

# Über Condensationsproducte der Aldehyde.

(III. Mittheilung.)

## Oktoglykolisobutyrat aus Isobutyraldehyd

von

**Max. Brauchbar und Leopold Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der  
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1898.)

Das von Lieben vor Jahrzehnten inaugurierte Studium der Condensationsproducte aliphatischer Aldehyde, das die Gewinnung des Crotonaldehyds und einer Reihe seiner Homologen kennen lehrte, hat in letzter Zeit wieder ein erhöhtes Interesse gewonnen, entspringend der wesentlichen Bereicherung unserer Anschauungen über diese Verkettungsprocesse, die sich vornehmlich aus der von Lieben gegebenen,<sup>1</sup> von seinen Schülern experimentell gestützten Auffassung der Constitution der Fosseckischen Glykole ergab.

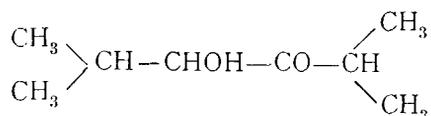
Diese Auffassung gipfelte in der Annahme einer Aldolcondensation zwischen zweien Molekülen der Aldehyde, eines Processes also, der seit Auffindung der ersten derartigen Reaction beim Acetaldehyd durch Wurtz, zwar in den verschiedensten Fällen beobachtet wurde, jedoch noch nicht auf die Nächstverwandten des Acetaldehydes übertragen werden konnte. Dies gab die Anregung zu neuen Versuchen, die in vollster Bestätigung der Annahme Lieben's zu den zwei ersten wahren Analogon des Acetaldols führten, die wir kürzlich

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1896, S. 68 ff.

aus Isobutyraldehyd<sup>1</sup> einer-, aus Valeral<sup>2</sup> andererseits erhalten haben; eine Reihe weiterer Aldole schliesst sich diesen an.

Es schien nun nicht uninteressant, im Besitze eines ausgedehnteren experimentellen Materials und im Lichte der neugewonnenen Anschauungen, ältere Angaben über andere Condensationsproducte der Aldehyde zu überprüfen, um deren Constitution klarzulegen. Wir haben uns zunächst — auf Anregung des Herrn Hofrathes Lieben — mit jenem Körper beschäftigt, den Fossek<sup>3</sup> durch Einwirkung von Natriumacetat auf Isobutyraldehyd im Rohr erhalten, und dem er die Formel eines dimolecularen Polymeren mit Sauerstoffbindung zuertheilt hat. Urbain<sup>4</sup> hat später diesen Körper bei der Einwirkung von wenig alkoholischem Natron auf den Aldehyd wieder erhalten und ihm auf Grund seiner Versuche die Constitution eines Dimethyl-2,5-Hexanol-3-on-4



zugeschrieben (ausgehend von der seither umgestossenen Formel des Fossekischen Glykols). Wir hoffen, im Folgenden beweisen zu können, dass diese Vorstellungen nicht begründet sind, und glauben zur Annahme einer Constitutionsformel berechtigt zu sein, die sich durch einen eigenthümlichen Condensationsvorgang zwischen drei Molekülen des Aldehyds erklärt.

Schon die ersten chemischen Eingriffe nämlich, die wir an dem nach der Angabe Fossek's bereiteten und mit dem von ihm beschriebenen, zweifellos identischen Producte ausführten, erweckten in uns die Vermuthung, dass die Formel  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$  nicht die thatsächliche Moleculargrösse des Körpers verbildliche, dass vielmehr die Formel  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_3$  seine Umsetzungen besser zu erklären im Stande sein dürfte. Dem gegenüber

<sup>1</sup> Brauchbar, Monatshefte für Chemie, XVII, 637 ff.

<sup>2</sup> Kohn, daselbst, XVIII, 202 ff.

<sup>3</sup> Fossek, daselbst, II, 614 ff. (1881).

<sup>4</sup> Bull. soc. chim. [3], 13, 1048 f. (1895).

standen die von Fossek<sup>1</sup> bei der Bestimmung der Dampfdichte erhaltenen Zahlen, sowie auch die Erfahrungen, die der Eine von uns gleichzeitig an einem Derivate des Valerals<sup>2</sup> zu machen Gelegenheit hatte. Wir haben also geglaubt, diese Frage einer erneuten experimentellen Prüfung unterziehen zu sollen, um durch mehrere genaue Versuche festzustellen, ob unsere, den anderen Angaben widersprechende Annahme begründet sei. Mehrere nach verschiedenen Methoden an dem Körper selbst, sowie auch an Derivaten desselben vorgenommene Moleculargewichtsbestimmungen ergaben in bester Übereinstimmung die einem trimolecularen Isobutyraldehyd  $C_{12}H_{24}O_3$  zukommenden Werthe.

Durch dieses Resultat war sowohl die von Fossek, als die von Urbain vermuthete Formel von vornherein ausgeschlossen und eine neue Basis zur Ermittlung der Constitution gegeben, zugleich wohl auch die Lösung der Frage etwas erschwert, denn die Combinationen, in denen drei Moleküle Aldehyd zu einem Complexe zusammentreten können, sind viel zahlreicher als die zwischen nur zwei Molekülen möglichen oder theoretisch wahrscheinlichen. Um also gleich eine Auswahl treffen zu können und einen etwas tieferen Einblick in die Constitution unserer Körper zu gewinnen, suchten wir zunächst die Frage zu entscheiden, ob zwei Moleküle des in Reaction getretenen Aldehyds in dem trimolecularen Gebilde in Aldolverkettung enthalten seien, eine Vermuthung, die uns aus mehrfachen theoretischen Gründen recht wahrscheinlich erschien und die auch durch das Verhalten des Körpers gegenüber Acetylierungsmitteln, das das Vorhandensein von Hydroxylgruppen bekundete, gestützt wurde. Wir haben zu diesem Zwecke versucht, die Bildung des Isobutyraldols als intermediären Productes bei der von uns studirten Reaction zu

---

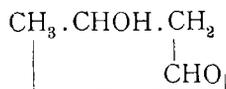
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, II, 623 [gefunden 5·25 und 5·19, berechnet für  $(C_4H_8O)_2$ : 5·00].

<sup>2</sup> Dieses bereits vorläufig angekündigte, demnächst ausführlicher zu beschreibende Product, das wir für ein Analogon des in Rede stehenden Derivates des Isobutyraldehyds zu halten uns berechtigt glaubten, hat bei wiederholten Moleculargewichtsbestimmungen die für  $(C_5H_{10}O)_2$  stimmenden Werthe ergeben.



Gegen die Annahme der Aldolaldehydconstitution sprach aber die bei wiederholten, genau nach Vorschrift ausgeführten Versuchen constatirte Passivität gegen Hydroxylamin — während Aldole sehr leicht die Oxime geben<sup>1</sup> — und die gegenüber dem Isobutyraldol selbst weitaus grössere Beständigkeit des Körpers. Denn während dieses<sup>2</sup> selbst bei stark vermindertem Drucke grösstentheils in monomolecularen Aldehyd zerfällt — ein Zerfall, der beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke stets und vollständig erfolgt — erwies sich unser Körper — entgegen den Angaben Fossek's<sup>3</sup> — als unzersetzt unter Atmosphärendruck destillabel, widerstand sogar sehr gut einem mehrstündigen Erhitzen auf 260° unter Rückfluss. Ein Körper aber von der Constitution dieses Aldolaldehyds müsste hiebei zweifellos Zerfall in Einzelmoleküle Aldehyd erleiden.

Diese für ein aldolartiges Condensationsproduct ungewöhnliche Beständigkeit, sowie die Passivität gegen Hydroxylamin schienen uns befriedigende Erklärung zu finden durch die recht nahe liegende Annahme einer cyclischen Constitution unseres Körpers. Schon Wurtz<sup>4</sup> hat für ein aus seinem Acetaldol entstehendes Product eine Formel für möglich gehalten, die sich durch nochmalige »innere« Aldolisirung aus dem Aldol selbst ergibt:



Theoretisch noch eher verständlich schien ein dem analoger Vorgang in unserem Falle, da diese innere Aldolisirung zur

---

wir uns, statt der schleppenden und besonders bei Benennung der Derivate unthunlichen rationellen Nomenclatur den Trivialnamen »Oktoglykol« der Abkürzung halber zu gebrauchen, in Anlehnung an die von Tollens für einige von ihm dargestellte mehrwerthige Alkohole eingeführte Bezeichnungen: »Pentaglykol«, »Pentaglycerin«, »Enneaheptit«, »Pentaërythrit«.

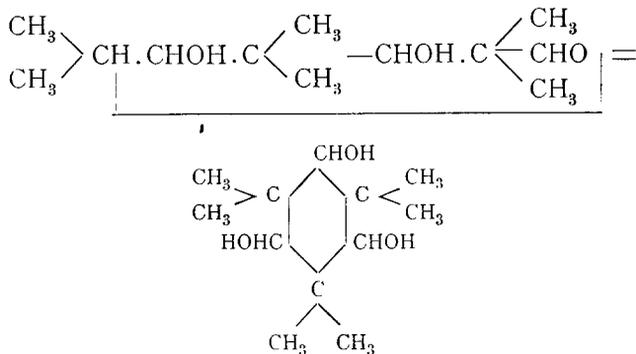
<sup>1</sup> Vergl. für Isobutyraldol Brauchbar, Monatshefte für Chemie, XVII, 645, und Franke, ebenda, XVII, 674, für Valeraldol Kohn, ebenda, XVIII, 207; ebenso Propionaldol und gemischte Aldole.

<sup>2</sup> Brauchbar, Franke l. c.; desgleichen Valeraldol (Kohn, l. c.) u. s. f.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, II, 617, 623.

<sup>4</sup> Comptes-rendus, 97, 1528.

Schliessung eines sechsgliedrigen Kohlenstoffringes — die ja so leicht erfolgt — Anlass gäbe:



Hexamethylhexamethylen-s-Triol.

Demnach erschien uns die Bildung dieses isocyclischen Alkohols aus dem intermediär entstehend zu denkenden Aldolaldehyd recht möglich. Es ist uns nicht gelungen, für diese Auffassung, mit der das bislang beschriebene Verhalten des Körpers wohl in Einklang zu stellen war,<sup>1</sup> anderweitige — directe — experimentelle Beweise zu erbringen. Wir haben einen solchen unter Anderen aus dem Verhalten des Körpers gegen Acetylierungsmittel abzuleiten gesucht und auf dieses Studium besondere Sorgfalt verwendet, weil der eventuell erbrachte Nachweis dreier in das Molekül eingetretener Acetylgruppen von vornherein jede andere als die durch die cyclische Formel ausgedrückte Constitution ausschloss.

