ein zweiwerthiger Alkohol. Wird seine wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entstehen zwei isomere, wasserklare, ölige Producte, welche um ein H_2O ärmer als die Muttersubstanz sind, deren

¹ Ber. d. chem. Ges. V. 699.

² Ber. d. chem. Ges. III. 423.

³ Ann. Chem. Pharm. 120, 295.

Zusammensetzung also der Formel $C_8H_{16}O$ entspricht. Von diesen Körpern ist der eine dünnflüssig, heftig nach Campher riechend und siedet bei $122\text{--}124^\circ$, während der andere geruchlos und dickflüssiger ist und erst bei $262\text{--}264^\circ$ überdestillirt.

Die Art der Entstehung des krystallinischen zweiwerthigen Alkohols, sowie die Bildung H_2O ärmerer Producte durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, erinnert an die Pinakone.

Der zweite krystallisirte Körper, welchem ebenfalls die emp. Formel $C_8H_{18}O_2$ zukommt, hat ein von dem früher genannten abweichendes Krystallsystem, schmilzt bei 90° und destillirt erst bei höherer Temperatur als dieser über.

Da die Bearbeitung dieses Gebietes in dem angedeuteten Umfange noch längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte, so übergebe ich einstweilen diese Mittheilungen der Öffentlichkeit, um dadurch einer eventuellen Bearbeitung desselben Gegenstandes von anderer Seite vorzubeugen.
