

Die Condensationsproducte des Isobutyraldehydes

(Experimentelle Revision der Literatur)

von

Dr. **Adolf Franke** und Dr. **Leopold Kohn**.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1898.)

Seit geraumer Zeit schon beschäftigten wir uns — auch in Gemeinschaft mit Brauchbar — mit den Producten der Condensation des Isobutyraldehydes durch alkalische Agentien. Die Resultate unserer Studien haben wir zum Theil schon in diesen Blättern niedergelegt,¹ zum Theil sollen sie demnächst zur Veröffentlichung gelangen. Bei diesen Untersuchungen leitete uns vor Allem das Streben, die bisnun bekannten, mehr oder minder wohlcharakterisirten Condensationsproducte des Isobutyraldehydes einem erneuerten Studium zu unterziehen, das ermöglichen sollte, die in der Literatur auch nur ungenau beschriebenen Condensationsproducte besser kennen zu lernen und die ihnen auf Grund ihres Verhaltens zukommende Constitution zu ermitteln.

Dieser uns gestellten Aufgabe glauben wir hinsichtlich jener Derivate des Isobutyraldehydes, die wir bisher in den Kreis unserer Studien gezogen haben, gerecht geworden zu sein und durch die an den angeführten Orten mitgetheilten Versuche die Constitution dieser Körper sowohl, als die Condensationsprocesse, denen sie ihre Entstehung verdanken, aufgehell

¹ Franke, Monatshefte für Chemie, XVII, 85 und 666; Brauchbar, ebenda, XVII, 637; Brauchbar und Kohn, ebenda, XIX, 16.

zu haben. Unsere Untersuchungen hatten uns aber nur eine geringe Zahl von Condensationsproducten kennen gelehrt; nur wenige von den vielen Körpern, die von anderen Autoren als solche beschrieben und in der Literatur, sowie in Hand- und Lehrbüchern (z. B. in Beilstein's geschätztem Handbuch) angeführt sind.

Eine kurze Zusammenstellung wird dies zeigen.

Pfeiffer¹ beschäftigte sich als Erster mit der Condensation des Isobutyraldehydes. Er erhielt durch Einwirkung von Kalilauge eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruch, die, ohne constanten Siedepunkt zu zeigen, von 145—155° unter Atmosphärendruck destillirte. Dabei blieb ein bedeutender Rückstand von höher siedenden Producten.

Urech² hat die Einwirkung fester Pottasche in der Kälte und in der Wärme studirt. Im ersten Falle erhielt er ein zähflüssiges Polymeres des Aldehydes, das sich bei der Destillation zersetzte, im zweiten Falle eine angenehm esterartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 153—155° und der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_2$. Dieselbe bildete sich auch beim Erhitzen des vorerwähnten Polymeren neben anderen höher siedenden Producten durch Wasserabspaltung, nicht aber durch den gleichen Process aus dem durch Säuren entstehenden festen Triisobutyraldehyd.

Fossek³ liess Natriumacetatlösung bei höherer Temperatur im Rohr auf Isobutyraldehyd einwirken und erhielt einen bei 149° siedenden, ungesättigten Aldehyd $C_8H_{14}O$, und einen im Vacuum bei 130° siedenden »Diisobutyraldehyd« (C_4H_8O)₂.

Später⁴ studirte er die Einwirkung von alkoholischem Kali auf besonders gereinigten Aldehyd und erhielt in fast quantitativer Ausbeute ein Glykol $C_9H_{18}O_2$ (Diisopropyläthylenglykol), einen gut krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 51° und dem Siedepunkt 222°, neben Isobuttersäure und wenig einer Oxysäure $C_8H_{16}O_3$.

¹ B. 5, 699.

² B. 12, 191; 12, 1744; 13, 483, 590.

³ Monatshefte für Chemie, II, 614.

⁴ ebenda, IV, 663.