Der Versuch dieses Nachweises gestaltete sich aber nicht eben einfach, weil das durch die Acetylierungen erhaltene Product denselben Siedepunkt wie der Ausgangskörper zeigte und demnach, da keine Möglichkeit der Trennung vorlag, keine Gewähr der Reinheit und Einheitlichkeit bot. Es konnte also, obwohl als acetylhaltiges Product erkannt, stets noch unangegriffene Körper enthalten. Thatsächlich ergaben die mit den erhaltenen Derivaten ausgeführten Analysen Zahlen, die, je nachdem sie sich auf Producte milderer oder stärkerer Acety-

<sup>1</sup> Auch die Analogie mit dem Valeralderivat schien durch diese Auffassung wieder hergestellt.

lirung bezogen, nahe den einem Monoacetylderivate entsprechenden, oder zwischen denen des Mono- und Diacetates lagen, Resultate, die uns nur durch die angedeutete Annahme verständlich erschienen. Zu dieser war man berechtigt, wenn man annahm, dass die Hydroxylgruppen des Körpers besonders schwer acetylrbar seien. Diese letztere Annahme erschien uns nicht zu gewagt. Es sind — gerade in jüngster Zeit — Beispiele überaus resistenter Hydroxylgruppen<sup>1</sup> bekannt geworden, und in unserem Falle konnte man leicht denken, dass die jede CHOH-Gruppe auf beiden Seiten einschliessenden C  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

Complexe den Eintritt der Acetylgruppen durch sterische Hinderung<sup>2</sup> erschweren. Diesem Gedanken Raum gebend, haben wir die durchgreifendsten, bis jetzt bekannten Acetylrungsmethoden (Liebermann, Claisen, Grönewald u. A.) in Anwendung gebracht, ohne jedoch zu anderen als den bereits erwähnten Ergebnissen zu gelangen. Wir haben selbstverständlich auch jedesmal versucht — wenn sich auch daraus eine bessere Lösung der Frage kaum erhoffen liess — die eingetretenen Acetylgruppen direct quantitativ zu bestimmen, stiessen dabei aber auf die Schwierigkeit, dass die verseifenden Mittel alkalischer Natur stets nicht nur Essigsäure, sondern auch — gemäss der oben angeführten Reaction des Körpers mit alkoholischem Kali — Isobuttersäure abspalteten, so dass die Resultate getrübt, ja eine ganz genaue Bestimmung der Essigsäure fast unmöglich gemacht wurde.

Diese Abspaltung der Isobuttersäure trat auch ein, als — nach der neuen Acetylbestimmungsmethode von Wenzel<sup>3</sup> — Schwefelsäure als Verseifungsmittel in Anwendung gebracht wurde. Dies stand in Übereinstimmung mit den Resultaten, die wir bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf

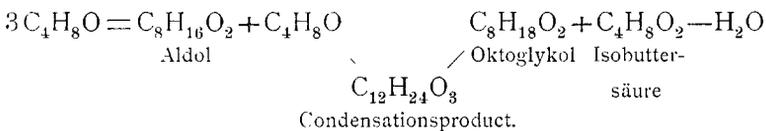
<sup>1</sup> E. Beckmann, Ann. 292, 1 f. (1896); H. Meyer, Monatshefte für Chemie, XVIII, 401 (1897); vergl. auch J. Diamant, Monatshefte für Chemie, XVI, 770 (1895).

<sup>2</sup> In Übertragung der bekannten V. Meyer'schen Gesetzmässigkeit, dass diorthosubstituirte Carboxyle sich schwer ersterificiren lassen, auf den umgekehrten Fall: Acetylrung diorthosubstituierter Hydroxyle.

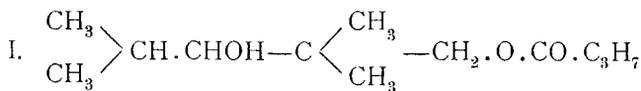
<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII, 663 ff.

unser Condensatoinproduct erhalten hatten, durch welche Reaction wir zu zwei neutralen Producten — die sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem von Franke<sup>1</sup> studirten Oxyden des Oktoglykols erwiesen — gelangt waren, und Isobuttersäure in solcher Menge entstanden war, dass ihre Bildung nicht als Effect einer Nebenreaction gedeutet werden konnte.

Die Abspaltung von Isobuttersäure durch Agentien alkalischer, wie auch saurer Natur war nun wohl nicht mehr leicht mit der »Ringformel« in Einklang zu bringen und veranlasste uns, umsomehr als auch andere zur Stütze der cyclischen Formel unternommene Versuche durchwegs negatives Resultat ergaben, diese fallen zu lassen und eine andere Constitution unseres Körpers in Betracht zu ziehen, die der leichten Spaltbarkeit in Glykol (respective dessen Derivate) und Isobuttersäure Rechnung trägt. Als solche erscheint die des Monoisobuttersäureesters des Glykols die nun naheliegendste und in Anbetracht der Entstehung und des Verhaltens des Körpers nicht unwahrscheinliche. Die Bildung dieses Productes lässt sich zahlenmässig durch Condensation dreier Moleküle Isobutyraldehyd, respective eines Moleküles Isobutyraldol mit einem Molekül Isobutyraldehyd rechtfertigen:

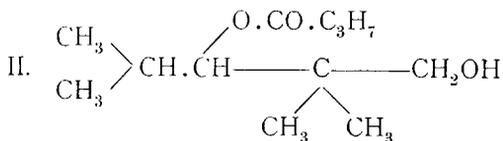


Was die Auslegung des bei dieser Bildung statthabenden chemischen Vorganges anlangt, so muss man zunächst bedenken, dass vom Monoisobuttersäureester des Oktoglykols  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$  zwei isomere Formen möglich sind, weil ja das Oktoglykol ein primär-secundäres Diol ist, und zwar

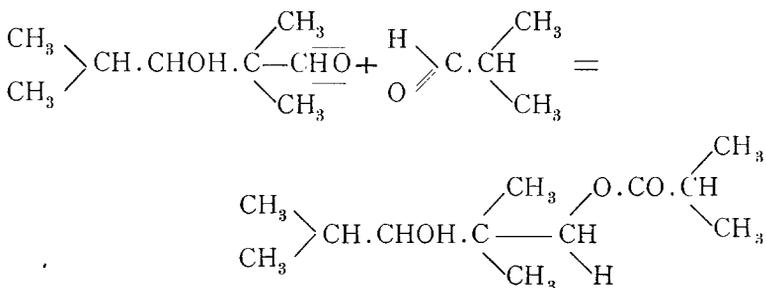


<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVII, 90 ff.

und



Das bislang beschriebene Verhalten der Körper lässt sich mit beiden Formeln in Einklang bringen, die Entstehung des Productes aber durch Condensation von Isobutyraldol mit Isobutyraldehyd scheint uns nur die Constitution des primären Esters zuzulassen. Dieser könnte sich nämlich durch eine additionelle Condensation direct bilden nach der Gleichung:



und dieser Condensationsvorgang entspräche den Ansichten, die wir uns über die additionellen Condensationen der Aldehyde gebildet haben und die zu geeignetem Zeitpunkte veröffentlicht werden sollen, stünde auch nicht, worauf jetzt nur hingewiesen und später gleichfalls näher eingegangen werden soll, ganz vereinzelt da.

Die — uns sehr unwahrscheinlich anmuthende — Entstehung des secundären Monoesters aber liesse sich nicht durch directe Condensation von Isobutyraldol und Isobutyraldehyd erklären und bedürfte der Annahme der intermediären Bildung von Oktoglykol und Isobuttersäure und des hierauf folgenden Zusammentrittes dieser Componenten zu dem secundären Ester, eine Reactionsfolge, die wohl als ausgeschlossen gelten kann.

Lassen sich sonach für die nunmehr in Erwägung gezogene Auffassung unseres Körpers als »primäres Oktoglykol-

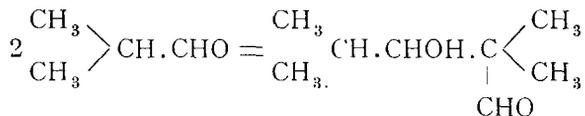
isobutyrat« Stützen aus dem beschriebenen Verhalten ableiten, sowie theoretische Überlegungen geltend machen, so war es uns doch daran gelegen, für diese Auffassung einen stringenden Beweis zu erbringen. Dies war gethan, wenn es uns gelang, den primären Monoisobuttersäureester des Glykols auf anderem eindeutigen Wege darzustellen und den so erhaltenen Körper mit unserem Condensationsproduct aus Isobutyraldehyd zu identificiren.

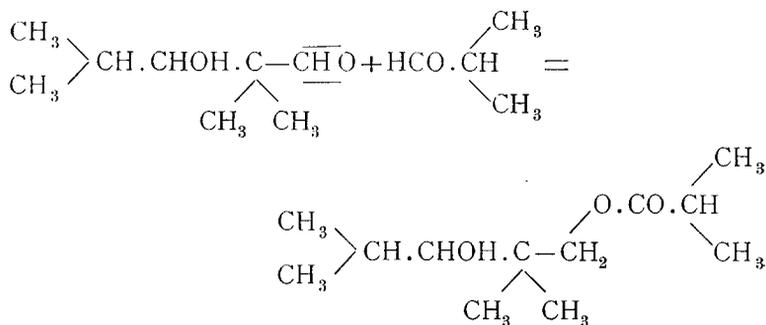
Diesen Beweis glauben wir vollständig durchgeführt zu haben. Wir haben durch Erhitzen von Oktoglykol mit Isobuttersäure den primären Ester dargestellt und das entstandene und sorgfältigst gereinigte Product mit dem Körper aus Isobutyraldehyd verglichen. Dieser Vergleich beschränkte sich nicht nur auf die äusseren Eigenschaften und die physikalischen Constanten. Fast das gesammte chemische Verhalten wurde noch einmal vergleichsweise an den beiden Producten verschiedener Herkunft neben einander studirt. Dabei wurden nun durchwegs gleiche Beobachtungen gemacht und identische Resultate erhalten.

So constatirten wir nochmals unter Anderem die uns immerhin auffällig erscheinende Thatsache, dass der Ester durch Kochen mit Wasser gar nicht, mit verdünnter Schwefelsäure (bei 100°) nur in ganz geringfügigem Maasse hydrolysiert werde, verfolgten andererseits quantitativ die Verseifung durch alkalische und saure Agentien, identificirten sorgfältigst die Oxydationsproducte etc. etc.

Unsere vergleichenden Versuche, für die die experimentellen Belege unten folgen, haben zweifellos die Identität der beiden Körper dargethan.

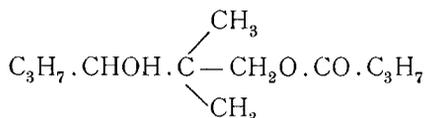
Das durch Natriumacetat bei 180° entstehende polymere Condensationsproduct des Isobutyraldehyds besitzt also die Constitution des primären Oktoglykolmonoisobuttersäureesters, seine Bildung erklärt sich durch die bereits angeführten Gleichungen:





Indem wir auf theoretische Erörterungen dieser Reaction hier nicht eingehen und den Erwägungen und Speculationen, zu denen dieser Condensationsvorgang anregt, keinen Raum geben, wollen wir nur zwecks Vorbehaltes bemerken, dass wir diese »Estercondensation«, die auf manche Reactionen der Aldehyde (Fossek, Cannizaro, Tollens) vielleicht einiges Licht werfen dürfte, auf andere Aldehyde auszudehnen eben beschäftigt sind, und auch einige andere additionelle Condensationen der Aldehyde, die in theoretisch nahem Zusammenhang mit der aufgefundenen Reaction stehen, in den Kreis unserer Untersuchung gezogen haben.

Wieder auf den vorliegenden Fall zurückkommend, finden wir denn das Verhalten des Körpers vollständig der eben abgeleiteten Constitution entsprechend: Siedepunkt und Stabilität beim Kochen, Passivität gegen Hydroxylamin und gegen Reducionsmittel, Verseifung durch Alkalien und durch Säuren bei höherer Temperatur. Nur in den Resultaten der Acetylierungen könnte man einen Widerspruch gegen die angenommene Constitution erblicken. Ein Körper von der Formel



sollte nur ein Monoacetylderivat liefern. Thatsächlich haben wir aber, wie früher erwähnt, bei intensiver Einwirkung acetylierender Agentien Producte erhalten, deren Elementarzahlen zwischen denen des Mono- und Diacetates lagen und fast



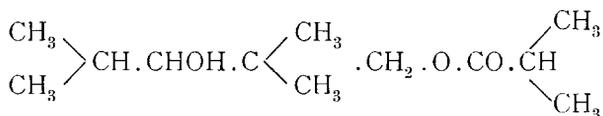


Wir glaubten für diese Auffassung eine Stütze darin gefunden zu haben, dass diese neutralen Producte sich beim Kochen mit Kalkwasser in wohlcharakterisirte Kalksalze überführen liessen.

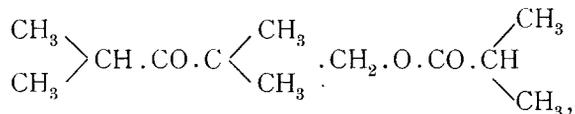
Mit der Erkenntniss der Constitution unseres Condensationsproductes als Oktoglykolbutyrat war natürlich diese Ansicht unhaltbar und neue Versuche zur Ermittlung der Structur nothwendig geworden. Da diese noch im Gange sind, wollen wir uns noch nicht endgiltig über diese Derivate äussern.

Immerhin glauben wir die Constitution des niedrig siedenden Oxydationsproductes bereits aufklären zu können.

Nach seiner Zusammensetzung  $C_{12}H_{22}O_3$  und der Constitution seiner Muttersubstanz des Oktoglykolisobutyrate:



kann ihm wohl kaum eine andere Structur zukommen als die folgende:



gemäss welcher es als Isobuttersäureester des dem Oktoglykol entsprechenden Ketonalkohols anzusehen wäre.

Mit dieser Auffassung steht das bislang beobachtete Verhalten des Körpers in Einklang. So konnte in ihm durch Acetyli- rung keine Hydroxylgruppe mehr nachgewiesen werden; der nach erfolgter Behandlung mit acetylirenden Agentien erhaltene Körper spaltet beim Verseifen lediglich Isobuttersäure ab. Das Kalksalz, das die Substanz beim Kochen mit Kalkwasser liefert, ist isobuttersaurer Kalk und verdankt seine Bildung gleichfalls schon einer Verseifung. In der That bleibt bei dieser Salz- bildung ein Theil des angewandten Körpers ungelöst und dieses neutrale Öl dürfte das Ketol:



sein.

Wir haben dasselbe noch nicht in ausreichender Menge erhalten, so dass die Untersuchung dieses interessanten Productes nicht abgeschlossen ist. Das gleiche gilt von dem zweiten höheren Oxydationsproducte, dessen Reinigung uns nicht geringe Schwierigkeiten bereitet. Nur soviel glauben wir bis jetzt aus dem Studium dieses Körpers ersehen zu haben, dass er seine Bildung gleichfalls nicht einer vorhergegangenen Verseifung des Esters zu verdanken, sondern durch Oxydation des ganzen Estermolecöles hervorzugehen scheint.

Dies halten wir auch für das wichtigste und insoferne nicht uninteressante Ergebniss, als es im Anschluss an das vorher erwähnte zeigt, dass sich Ester als solche oxydiren lassen, ohne vorher eine Spaltung in ihren Componenten zu erleiden.

Es erscheint dadurch die Möglichkeit gegeben, zu verschiedenen, sonst schwer zugänglichen Verbindungen zu gelangen, und die Erfahrungen an dem Oktoglykol bieten vielleicht einen Fingerzeig für andere Versuche. Das Oktoglykol selbst wird nämlich bei der Oxydation<sup>1</sup> zuerst an der primären Alkoholgruppe angegriffen, es entsteht die Oxysäure, die dann weiter zur Ketonensäure oxydirt wird, welche letztere unter Kohlen säureabspaltung sofort das Keton (Diisopropylketon) liefert. Der Ketonalkohol wurde bei der Oxydation des Glykols nicht erhalten. Nun scheint es, dass man durch »Veresterung« der primären Alkoholgruppe diese vor dem Angriff des Oxydationsmittels »schützen« und so mittels des Umweges über die Ester das Product der Oxydation der secundären Hydroxylgruppen allein erhalten kann.

Wir wollen zunächst das Studium der Oxydationsproducte unseres Esters vollenden, und wenn sich die ausgesprochene Ansicht bestätigt, die Oxydation einfacherer primärsecundärer Alkohole (Glycerin etc.) in Form ihrer Ester in Angriff nehmen und nach der angedeuteten Richtung untersuchen.

---

<sup>1</sup> Franke, Monatshefte für Chemie, XVII, 91 ff.

## Experimentelles.

### Darstellung und Eigenschaften des Condensationsproductes.

Zur Bereitung des Körpers wandten wir im Wesentlichen das von Fossek<sup>1</sup> angegebene Verfahren an. Da es sich aber bei der Darstellung und Reinigung des Productes vortheilhaft erwies, in manchen Details von den Angaben Fossek's abzuweichen, geben wir hier kurz einige Daten über die von uns als zweckdienlich erprobte Arbeitsweise.

Je 15 g Isobutyraldehyd — nach der vielfach bewährten Methode von Fossek<sup>2</sup> dargestellt und durch Polymerisation gereinigt — wurden mit dem gleichen Volumen gesättigter Natriumacetatlösung in Röhren eingeschlossen und durch 100 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dieser Zeit war geringe Gelbfärbung und starke Volumverminderung der Aldehydschichte eingetreten. In den Röhren herrschte beim Öffnen kaum Druck. Der Inhalt mehrerer Röhren wurde vereinigt, das Öl von der wässerigen Schichte getrennt, mit Wasser wiederholt gewaschen und dann getrocknet. Hierauf wurde im siedenden Wasserbade unverändert gebliebener Isobutyraldehyd — der der erneuerten Condensation zugeführt wurde — abdestillirt, die Destillation dann — unter guter Kühlung — im luftverdünnten Raume fortgesetzt, und durch mehrfache Fractionirung eine Hauptfraction zwischen 50 und 70° und eine zweite zwischen 130 und 140° erhalten.

Über die relativen Mengen der einzelnen Producte geben folgende, unseren Aufzeichnungen entnommene Zahlen Aufschluss, die sich auf die Verarbeitung des Inhaltes von sechs Röhren beziehen.

In Verwendung gezogener Aldehyd . . . . .	90 g
Erhaltenes (trockenes) Rohproduct . . . . .	80
Davon unveränderter Aldehyd . . . . .	27
Fraction 50—70° (im Vacuum) . . . . .	20

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, II, 614 f. (1881).

<sup>2</sup> Ebenda, IV. 660 f. (1884).

Fraction 70—130° (im Vacuum), zweimal destillirt . . . . .	9 g
» 130—140° » » » » . . . . .	23
Rückstand über 140° . . . . .	1

Die den zu untersuchenden Körper enthaltenden Fractionen 130—140°<sup>1</sup> (Fossek: 136—138°, 18 *mm*) wurden vereinigt, einer mehrfachen Destillation im Vacuum unterzogen, wodurch der Körper unschwer und ohne grosse Verluste, vollkommen constant siedend und analysenrein erhalten wurde.

I. 0·1555 g Substanz gaben 0·3814 g Kohlensäure und 0·1530 g Wasser.

II. 0·2507 g Substanz gaben 0·6140 g Kohlensäure und 0·2520 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_8O$
C . . . . .	66·88	66·79	66·67
H . . . . .	10·93	11·16	11·11

Er ist ein vollkommen farbloses, nicht leicht bewegliches Öl, von mildem, angenehm würzigen Geruche und bitter kratzendem Geschmacke. In der Kälte konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden.

Beobachtete Siedepunkte:

127°	unter 14 <i>mm</i>
131°	15
134°	16
136°	17
138°	18

Auch unter Atmosphärendruck destillirt der Körper gänzlich unzersetzt,<sup>2</sup> und wurde sein Siedepunkt unter 760 *mm* Druck bei 250—252° gefunden.