Perkin jun.,¹ der fast gleichzeitig mit Fossek den gleichen Condensationsprocess studirte, erhielt ganz andere Producte, und zwar durch wenig verdünntes alkoholisches Kali eine fast farblose, von 154—157° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit von angenehm esterartigem Geruch und der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_2$; durch Einwirkung grösserer Mengen alkoholischen Kalis bei höherer Temperatur eine ganze Reihe höherer Condensationsproducte, für die er folgende Formeln aufstellte:

$C_{16}H_{30}O_3$ (?)	siedet von	190—200°	}	unter Atmosphärendruck
$C_{20}H_{38}O_4$	»	» 223—225		
$C_{24}H_{44}O_4$	»	» 240—255		
$C_{28}H_{48}O_3$	»	» 227—229		
				100 mm Druck.

Urbain² hat neuerdings die Einwirkung von alkoholischem Natron auf Isobutyraldehyd studirt und dabei Folgendes beobachtet:

a. Isobutyraldehyd liefert, mit 5⁰/₀ alkoholischem Natron ohne Kühlung behandelt, drei Producte: eine unter gewöhnlichem Drucke bei 140° siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit, das 2, 2, 4-Trimethylpenten-3, al-1, ein von 125—130° (14 mm) siedendes, dickes Öl, das 2, 5-Dimethylhexan-3, 4-olon, und einen krystallisirten Körper, der bei 180° (14 mm) destillirt und nicht näher untersucht wurde.

b. Isobutyraldehyd liefert in sonst gleicher Weise, jedoch unter Kühlung behandelt, ein bei 95° (14 mm) destillirendes Product von der Zusammensetzung $C_8H_{16}O_2$ und der Constitution eines 2, 2, 4-Trimethylpentan-1-al-3-ol.

Diesen Angaben gegenüber sind die Ergebnisse unserer in den letzten vier Jahren ausgeführten Untersuchungen, soweit sie bis jetzt veröffentlicht sind, kurz die folgenden:

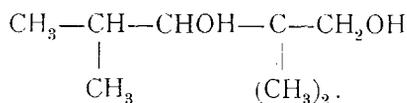
I. Reiner Isobutyraldehyd — es möge schon hier aus bald ersichtlich werdenden Gründen hervorgehoben werden, dass alle unsere Untersuchungen, wofern dies nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, mit dem ganz reinen Isobutyraldehyd vor-

¹ Journ. chem. Soc. 43, I., 90.

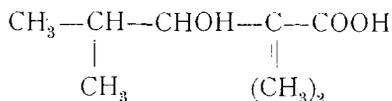
² Bull. soc. chim. 13, p. 1048.

genommen wurden, wie er nur durch Entpolymerisiren der gereinigten trimolecularen Modification (des Para-Isobutyraldehydes) nach dem von Fossek¹ angegebenen Verfahren gewonnen werden kann — liefert mit alkoholischem Kali² (3 Moleküle C₄H₈O auf 1 Molekül KOH) das von Fossek beschriebene Glykol neben Isobuttersäure; daneben entsteht in sehr geringer Menge die Oxysäure C₈H₁₆O₃, sonst keinerlei Producte.

Die Constitution des Glykols ist aber nicht die von jenem Autor vermuthete, sondern entsprechend der von Lieben³ schon früher geäußerten Ansicht, dass das alkoholische Kali zuerst condensirend wirke, die eines 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol (Oktoglykol):⁴



Die Oxysäure ist als 2,2,4-Trimethylpentan, 3-olsäure:



erkannt worden.

II. Isobutyraldehyd gibt mit sehr wenig alkoholischem Natron⁵ oder Kali, bei tiefer Temperatur (—20°) behandelt, glatt das Isobutyraldol. Andere Producte entstehen nicht.

III. Desgleichen entsteht das Aldol in ebenso glatter Reaction beim längeren Stehen des Aldehydes mit concentrirter Pottaschelösung⁶ bei Zimmertemperatur.

IV. Mit wässrigem Kali⁷ entsteht ein Gemenge von Aldol, Glykol und Isobuttersäure.

¹ Monatshefte für Chemie, IV, 660.

² Franke, ebenda, XVII, 85 ff.