<sup>1</sup> Die Fraction 50—70° enthält den Aldehyd  $C_8H_{14}O$ . Mit dem eingehenderen Studium dieses Körpers, der als einer der wenig bekannten  $\Delta$ - $\beta$ - $\gamma$  ungesättigten Aldehyde ein gewisses Interesse beansprucht, sind wir beschäftigt und soll nach Abschluss der bezüglichlichen Versuche über ihn Mittheilung gemacht werden.

<sup>2</sup> Die gegenheilige Angabe Fossek's dürfte darauf zurückzuführen sein, dass sein Product, weil aus nicht durch Polymerisation gereinigtem Aldehyd dargestellt, nicht so rein wie das unsere war.

Das spezifische Gewicht der Substanz bei  $15\cdot7^\circ$ , bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, ergab sich gleich  $0\cdot9438$ .

Einige zur Orientirung über die Constitution des Körpers zunächst unternommene Versuche, die sich später im Zusammenhang besprochen finden, ergaben Resultate, die uns mit der von Fossek angenommenen Molecularformel  $(C_4H_8O)_2$  nicht vereinbar schienen: so die Bildung von Oktoglykol und Isobuttersäure durch Kali, die Zusammensetzung der Oxydationsproducte, der Eintritt von Acetylgruppen in einen — dimolecularen — nicht mit dem Aldol identischen Körper. Wir haben daraufhin die

### Bestimmung des Moleculargewichtes

unseres Condensationsproductes wiederholt und lassen hier die erhaltenen Werthe folgen.

A. Nach der Methode von A. W. Hofmann:

I. Gewicht der Substanz . . . . .	$0\cdot1134\ g$
Quecksilbersäule: dampfumspült . . . . .	$473\ mm$
» ausserhalb des Mantels . . . . .	$190\ mm$
Versuchstemperatur (mit Cumol verunreinigtes Anilin) . . . . .	$175^\circ$
Aussentemperatur . . . . .	$32^\circ$
Barometerstand bei $10\cdot4^\circ$ . . . . .	$742\ mm$
Gewicht der verdrängten Quecksilbersäule . . . . .	$2418\ g$
II. Gewicht der Substanz . . . . .	$0\cdot0362\ g$
Quecksilbersäule dampfumspült . . . . .	$549\ mm$
» ausserhalb des Mantels . . . . .	$169\ mm$
Versuchstemperatur (Anilindampf) . . . . .	$181^\circ$
Aussentemperatur . . . . .	$32^\circ$
Barometerstand bei $16^\circ\ C$ . . . . .	$747\ mm$
Gewicht der verdrängten Quecksilbersäule . . . . .	$2110\ g$

Aus diesen Daten berechnet sich:

			Berechnet für	
	I.	II.	$(C_4H_8O)_2$	$(C_4H_8O)_3$
$D_l$ . . . . .	$7\cdot46$	$7\cdot16$	$5\cdot0$	$7\cdot5$
$M$ . . . . .	$215\cdot37$	$207$	$144$	$216$

B. Nach der Methode von Raoult-Beckmann; durch Siedepunktserhöhung, Lösungsmittel Äthylbromid (Siedepunkt  $130^{\circ}$  bei  $755\text{ mm}$ , viermal destillirt; Constante  $63\cdot 2$ ):

Gewicht des Lösungsmittels	Eingebrachte Substanz	Beobachtete Erhöhung	Daraus abgeleitetes Moleculargewicht	Berechnet
43·0 g	0·3240 g	0·22°	206	} 216
43·0	0·4576	0·32	217	
43·0	0·6116	0·425	212	
43·0	0·7682	0·55	204	

Auf Grund dieser Ergebnisse ist also dem Condensationsproducte mit Sicherheit die Formel  $(C_4H_8O)_3$  zuzuschreiben.

In Übereinstimmung mit diesen Werthen stehen die bei der Bestimmung der Moleculargröße der Oxydationsproducte erhaltenen Resultate.

In Anbetracht dieser Ergebnisse und in Erwägung der einleitend bereits dargelegten Gründe lag uns zunächst daran, die für die Constitutionsbestimmung wichtige Frage zu entscheiden, ob bei unserem Condensationsprocesse die Bildung des Aldols der Entstehung des trimolecularen Körpers vorangehe.

Eine mit Isobutyraldehyd und Natriumacetat in beschriebener Weise beschickte Röhre wurde einige Monate bei Zimmertemperatur liegen gelassen; eine andere gleiche durch circa drei Wochen im siedenden Wasserbade erwärmt.

In beiden Fällen konnte in der farblos gebliebenen, etwas verdickten und contrahirten Ölschichte neben viel unverändertem Aldehyd auch Aldol aufgefunden werden, das an seinen charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt und identificirt werden konnte. Die Entstehung des Aldols als des intermediären Productes bei der Einwirkung von Natriumacetat auf Isobutyraldehyd scheint hiemit erwiesen.

### Verhalten des Condensationsproductes.

#### 1. Einwirkung von alkoholischem Kali.

7 g Substanz wurden mit einem Überschusse von alkoholischem Kali eine Stunde am Wasserbade erwärmt, das dick

gewordene Reaktionsgemisch hierauf mit Kohlensäure gesättigt und dann der Alkohol abdestillirt. Der Destillationsrückstand wurde mit Wasser versetzt, die sich abscheidende Ölschichte ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers verblieben rein weisse Krystalle von den charakteristischen plattigen Formen des Oktoglykols, im Gewichte von circa 4 g. Sie zeigten den Schmelzpunkt von 51°, den Siedepunkt von 222° und gaben mit verdünnter Schwefelsäure die von Franke<sup>1</sup> beschriebenen Oxyde. Das entstehende neutrale Product ist sohin als Oktoglykol erkannt.

Die vom Äther abgelassene wässrige Lösung wurde etwas eingeeengt und mit Schwefelsäure übersäuert, die sich hiedurch abscheidende Schichte mit Äther ausgezogen. Der Äther hinterliess einen stark sauren Rückstand im Gewichte von circa 2 g von prägnantem Isobuttersäuregeruch, der unter gewöhnlichem Drucke bei 152° destillirte. Aus dem Destillat wurde ein Kalksalz und ein Silbersalz dargestellt.

- I. 0·4009 g lufttrockenes Kalksalz verloren im Toluolbad bis zu constantem Gewicht 0·1190 g Wasser.
- II. 0·2819 g getrocknetes Salz liessen geglüht 0·0740 g CaO.
- III. 0·2871 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes hinterliessen abgegüht 0·1590 g metallisches Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Ca(+5 H <sub>2</sub> O)	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Ag
Krystallwasser	29·69	—	—	29·6	—
Ca . . . . .	—	18·75	—	18·69	—
Ag . . . . .	—	—	55·38	—	55·38

Die entstandene Säure ist reine Isobuttersäure; der Körper spaltet sich also glatt in Oktoglykol und Isobuttersäure. In einem späteren Stadium der Arbeit haben wir diese Spaltung quantitativ verfolgt, die erhaltenen Zahlen werden dort mitgetheilt werden.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVII, 90.

## 2. Verhalten gegen Hydroxylamin.

In wiederholten Versuchen wurden 5—10 g der Substanz mit den berechneten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in weingeistiger Lösung stehen gelassen, auch am Wasserbade einige Zeit erwärmt. Das aus dem Reaktionsgemisch isolirte Product hatte Aussehen und Eigenschaften des unveränderten Körpers, gab nicht die Lassaigne'sche Reaction und zeigte den gleichen Siedepunkt wie das Ausgangsproduct.

Auch an einem Acetyl-derivate (dem im Folgenden mit *b* bezeichneten) wurde unter den vorgeschriebenen Bedingungen eine Oximirung versucht, aber gleichfalls keine Einwirkung beobachtet.<sup>1</sup>

Hiedurch ist die Anwesenheit einer Aldehyd- oder Keton-Gruppe im Molekül ziemlich unwahrscheinlich gemacht.

## 3. Reductionsversuche.

Der Einwirkung verschiedener Reductionsmittel (Eisenfeile in essigsaurer, Aluminiumamalgam in weingeistiger Lösung) ausgesetzt, blieb die Substanz unangegriffen und konnte unverändert zurückerhalten werden.<sup>2</sup>

Auch dieses Ergebnis spricht gegen das Vorhandensein der Aldehydgruppe. Noch deutlicher gegen die »Aldolaldehyd«-Formel spricht das

## 4. Verhalten des Körpers beim Erhitzen.

7 g Substanz wurden in einem auf 260° erhitzten Bade unter Rückflusskühlung durch sechs Stunden im Sieden erhalten. Hierbei fand geringfügige Dunkelfärbung, aber anscheinend keine nennenswerthe Zersetzung statt. Bei der hierauf folgenden Destillation des Kolbeninhaltes unter Atmosphärendruck ging fast die ganze Menge bei circa 250° über und erwies sich auch sonst als unverändert.

Diese Resultate lassen sich mit der »Aldolaldehyd«-Constitution nicht vereinbaren.

<sup>1</sup> Urbain gibt (l. c.) an, ein Oxim erhalten zu haben. Wir müssen wohl die Richtigkeit dieser Angabe — der übrigens eine Bekräftigung durch die Analyse fehlt — in Zweifel ziehen.

<sup>2</sup> Urbain (l. c.) hat mit Natrium in Alkohol reducirt und erhielt natürlich durch die verseifende Wirkung des alkoholischen Natrons das Oktoglykol.

Wir wenden uns jetzt der Besprechung der Acetylderivate zu, deren eingehenderes Studium uns lange beschäftigte, weil wir an ihrer Zusammensetzung, die den Rückschluss auf die im Moleküle unseres Condensationsproductes vorhandenen Hydroxylgruppen gestatten sollte, die Richtigkeit der in den einzelnen Phasen unserer Untersuchung in den Vordergrund getretenen Constitutionsauffassungen prüfen wollten. Die folgende Zusammenstellung zeigt deutlich, dass die Resultate dieser Versuche alle in Betracht zu ziehenden Formeln mit mehreren Hydroxylgruppen ausschliessen und nur mit der — eine freie OH-Gruppe aufweisenden — »Esterformel« in Einklang zu bringen sind, auf die gestützt — in der im einleitenden Theile näher ausgeführten Weise — die erhaltenen Werthe verständlich erscheinen.

Wir greifen aus den zahlreichen von uns durchgeführten Operationen einzelne heraus:

*a) Acetylirung mit Essigsäureanhydrid im Rohr.*

5 g Substanz wurden mit 15 g Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre durch mehrere Stunden auf 150° erhitzt, hierauf der Rohrinhalt im Vacuum bis 100° erwärmt, wodurch überschüssiges Anhydrid und gebildete Essigsäure verjagt wurden, das Rückständige gut mit Sodalösung und Wasser gewaschen und nach Trocknung unter vermindertem Drucke destillirt. Bei 133° unter 16 mm ging das Reactionsproduct als farblose, dem Ausgangsproduct sehr ähnliche, nur im Geruch mehr an die Essigester erinnernde Flüssigkeit constant über. Der, wie ersichtlich, mit dem des Ausgangsproductes genau zusammenfallende Siedepunkt des Acetates verschob sich auch durch wiederholte Rectificationen nicht. Das Product wurde zur Analyse, zum qualitativen und quantitativen Nachweis des eingetretenen Acetyls verwendet.

*b) Acetylirung mit Acetylchlorid.*

Zu 5 g Substanz wurde etwas mehr als die für 2OH berechnete Menge frisch destillirten Acetylchlorids (4.5 g) zugefügt, wodurch unter heftiger Salzsäureentwicklung lebhaftere Erwärmung eintrat. Zur Beendigung der Reaction wurde unter

Rückfluss noch einige Stunden am Wasserbade erwärmt, hierauf überschüssiges Acetylchlorid abdestillirt und im Übrigen das Reactionsproduct wie oben sub *a* gereinigt. Es zeigte schliesslich den Siedepunkt  $136^{\circ}$  unter  $17\text{ mm}$  und erschien äusserlich mit dem früheren Acetylderivate identisch. Die erhaltenen Zahlen folgen unten. (Die bei früherer Gelegenheit erwähnte Oximierung eines Acetylderivates bezieht sich auf ein Product dieser Darstellung.)

*c)* Nach Liebermann (Berl. Ber., 11, 1619).

$7\text{ g}$  Substanz wurden mit  $40\text{ g}$  frisch destillirten Essigsäureanhydrids und  $7\text{ g}$  durch Schmelzen entwässerten Natriumacetates durch sechs Stunden am Drahtnetz unter Rückflusskühlung gekocht. Die Reinigung des Reactionsproductes erfolgte in bekannter Weise. Siedepunkt des Acetates:  $135^{\circ}$  bei  $17\text{ mm}$  Druck. Aussehen und Eigenschaften gleich den früheren.

*d)* Nach Claisen (Berl. Ber., 27, 3182).

$8\text{ g}$  Substanz,  $10\text{ g}$  Acetylchlorid (frisch destillirt),  $16\text{ g}$  getrocknetes Kaliumcarbonat wurden zusammengebracht, die eintretende heftige Reaction schliesslich noch durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Die zusammengebackene Reactionsmasse wurde dann mit Wasser versetzt, das sich abscheidende Öl gut gereinigt. Siedepunkt des reinen Productes  $136^{\circ}$  bei  $17\text{ mm}$ ; nach Aussehen und Eigenschaften mit den obigen identisch.

*e)* Nach Grönewald (Archiv Pharm., 228, 124; vergl. auch Miller und Rohde).

$6\text{ g}$  Substanz wurden in  $35\text{ g}$  Essigsäureanhydrid gelöst und der Lösung ein kleiner Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugefügt. Nach einigen Stunden Stehens wurde kurze Zeit aufgeköcht, das dunkel gefärbte Reactionsgemisch vorsichtig in Wasser gegossen, die sich abscheidende Ölschicht zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen, endlich getrocknet und destillirt. Siedepunkt des Productes:  $133^{\circ}$  bei  $16\text{ mm}$ ; in äusseren Eigenschaften von den früheren nicht unterschieden.

Die mit diesen Acetaten verschiedener Darstellung ausgeführten Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

0·2543 g Substanz *a* gaben 0·6061 g Kohlensäure und 0·2288 g Wasser.

0·2177 g Substanz *b* gaben 0·5181 g Kohlensäure und 0·1942 g Wasser.

0·3184 g der Substanz *c* gaben 0·7548 g Kohlensäure und 0·2796 g Wasser.

0·2438 g der Substanz *d* gaben 0·5798 g Kohlensäure und 0·2126 g Wasser.

0·1454 g der Substanz *e* gaben 0·3422 g Kohlensäure und 0·1252 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
C . . . . .	65·00	64·90	64·66	64·86	64·18
H . . . . .	10·00	9·91	9·84	9·69	9·74

	Berechnet für					
	$C_{12}H_{24}O_3$ (Ausgangs- product)	$C_{14}H_{26}O_4$ (Mono- acetat)	$C_{16}H_{28}O_5$ (Diacetat)	$C_{18}H_{30}O_6$ (Triacetat)	$C_{10}H_{18}O_3$ (Aldol- acetat)	$C_{12}H_{22}O_4$ (Glykol- diacetat)
C . . . . .	66·66	65·12	64·00	63·16	64·53	62·61
H . . . . .	11·11	10·08	9·33	8·77	9·67	9·56

Wie ersichtlich, stimmt die Zusammensetzung<sup>1</sup> der bei den ersten Acetylierungen erhaltenen Producte — innerhalb der Fehlergrenzen — für das Monoacetat, die den Producten durchgreifenderer Acetylierung entsprechenden Kohlenstoff-Wasserstoffzahlen weisen ein mehr oder minder bedeutendes Minus auf. Es ist bereits früher auseinandergesetzt worden, dass diese Abweichungen nicht durch einen Gehalt an Aldolacetat bedingt sind, wie sie vielmehr auf Grund der »Ester«-Constitution des Condensationsproductes — durch den theilweisen

<sup>1</sup> Vergl. dazu die mit unseren völlig in Übereinstimmung stehenden Werthe, die Urbain (l. c.) bei der Analyse seines Acetates erhalten hat; er rechnet daraus natürlich ein Monoacetat von  $C_8H_{16}O_2$ .

Ersatz des Isobutyryl durch den Acetylrest — verständlich, wir möchten fast sagen nothwendig, erscheinen.

Wir schliessen an die Zusammenstellung der Analysenresultate die correspondirenden Ergebnisse der Verseifungen und möchten dazu Folgendes bemerken:

Gefunden wurde titrimetrisch die von den abgespaltenen Säuren neutralisirte Menge Base, respective die diesen Säuren äquivalente Menge  $\frac{1}{10}$ -normal Schwefelsäure. Die Umrechnung dieser Menge Säure auf organische Säure — Essigsäure — war natürlich nicht statthaft, da die abgespaltene Säure sich stets als Gemisch von Isobuttersäure mit Essigsäure erwies. In Folge dessen konnte keine Prozentzahl an abgespaltenem »Acetyl« ermittelt werden. Man kann hingegen aus der angewandten Menge Substanz die Menge Base — oder äquivalente Schwefelsäure — rechnen, die den aus dem Ester abgespaltenen zwei Molekülen einwerthiger Säure entspricht, wofern man die Prozentzahl Säurerest im Estermolekül, d. h. dessen Moleculargewicht kennt. Dieses ist aber nur in den beiden ersten Fällen = 258 (Monoacetat von  $C_{12}H_{24}O_9$ ). Bei den anderen Acetylierungsproducten, bei denen theilweiser Ersatz von Isobutyryl durch Acetyl stattgefunden hat, ist das mittlere Moleculargewicht niedriger (aber jedenfalls bedeutend höher als 230, Diacetat des Glykols). Doch kann man es annähernd unter Zugrundelegung des correspondirenden Analysenresultates, das ein ungefähres Mass für den stattgehabten Ersatz bietet, schätzen. Auf solche Weise haben wir in jedem Falle die theoretisch geforderte Menge Base — Schwefelsäure —, der die abgespaltene Säuremenge entsprechen sollte, gerechnet, und die so ermittelten Zahlen finden sich im Folgenden unter »berechnet« neben den gefundenen. Die nahe Übereinstimmung der beobachteten und derartig gerechneten Werthe scheint uns eine nicht zu übersehende Stütze für die Richtigkeit unserer über die Acetylproducte geäußerten Ansicht.

In jedem Falle haben wir weiters den exacten Nachweis erbracht — damit auch die Annahme des »Aldolacetates« widerlegend —, dass bei der Verseifung der Acetylproducte thatsächlich Essigsäure und Isobuttersäure austreten und sich Oktoglykol bilde; letzteres haben wir aus dem neutralen Reactions-

gemisch ausgeäthert, die Säuren nach der Titration wieder isolirt und von einander getrennt. Dies geschah entweder durch partielle Freimachung der Säure oder durch fractionirte Krystallisation der Silbersalze. Es bezieht sich daher im Folgenden »Fraction I« immer auf Isobuttersäure (die zuerst übergehende, respective das zuerst auskrystallisirende Silbersalz liefernde).

Wir lassen die erhaltenen Resultate folgen.

a) 0·7856 g Acetat *a* wurde mit einem gemessenen Überschuss titrirten Barytwassers im Rohr auf 100° erhitzt. Die entstandenen organischen Säuren hatten eine Menge Baryts neutralisirt, die 61·34  $cm^3 \frac{1}{10}$ -normal Schwefelsäure entspricht (berechnet 60·9). Aus dem Baryumsalze wurde die Säure durch Übersättigen mit Schwefelsäure und Übertreiben im Dampfströme gewonnen, das Destillat in Silbersalz verwandelt und diese der fractionirten Ausscheidung zugeführt.

Fraction I. 0·1988 g vacuumtrockenes Salz liessen geglüht 0·1106 g metallisches Silber, d. h. 55·63% Ag (berechnet 55·38%).

Fraction II. 0·2787 g Salz liessen 0·180 g Ag, d. h. 64·59% Ag (berechnet 64·67%).

Das bei der Verseifung ausserdem entstandene neutrale Product wurde als Oktoglykol erkannt.

b) 3·2541 g Acetylderivat *b* wurden mit einem gemessenen Überschuss titrirten alkoholischen Kalis einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Es wurden 1·4182 g Kali verbraucht (berechnet 1·412 g). Nach Neutralisiren des überschüssigen Kalis und Abdestilliren des Alkohols konnte dem Reaktionsgemisch durch Äther Oktoglykol entzogen werden.

Aus der Kalisalzlösung wurden durch partielles Ansäuern und Überdestilliren zwei Säurefractionen gewonnen, deren Silbersalze analysirt wurden.