³ ebenda, XVII, 68 ff.

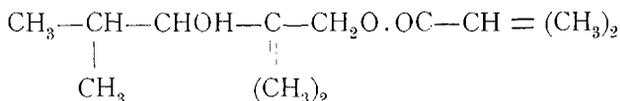
⁴ Nomenclatur nach Brauchbar und Kohn, ebenda, XIX, 19.

⁵ Franke, ebenda, 672 f.

⁶ Brauchbar, ebenda, 643 f.

⁷ Brauchbar, ebenda, XVII, 637 f.

V. Mit Natriumacetat im Rohr¹ erhitzt, gibt er den von Fossek schon beschriebenen Körper $C_8H_{14}O$ vom Siedepunkt 151° , und $(C_4H_8O)_3$ vom Siedepunkt 240° . Der letztere ist als der Isobuttersäureester des Oktoglykols:



erkannt worden.

Vergleicht man die von uns erhaltenen Ergebnisse mit den Angaben der Anderen, so findet man, dass einerseits die Widersprüche, die schon zwischen den Resultaten der verschiedenen Untersuchungen herrschten, durch unsere nur noch vermehrt wurden, und dass sich andererseits von früheren Autoren, die unter gleichen oder fast gleichen Bedingungen gearbeitet haben, eine Zahl von Derivaten beschrieben findet, die wir nicht erhalten haben. Wir haben deshalb geglaubt, kein überflüssiges Werk zu thun und im Sinne Aller vorzugehen, die mit uns unnöthige und unrichtige Angaben aus der Literatur entfernt wünschen, wenn wir einmal systematisch die ganze ältere Literatur des Isobutyraldehydes auf ihre Richtigkeit und Stichhaltigkeit überprüfen. Ein genaues Nacharbeiten der einzelnen Condensationsoperationen, soferne dies nicht schon in den bereits veröffentlichten Untersuchungen geschehen ist, sollte uns in Stand setzen, über Existenz oder Nicht-Existenz der angeführten Derivate, eventuell über die Identität verschiedener Producte endgiltig Entscheidung zu treffen und vielleicht auch die Ursache der hervorgehobenen Widersprüche aufzufinden.

Die Resultate unserer Untersuchungen, an die wir nun, gestützt auf unsere bislang gesammelten Erfahrungen über das Verhalten und über die Umwandlungsproducte des Isobutyraldehydes herantreten konnten, erlauben wir uns im Folgenden mitzutheilen.

Wiederholung der Versuche Pfeiffer's.

Das Verhalten wässerigen Kalis zu Isobutyraldehyd ist schon von Brauchbar studirt worden. Da aber die Conden-

¹ Brauchbar und Kohn, Monatshefte für Chemie, XIX, 16 ff.

sationsbedingungen in seinen Versuchen nicht genügend variiert sind, und es vielleicht möglich erscheinen könnte, dass der von Pfeiffer erwähnte Körper nur unter gewissen Bedingungen entstehe, haben wir die Versuche mit diesem Agens wiederholt, Menge, Concentration, Dauer der Einwirkung, Temperatur, in weiteren Grenzen variirend. Wir erhielten aber nie eine Fraction bei 150°, sondern immer ein Gemenge von Aldol, Oktoglykol und Isobuttersäure. Die Angaben Pfeiffer's konnten in keiner Weise bestätigt werden.

Wiederholung der Versuche Urechs.

Auch diese Versuche erscheinen schon theilweise von Brauchbar wiederholt und insoferne bestätigt, als man in dem von ihm erhaltenen Aldol das »dicke, zähflüssige Polymere« von Urech wieder erkennen kann. Bei ganz genauem Nacharbeiten der vorliegenden Angaben, wie es in unserem Plane lag, musste aber auch darauf Rücksicht genommen werden, dass Urech mit fester Pottasche, Brauchbar mit concentrirter Lösung arbeitete, und dass ferner Urech auch Condensationen bei höherer Temperatur ausgeführt hat, bei denen er eben den Körper $C_{12}H_{22}O_2$ erhielt. Die von uns angestellten Versuche ergaben, dass feste Pottasche bei Zimmertemperatur ebenso wirkt, wie concentrirte Pottaschelösung — nur etwas schneller — und den Aldehyd glatt in das Aldol überführt.