Fraction I. 0·1940 g Salz liessen abgegüht 0·1102 g Ag, d. h. 56·65% Ag (berechnet 55·38%).

Fraction II. 0·2095 g Salz liessen 0·1342 g Ag, d. h. 64·06% Ag (berechnet 64·67%).

c) 2·4580 g Substanz *c* wurden mit überschüssigem Normalnatron einige Stunden unter Rückfluss gekocht. Es war eine

19·21  $cm^3$  (berechnet 19·70  $cm^3$ ) Normalschwefelsäure entsprechende Menge organischer Säure aus Natron gegangen. Diese Säure, in Freiheit gesetzt und in Silbersalz verwandelt, erwies sich als Gemisch von Essigsäure und Isobuttersäure.

0·3806 g Silbersalz liessen geglüht 0·2312 g metallisches Silber = 59·90% Ag (55·38—64·67%).

Auf eine fractionirte Abscheidung der reinen Salze wurde, da das Analysenergebniss deutlich genug war, verzichtet. Als neutrales Product war das Glykol entstanden.

d) 4·2763 g Acetat *d* wurden mit gesättigtem Kalkwasser am Rückflusskühler durch einige Stunden gekocht. Ein Theil des Öles ging hiebei in Lösung, ein anderer blieb als obenauf schwimmende Schichte. Nach Ausätherung dieses neutralen Productes, das sich als Glykol erwies, wurde die Kalksalzlösung eingeeengt — auf die quantitative Bestimmung der entstandenen Säure wurde in diesem speciellen Falle verzichtet — und ein Theil des sich bei der Abdunstung ausscheidenden Kalksalzes analysirt.

0·2648 g über Schwefelsäure im Vacuum getrocknetes Salz liessen geglüht 0·0785 g CaO, entsprechend 21·2% Ca (18·69—25·32%).

Aus einem anderen Theile des Kalksalzes wurde die Säure in Freiheit gesetzt, überdestillirt und zwei Endfractionen Silbersalz analysirt.

Fraction I. 0·2715 g Salz liessen 0·1521 g Silber = 56·01% Ag.  
 Fraction II. 0·2543 g Salz liessen 0·1632 g Silber = 64·21% Ag.

e) 0·2654 g Acetylderivat *e* wurden nach der von Wenzel<sup>1</sup> in letzter Zeit angegebenen Methode mit verdünnter Schwefelsäure verseift, die gebildete organische Säure in der loc. cit. angegebenen Weise im Vacuum überdestillirt und in  $\frac{1}{10}$  normal Kalilauge aufgefangen. Verbraucht wurden 22·98  $cm^3$  dieser

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII, 664 f. Herr Dr. F. Wenzel leistete uns bei dieser Bestimmung in liebenswürdiger Weise Assistenz, wofür wir ihm auch hier herzlich danken.

Lauge (berechnet  $21\cdot4\text{ cm}^3$ ). Ins Destillat war auch ein wenig eines kampferähnlich riechenden Öles mit übergegangen.

Nach Ausätherung desselben wurde aus der wässerigen Kalisalzlösung die flüchtige Säure wieder isolirt und in zwei Fractionen Silbersalz verwandelt.

Fraction I.  $0\cdot1330\text{ g}$  Salz liessen  $0\cdot0741\text{ g}$  Ag i. e.  $55\cdot70\%$   
( $53\cdot38$ ).

Fraction II.  $0\cdot1484\text{ g}$  Salz liessen  $0\cdot0954\text{ g}$  Ag i. e.  $64\cdot30\%$   
( $64\cdot67$ ).

Es ist also auch hier neben Essigsäure Isobuttersäure abgespalten worden.

Die bei den Verseifungen der Acetylderivate beobachtete leichte Abspaltbarkeit von Isobuttersäure zeigte sich auch bei den nunmehr zu erwähnenden Versuchen.

#### Einwirkung verdünnter Schwefelsäure.

Nachdem wir uns durch einen Vorversuch überzeugt hatten, dass das Condensationsproduct mit der zehnfachen Menge Wassers durch fünf Stunden zum Kochen erhitzt unangegriffen bleibe, wurden  $5\text{ g}$  Substanz mit  $25\text{ g}$   $1:4$  verdünnter Schwefelsäure durch mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es trat scharfer Geruch nach Kampfer auf, eine sichtbare Veränderung des Öles war nicht zu bemerken. Der Kolbeninhalt wurde dann mit Kaliumcarbonat übersättigt, das neutrale Öl ausgeäthert. Aus der kalischen Flüssigkeit konnte durch Übersäuern mit Schwefelsäure und Übertreiben im Dampfstrom eine flüchtige Säure gewonnen werden, die quantitativ in das Kalksalz übergeführt wurde. Dasselbe wog  $0\cdot5142\text{ g}$ . Es verlor beim Trocknen im Toluolbad  $0\cdot1535\text{ g}$  Wasser, d. i.  $29\cdot85\%$  (berechnet  $29\cdot64$ ).

$0\cdot2138\text{ g}$  getrocknetes Salz liessen  $0\cdot0562\text{ g}$  CaO entsprechend  $18\cdot77\%$  Ca (berechnet  $18\cdot69\%$  für isobuttersauren Kalk).

Es war also  $0\cdot3\text{ g}$  (circa) Isobuttersäure entstanden.

Das neutrale Öl im Gewichte von circa  $4\cdot6\text{ g}$  ergab bei der Destillation einen ganz geringen, nach Kampfer riechenden Vorlauf; die Hauptmenge ging beim Siedepunkte des Ausgangskörpers ( $250\text{--}253^\circ$ ) über und erwies sich als unverändert.

Daraufhin haben wir die Einwirkung der Schwefelsäure unter schärferen Bedingungen wiederholt.

15 g Substanz wurden mit der dreifachen Menge 1:3 verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren durch 15 Stunden auf 150° erhitzt. Das Öl hatte nach Verlauf dieser Zeit an Volum stark abgenommen, war dunkel gefärbt und roch intensiv nach Kampfer. Durch Durchschütteln mit Kaliumcarbonatlösung wurde es von Säuren befreit, dann gut gewaschen und getrocknet. Gewicht circa 9 g. Der fractionirten Destillation unterzogen, gab es schliesslich zwei Hauptfractionen, deren erste bei circa 123° g. D. überging, farblos und leicht beweglich war und sich durch starken, kampferähnlichen Geruch auszeichnete, während die zweite einen Siedepunkt von circa 260° zeigte, geruchlos, etwas gelb gefärbt und schwerer flüssig war. Nach diesen Eigenschaften war nicht zu zweifeln, dass die erhaltenen Producte mit den von Franke studirten Oxyden des Oktoglykols identisch seien, und ein directer Vergleich mit den uns von Dr. Franke freundlichst zur Verfügung gestellten reinen Körpern bestätigte diese Annahme in so überzeugender Weise, dass von der Analyse der beiden Substanzen abgesehen werden konnte.

Aus den vom Öl getrennten Kalisalzlösungen wurde nach dem Ansäuern mit Wasserdampf eine organische Säure übergetrieben, die quantitativ in Kalksalz umgewandelt wurde. Gewicht des trockenen Kalksalzes: 6·98 g, entsprechend 5·6 g Isobuttersäure.

0·4014 g des aus Wasser umkrystallisirten Salzes verloren im Toluolbad 0·1195 g Wasser = 29·70% (berechnet 29·64).  
0·2819 g getrocknetes Salz liessen 0·0740 g Ca O, entsprechend 18·75% Ca (berechnet 18·69).

Schwefelsäure spaltet also bei energischerer Einwirkung aus dem Körper glatt ein Molekül Isobuttersäure ab und bildet gleichzeitig aus dem hiedurch entstehenden Glykol die Oxyde.

In ähnlicher Weise wirkt Jodwasserstoff bei 150° im Rohr spaltend auf das Condensationsproduct. Aus dem Reaktionsgemisch konnte nur ein niedrig siedender Kohlenwasserstoff (der Octanreihe?) isolirt werden.

Hiemit wollen wir die Aufzählung der mit dem Condensationsproducte aus Isobutyraldehyd unternommenen Versuche unterbrechen und uns jenen zuwenden, die sich auf den aus Oktoglykol und Isobuttersäure entstehenden primären Monoester beziehen, dessen Studium wir aus den einleitend hervorgehobenen Gründen in Angriff nahmen. Wir standen also zunächst vor der Aufgabe, diese Verbindung aus den Componenten rein darzustellen, eine Aufgabe, die immerhin mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist, zumal das Product zum identificirenden Vergleiche bestimmt war, daher auf besondere Reinheit desselben Bedacht genommen werden musste. Nun fallen die Siedepunkte des Glykols selbst, des primären Monoesters und, wie vorauszusehen, auch die des secundären Esters und des Dibutyrates nicht weit auseinander, eine spätere Reinigung eines diese Körper im Gemenge enthaltenden Rohproductes der Esterification von Oktoglykol-Isobuttersäure durch fractionirte Destillation bot daher wenig Aussicht auf Erfolg. Wir mussten also trachten, uns ein Product herzustellen, das von vornherein weder mit Glykol, noch Dibutyrat, noch endlich mit dem isomeren Ester in irgend erheblicher Menge verunreinigt sein kann. Diesem unseren Bedürfnisse entsprachen die gebräuchlicheren Esterificirungsmethoden nicht. So waren alle jene ausgeschlossen, die vollständige Acyilirung alkoholischer Hydroxyle bewirken (Erhitzen mit Säurechlorid oder Anhydrid), da sie in unserem Falle zum Dibutyrat geführt hätten. Es waren aber auch die mit Überschuss des Alkohols arbeitenden Methoden (z. B. die E. Fischer'sche) nicht anwendbar, weil das überschüssige Glykol vom Reactionsproducte nicht getrennt werden könnte.

Blosses Erhitzen der Säure mit dem Alkohol (z. B. im Rohr) bewirkt wieder nur ganz unvollständige Esterificirung, zieht also den gleichen Nachtheil mit sich; jene Methoden endlich, die auf der Zufügung wasserentziehender Mittel (concentrirter Schwefelsäure, Salzsäuregas) zum Gemisch von Alkohol und Säure beruhen, waren der Constitution des Oktoglykols wegen ausgeschlossen, das durch diese Agentien sofort selbst unter Bildung der Oxyde angegriffen wird.