Kocht man den Aldehyd längere Zeit mit fester Pottasche, so findet keine Einwirkung statt. Dieses vielleicht auffällig erscheinende Ergebniss wird sofort verständlich, wenn man sich erinnert, dass sich das Isobutyraldol beim Erhitzen glatt in Aldehyd zurückverwandelt. Es findet hier also eine fortwährende Zersetzung des sich etwa bildenden Aldols statt. Das Endresultat ist dann natürlich unveränderter Aldehyd. Wir haben mit aller Sorgfalt darauf geachtet, ob sich ein Körper vom Siedepunkt 153—155° bilde, aber keine Spur desselben erhalten. Wie dieser Körper sich nicht durch directe Condensation des Aldehydes mit Pottasche in der Wärme bildet, so entsteht er auch nicht — entgegen den Angaben Urech's — durch Erhitzen des bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten, zähflüssigen Polymeren (Aldol). Dasselbe zersetzt sich vielmehr bei der

Destillation in Aldehyd — wie dies ja auch Urech beobachtet — und zwar glatt und vollständig — worauf wir wiederholt schon hingewiesen haben — ohne dass sich hiebei andere Zersetzungsproducte bilden. Wenn Urech derartige Producte bei der Destillation seines Polymeren erhielt, so müssen sie diesem als Verunreinigungen schon angehaftet haben.

Somit ist von Urech's Körpern der eine als unreines Isobutyraldol erkannt worden; die Bildung des von 154—157° siedenden Productes bei der Einwirkung von Pottasche auf Isobutyraldehyd muss negirt werden.

Wiederholung der Versuche Fossek's.

Die Einwirkung von Natriumacetatlösung wird von uns schon seit längerer Zeit studirt. Die Angaben Fossek's, dass sich hiebei ein Körper vom Siedepunkt 150° und ein zweiter vom Siedepunkt 240° bilde, wurden bestätigt und unter gewissen Bedingungen die Entstehung eines dritten Condensationsproductes vom Siedepunkt 200° beobachtet. Über das bei 240° siedende Product ist vor Kurzem von dem Einen von uns mit Brauchbar eingehend berichtet worden; über die Constitution der beiden anderen interessanten Derivate hoffen wir in Bälde Mittheilung machen zu können.

Auch über die Einwirkung alkoholischen Kalis nach den Angaben Fossek's hat Einer von uns bereits gearbeitet und dessen Beobachtungen, was die Entstehung der von ihm beschriebenen Körper anlangt, vollauf bestätigt gefunden. Die eingangs angeführten Resultate dieser Untersuchungen bedurften also keiner weiteren Überprüfung.

Wiederholung der Versuche Urbain's.

Auch diese hat Einer von uns bereits früher vorgenommen und darüber berichtet. Es konnte ein Punkt seiner Arbeit bestätigt werden, indem durch Einwirkung von geringen Mengen alkoholischen Natrons bei —20° und unter vorsichtiger Zugabe des condensirenden Agens die Bildung von Isobutyraldol beobachtet wurde. Weiterhin wurden specielle Versuche unternommen, ob alkoholisches Kali unter gleichen Bedingungen ebenso einwirke. Da dies der Fall war und das gebildete Aldol

durch weiteren Zusatz alkoholischen Kalis das Oktoglykol und Isobuttersäure lieferte, war die von Lieben angenommene intermediäre Bildung des Aldols bei der Fossek'schen Reaction experimentell bewiesen.