Andererseits war die Methode des directen Erhitzens von Säure mit dem Alkohol für uns die brauchbarste, weil nach

den vorliegenden Untersuchungen von Berthelot und Menschutkin erwartet werden durfte, dass bei dieser Operation, so wie wir es benöthigten, die Esterificirung zuerst an der primären Alkoholgruppe statt hat. Nur mussten wir einen Weg finden, der gestatten sollte, einerseits möglichst viel des angewandten Glykols zu esterificiren, anderseits der Bildung von Diester vorzubeugen. Diesen Weg glauben wir nach mehrfachen Versuchen gefunden zu haben, und wollen wir im Folgenden die von uns erprobte

### Darstellung des Oktoglykolmonobutyrate aus den Componenten

beschreiben.

14·6 g reines trockenes Oktoglykol und 8·8 g reine, wasserfreie Isobuttersäure<sup>1</sup> wurden in einem Kolben am Drahtnetz unter Rückfluss erhitzt. Ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer gestattete mit der Messung der Siedetemperatur einen Schluss auf das Fortschreiten der Reaction. Das bei Beginn des Kochens circa 155° (Siedepunkt der Isobuttersäure) zeigende Thermometer fiel, sobald nach längerer Zeit die Reaction begann — was sich auch durch das Prasseln des entstehenden Wassers bemerkbar macht —, auf circa 140° und hielt sich auf diesem durch das Mitverdampfen des Wassers erniedrigten Kochpunkt. Nach etwa sechsständigem Kochen wurde der Zufluss des Rückflusskühlwassers abgestellt, und dadurch bewirkt, dass das bei der Reaction sich bildende Wasser allmählig wegdunste. (Allerdings verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen auch etwas Isobuttersäure. Diese wohl kaum in Belang kommenden Quantitäten können übrigens durch Zugabe einiger Tropfen Säure wieder in den Process zurückgebracht werden.)

Nach eintägigem Erhitzen, in dessen Verlaufe die Siedetemperatur, wenn ein Theil des Wassers auf die geschilderte Art entfernt wird, langsam ansteigt, wird der Kolbeninhalt über Nacht mit entwässertem Natriumsulfat (Chlorcalcium ist

---

<sup>1</sup> Wir verdanken beide Präparate der Zuvorkommenheit des Herrn Dr. A. Franke, dem wir hiemit unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

aus bekannten Gründen nicht anwendbar, ebenso wenig natürlich Potasche) scharf getrocknet, am nächsten Tage das nun vom Wasser gänzlich befreite Product weiter, wie beschrieben, gekocht und so fort. Die Kochtemperatur steigt, je weiter die Reaction fortschreitet, das heisst, je mehr Isobuttersäure verbraucht ist, um so schneller, und wenn sie  $240^{\circ}$  erreicht hat, wird die Esterification unterbrochen, der Kolbeninhalt nach der Trocknung direct der fractionirten Destillation unterzogen. Hierbei ging fast das ganze Product (circa 20 g) von  $240\text{--}260^{\circ}$  (gewöhnlicher Druck) über. Trotz der angewandten Cautelen und trotz eines scheinbar ganz einheitlichen Siedepunktes enthält diese Partie noch nicht unbedeutende Mengen von unangegriffenem Oktoglykol (Siedepunkt  $225^{\circ}$ ) und von Dibutyrat (Siedepunkt circa  $264^{\circ}$ ), und nur durch vielfache Fractionirung theils im Vacuum, theils unter Atmosphärendruck gelingt es, bei  $250^{\circ}$  unter 760 mm ein Destillat (10—12 g) reinen Monoesters zu isoliren.

- I. 0·3231 g dieses Productes gaben 0·3200 g Wasser und 0·7829 g Kohlensäure.
- II. 0·2082 g des Esters gaben 0·2070 g Wasser und 0·5086 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_{24}O_3$
C . . . . .	66·08	66·62	66·66
H . . . . .	10·88	11·04	11·11

(I. bezieht sich auf ein Product viermaliger, II. auf eines einer achtmaligen Fractionirung.)

Dieser Monoester des Glykols hat sich nun bei genauer Prüfung als identisch mit dem aus Isobutyraldehyd erhaltenen Condensationsproducte erwiesen, wie aus dem Folgenden hervorgeht:

Er stellt ein farbloses, nicht leicht bewegliches Öl von mildem angenehmen Geruche und bitter kratzendem Geschmacke vor, das in der Kälte nicht erstarre.

## Beobachtete Siedepunkte:

127° unter	14 <i>mm</i>
131	15
133	16
136	17
138	18
142	20
250—253	760

Das spezifische Gewicht bei 15·7°, bezogen auf Wasser derselben Temperatur, ergab sich = 0·9476.

Ein Vergleich mit den Angaben, die wir oben über das Condensationsproduct aus Aldehyd gemacht haben, zeigt die Übereinstimmung der Constanten.

**Vergleichende Untersuchung des chemischen Verhaltens beider Producte.**

Wir haben dieselbe zwecks gewissenhafter Identification wieder aufgenommen und zunächst das Verhalten gegen Wasser nochmals geprüft, weil es uns immerhin merkwürdig erschien, dass der Ester durch langstündiges Kochen mit Wasser nicht verseift werde.

*a)* Ester aus Aldehyd.

5·10 *g* Substanz wurden mit der zehnfachen Menge Wassers durch fünf Stunden unter Rückfluss gekocht, wodurch Verminderung der Ölschichte nicht eintrat; auf eventuell entstandene organische Säure wurde mit  $\frac{1}{10}$ -normal Natron geprüft. Der zweite Tropfen bewirkte bleibende Röthung des Phenolphthaleïns (Verbrauch circa 0·08 *cm*<sup>3</sup>). Das Öl wurde erschöpfend ausgeäthert — Gewicht circa 4·9 *g* — und destillirt. Siedepunkt 250—252°, unveränderter Ester.

*b)* Ester aus den Componenten.

5·08 *g* Substanz wurden mit der zehnfachen Menge Wassers fünf Stunden unter Rückfluss gekocht: Entstandene Säure entsprechend 0·08 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$ -normal Natron. Neutrales

Product: Gewicht  $4\cdot8\text{ g}$ ; Siedepunkt  $249\text{--}253^\circ$ ; unverändertes Ausgangsmaterial.

Es tritt also durch Wasser bei  $100^\circ$  nur spurenweise Verseifung ein; diese erfolgt aber ausserordentlich glatt — wie wir schon bei einem unserer ersten Versuche gesehen haben — und quantitativ durch alkoholisches Kali.

a) Ester aus Aldehyd.

$1\cdot0922\text{ g}$  Substanz wurden mit überschüssiger gemessener Menge alkoholischen Kalis einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Bei der Rücktitration wurde gefunden, dass eine  $50\cdot8\text{ cm}^3\text{ }1/10\text{-normal}$  Schwefelsäure entsprechende Menge Isobutyrylrest sich abgespalten hatte, entsprechend  $33\cdot01\%$  (berechnet  $32\cdot87\%$   $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$  für  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$ ). Ferner wurde durch erschöpfende Ausätherung des neutralisirten Kolbeninhaltes eine Krystallisation von Oktoglykol erhalten, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht  $0\cdot729\text{ g}$  wog (berechnet aus der angewandten Menge Esters  $0\cdot7382\text{ g}$  Glykol).

b) Ester aus den Componenten.

$1\cdot099\text{ g}$  Substanz, in gleicher Weise behandelt, spalteten die  $50\cdot0\text{ cm}^3\text{ }1/10\text{-normal}$  Schwefelsäure entsprechende Menge Isobutyryl ab (d. i.  $32\cdot56\%$  statt  $32\cdot87\%$ ) und lieferten  $0\cdot738\text{ g}$  Oktoglykol (berechnet  $0\cdot742\text{ g}$ ).

Ebenso glatt verläuft die Hydrolyse durch Schwefelsäure, und braucht man zu diesem Behufe die Einwirkung nicht, wie wir es oben gethan, im Rohr vor sich gehen zu lassen. Vielmehr erfolgt dieselbe schon bei Wasserbadwärme quantitativ, wenn man die Concentration der Schwefelsäure entsprechend erhöht. Doch darf man anderseits mit ihr nicht zu hoch gehen, weil sonst die Säure anderweitig zersetzend auf die organische Substanz wirkt und dadurch Bildung von schwefliger Säure veranlasst wird, die bei der Bestimmung des abgespaltenen Säurerestes stört. Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen konnten wir die Verseifung in der von Wenzel<sup>1</sup> angegebenen

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII, 664 f.

Weise ausführen und daran die Bestimmung der Isobuttersäure nach dem von diesem Autor für Essigsäure ausgearbeiteten expediten Verfahren anschliessen.

*a)* Ester aus Aldehyd.

0·2147 g Substanz gaben nach erfolgter Verseifung ein Destillat, das  $10\cdot05\text{ cm}^3\text{ }1/10$ -normal Natron neutralisirte:

Gefunden  $\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$   $33\cdot20\%$ , berechnet  $32\cdot87\%$ .

*b)* Ester aus den Componenten.

0·2539 g Substanz gaben ein Destillat, das  $11\cdot8\text{ cm}^3\text{ }1/10$ -normal Lauge neutralisirte, entsprechend  $33\cdot0\%$  Isobutyryl.

Endlich haben wir die Oxydationsproducte in den Kreis unserer identificirenden Vergleiche gezogen und constatirt, dass sich die beiden Ester verschiedener Herkunft bei der Oxydation gleich verhalten und identische Derivate liefern. Diese wollen wir im Folgenden etwas näher beschreiben.

### Oxydation des Esters.

Zu 14·4 g in viel Wasser suspendirten Esters wurde eine circa einprocentige, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von 10·5 g Kaliumpermanganat (die für zwei Sauerstoffatome berechnete Menge) unter gutem Umschütteln allmählig zugefügt, indem mit der Zugabe eines frischen Tropfens gewartet wurde, bis die Entfärbung des zuletzt eingebrachten erfolgt war. Die Operation dauert 8—11 Tage. Nach Beendigung der Zugabe wird das Oxydationsgemisch sammt dem ausgeschiedenen Braunstein direct erschöpfend (10—15mal) mit Äther ausgeschüttelt, das extrahirte Product nach Verjagen des Äthers mit Sodalösung so lange gewaschen, als es Säure abgibt, dann gereinigt und getrocknet. In die Sodalösung gehen verschiedene organische Säuren, unter denen wir bis jetzt Isobuttersäure und mit einiger Wahrscheinlichkeit die Oxysäure  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ <sup>1</sup> constatiren konnten.

<sup>1</sup> Franke, Monatshefte für Chemie, XVII, 92.

Das neutrale Öl gibt nach mehrfacher Fractionirung im Vacuum zwei Hauptpartien, deren erste einen Siedepunkt von 138° zeigt, deren zweite bei 156—160° übergeht.

A. Das niedrige Oxydationsproduct

stellt ein farbloses, nicht schwer bewegliches Öl von intensivem, aber nicht unangenehmen Geruch vor, das von dem Ausgangsproduct trotz des naheliegenden Siedepunktes (135° bei 17 mm) scharf unterscheidbar ist.

Die Analyse der wiederholt destillirten Substanz ergab:

- I. 0·1507 g Substanz lieferten 0·3729 g Kohlensäure und 0·1395 g Wasser.
- II. 0·2909 g Substanz lieferten 0·7206 g Kohlensäure und 0·2753 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>
C . . . . .	67·48	67·55	67·61	67·29
H . . . . .	10·28	10·49	9·68	10·28

Wenngleich die Analysen schon deutlich für die Formel C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> spricht, haben wir es doch nicht unterlassen — bei der Wichtigkeit der Frage —, durch Moleculargewichtsbestimmung zu constatiren, ob ein Derivat des C<sub>8</sub>- oder des C<sub>12</sub>-Complexes vorliege.

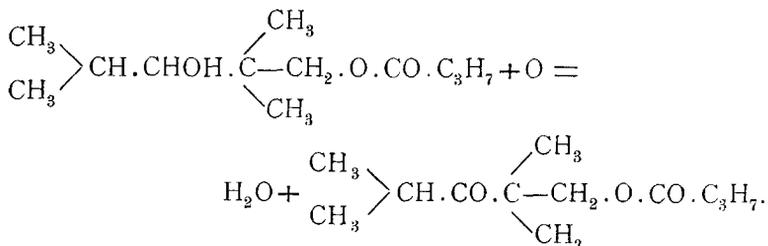
Dampfdichtebestimmung nach der Methode von A. W. Hofmann:

Gewicht der Substanz . . . . .	0·1026 g
Quecksilbersäule (dampfumspült) . . . . .	664 cm <sup>3</sup>
» (ausserhalb des Mantels) . . . . .	132 cm <sup>3</sup>
Versuchstemperatur (Anilindampf) . . . . .	183·7°
Aussentemperatur . . . . .	36°
Barometerstand bei 26° C. . . . .	748·8 mm
Gewicht des verdrängten Quecksilbers . . . . .	2287 g

Aus diesen Daten ergibt sich:

	Berechnet für	
	$C_8H_{14}O_2$	$C_{12}H_{22}O_3$
$D_l$ . . . . .	7·05	4·23
Mg . . . . .	203·6	7·41
	142	214

Die Oxydation des Esters scheint also nach folgendem Schema verlaufen zu sein:



Für die hieraus resultierende Constitutionsauffassung des in Rede stehenden Derivates sprechen folgende experimentell gefundenen Thatsachen, welche zeigen, dass in dem Oxydationsproducte einerseits keine acetylrbare Hydroxylgruppe mehr vorhanden, anderseits der leicht abspaltbare Isobutyrylrest intact geblieben ist:

4 g Substanz wurden zwecks Acetylierung mit überschüssigem Acetylchlorid einige Zeit gekocht, das erhaltene und gut gereinigte Product, da es im Siedepunkte keinen Unterschied von dem Ausgangsmaterial zeigte, direct der Verseifung mit Kali zugeführt. Hierbei resultirte einerseits ein neutrales Öl von kampherähnlichem Geruche, anderseits war an das Kali organische Säure getreten, die, mit Schwefelsäure freigemacht und abgeblasen, sich als reine Isobuttersäure erwies, wie die Analyse des aus dem gesammten sauren Destillat dargestellten und nicht fractionirten Silbersalzes zeigte.

0·2982 g über Schwefelsäure im Vacuum getrocknetes Salz liessen beim Glühen 0·1659 g metallisches Silber, entsprechend 55·63% Ag (Theorie 55·38%).

Die Verseifung des — durch die Acetylierung also nicht angegriffenen — Productes, die hier durch Kali bewirkt wurde, gelingt auch durch gesättigtes Kalkwasser.

2 g Substanz wurden mit Kalkwasser am Rückflusskühler mehrere Stunden gekocht, wodurch anscheinend ein Theil des Öles in Lösung ging, während ein anderer Theil ungelöst oben auf schwamm. Dieser wurde durch Destillation des Kolbeninhaltes mit Wasserdämpfen übergetrieben und als farbloses, stark nach Kampfer riechendes Öl erhalten, das wahrscheinlich das Ketol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$  vorstellt.

Die Lösung der Kalksalze wurde eingeeengt, und das sich bei der Abdunstung ausscheidende, wohl ausgebildete Kalksalz nach der Trocknung — im Vacuum und im Toluolbad — analysirt, wobei die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung mit der Kalkbestimmung nach dem von Lieben und Zeisel angegebenen Verfahren<sup>1</sup> — Verbrennen im gedeckten Platinschiffchen und nachheriges Glühen des letzteren bis zur Gewichtsconstanz — vereinigt wurde.

- I. 0·1529 g Kalksalz gaben im Ganzen (direct durch Absorption gefundene, wie aus dem Gewichtsverlust des  $\text{CaCO}_3$  entnommene) 0·2471 g Kohlensäure und 0·0862 g Wasser und liessen 0·0409 g CaO.
- II. 0·1804 g Kalksalz gaben im Ganzen 0·2928 g Kohlensäure, ferner 0·1023 g Wasser und 0·0479 g Calciumoxyd.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO} \cdot \text{Ca}$
	I.	II.	
C . . . . .	44·07	44·26	44·86
H . . . . .	6·26	6·30	6·54
Ca . . . . .	19·14	19·00	18·69

Die Abweichungen von den berechneten Zahlen dürften ihren Grund in einer Verunreinigung des Calciumsalzes durch Kalk, von der Bildung herrührend, finden. In der That reagirt die Kalksalzlösung schwach alkalisch.

Wir haben es nicht unterlassen, noch auf anderem Wege festzustellen, dass dieses Salz thatsächlich isobuttersaurer Kalk sei und nicht etwa ein Salz einer anderen höheren Säure vorstelle.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, IV, 27—28.

Wir sind folgendermassen verfahren:

Ein Theil des Kalksalzes wurde in Wasser gelöst und zu der auf 50° erhaltenen Lösung tropfenweise eine sehr verdünnte Oxalsäurelösung zugefügt, bis der Neutralisationspunkt gerade erreicht war. Von dem erhaltenen geringen Niederschlag von Calciumoxalat wurde abfiltrirt, das klare Filtrat abgedampft und zur Gewichtskonstanz gebracht.

Das trockene Kalksalz wurde wieder gelöst und in der Wärme mit oxalsaurem Ammon in geringem Überschusse gefällt, der oxalsaure Kalk abfiltrirt getrocknet und als Calciumoxyd gewogen.

0·1612 g Kalksalz gaben auf diese Weise behandelt 0·0418 g CaO entsprechend 18·52% Ca (berechnet 18·69%).

Im Filtrat von oxalsaurem Kalk war die organische Säure als Ammonsalz neben zugesetztem oxalsaurem Ammon. Letzteres wurde durch Ausfällen mit Gypswasser-Ammoniak entfernt, das zuletzt erhaltene Filtrat mit Schwefelsäure übersättigt und die flüchtige Säure überdestillirt. Sie erwies sich in Silbersalz verwandelt als reine Isobuttersäure.

0·114 g Silbersalz liessen abgeglüht 0·063 g metallisches Silber, d. i. 55·26% Ag (Theorie 55·38%).

Sonach kann es nicht mehr zweifelhaft sein, dass das aus dem niedrigen Oxydationsproduct durch Kalkwasser entstehende Kalksalz nicht das Salz einer entsprechenden höheren Säure, sondern isobuttersaurer Kalk sei, der seine Entstehung der Verseifung des Ketolesters verdankt. Das hiebei auftretende zweite Verseifungsproduct bildet, wie erwähnt, noch Gegenstand unserer Untersuchung.

### B. Das höhersiedende Oxydationsproduct

vom Siedepunkte 156—160° (17 mm) ist ein dickes farbloses Öl von schwachem faden Geruche. Die Untersuchung desselben hat uns noch nicht vollen Einblick in die Constitution dieses Derivates gewährt; wir wollen darum hier nur jene Thatsachen anführen, die uns veranlassen, den Körper gleich dem früheren für ein Oxydationsproduct des »unverseiften Estermoleküles« zu halten.

Die bei der Elementaranalyse des Körpers selbst erhaltenen Zahlen (gefunden C:60·77, 61·32, H:9·48, 9·41) gestatten noch verschiedene Auslegung. Durch Kochen des Productes mit gesättigtem Kalkwasser wird aber ein — schwerlösliches — Kalksalz erhalten, das bei der Analyse Zahlen lieferte (C:54·26, 54·16; H:8·42, 8·51, Ca:7·77, 7·65, 7·44, 7·40) die deutlich für ein Molekül mit zwölf Kohlenstoffatomen sprechen, zumal die Übereinstimmung mit den von der Formel  $C_{12}H_{23}O_5Ca$  geforderten Werthen (C:53·93, H:8·61, Ca:7·49) eine recht scharfe ist.

Auf eine nähere Erörterung der Constitution dieser Verbindung können wir hier nicht eingehen, hoffen aber bald in der Lage zu sein, auf Grund eines vervollständigten experimentellen Materiales über die Constitution der Oxydationsproducte des Esters nähere Mittheilung zu machen. Die gleiche Hoffnung sprechen wir auch bezüglich der anderen in dieser Abhandlung noch offen gelassenen Fragen aus, deren eingehendes Studium uns derzeit beschäftigt.

Wir können diese Mittheilung nicht schliessen, ohne Herrn Hofrath Lieben für das überaus warme Interesse, das er unseren Versuchen, deren Fortschreiten er nicht nur mit reger Theilnahme verfolgte, sondern auch angelegentlich durch freundlichen Rath förderte, dauernd entgegengebracht hat, auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

---