Der zweite Theil der Urbain'schen Angaben, nach welchen sich, wie oben erwähnt, durch alkoholisches Natron in der Wärme drei neutrale Producte bilden sollen, konnte nicht bestätigt werden, da unter diesen Bedingungen das Oktoglykol neben Aldehyd, der durch Zersetzung des Aldols sich bildet, erhalten wurde. Wir haben in der Folge zu öfteren Malen, eben auf der Suche nach den Urbain'schen Körpern, die Einwirkung 5% alkoholischen Natrons auf den Aldehyd wiederholt und dabei, da Urbain über die Mengenverhältnisse nichts Genaueres angibt, diese in weiteren Grenzen variiert.

Auf Grund dieser neuen Versuche können wir dem damals Mitgetheilten Folgendes zufügen: Unter gewissen Condensationsbedingungen — wenn bedeutend weniger Natron zugesetzt wird, als dem Verhältniss 3 Mol. Aldehyd zu 1 Mol. Natriumhydroxyd entspricht — erstarrt das Condensationsproduct, obgleich es fast constant bei dem Siedepunkt des Glykols übergeht, nicht in der Vorlage, sondern bleibt dauernd flüssig. Sätet man aber in dieses dicke Öl etwas Glykolkristalle ein, so scheiden sich alsbald reichlich Krystalle ab, die von der anhaftenden Flüssigkeit durch Absaugen getrennt werden können. Die Krystalle sind Glykol; die Flüssigkeit erweist sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem von Brauchbar und Kohn beschriebenen Isobuttersäureester des Glykols. Ein Gemisch von Glykol und Ester ist nach unseren wiederholt gemachten Erfahrungen durch fractionirte Destillation nicht zu trennen (der Ester siedet bei 240°) und scheidet in den meisten Fällen auch nicht von selbst Glykolkristalle ab. Es ist also leicht denkbar, dass Urbain dieses fast constant siedende Gemisch als einheitlichen Körper angesehen hat; es dürfte das von ihm beschriebene, von 125—130° (Vacuum) destillirende dicke Öl sein, dem er die Ketolformel



zuschreibt. Wenigstens lassen sich die von Urbain gegebenen

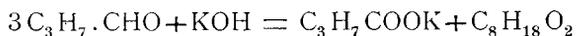
experimentellen Belege (Analyse und Moleculargewichtsbestimmung hat er nicht ausgeführt) mit dieser Annahme in Einklang bringen.

Durch das eben Angeführte ist vielleicht der eine von den drei Urbain'schen Körpern — allerdings in sehr berichtigendem Sinne — aufgeklärt, die Bildung der beiden anderen konnten wir trotz wiederholter darauf hinzielender Versuche nicht bestätigen. Wir müssen die Angaben Urbain's als unrichtig bezeichnen.

Wiederholung der Versuche Perkin's.

Nächst den Arbeiten von Fossek, von deren experimenteller Richtigkeit wir uns wiederholt überzeugt haben, sind die Untersuchungen Perkin's die ausgedehntesten und die am reichsten experimentell belegten. Beide Autoren bedienten sich des alkoholischen Kalis als condensirenden Agens und es liegt anscheinend der einzige Unterschied zwischen dem Verfahren Fossek's und Perkin's darin, dass der Eine mit viel alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur, der Andere mit wenig, sehr verdünntem Kali bei höherer Temperatur condensirt hat. Dennoch sind die Resultate Perkin's von denen Fossek's grundverschieden und mit einander in keinerlei Beziehung zu bringen. Da nun die Experimentalbefunde Fossek's richtig sind, so bleiben für die so auffallenden Widersprüche nur zwei mögliche Erklärungen. Entweder es ist — was ja immerhin denkbar, wenn auch recht unwahrscheinlich — die Wirkung von viel Kali in concentrirter, alkoholischer Lösung eine ganz andere, als die von wenig Kali bei erhöhter Temperatur oder aber es müssen, wenn die Wirkung in beiden Fällen die gleiche oder doch eine ähnliche ist, die Resultate Perkin's in ihrer Gänze unrichtig sein. Denn dann muss zwischen den nach Perkin und nach Fossek erhältlichen Körpern zum mindesten eine Beziehung herrschen, mit anderen Worten: Man darf, nach Perkin arbeitend, eine — vielleicht etwas modificirte — Fossek'sche Reaction erwarten.

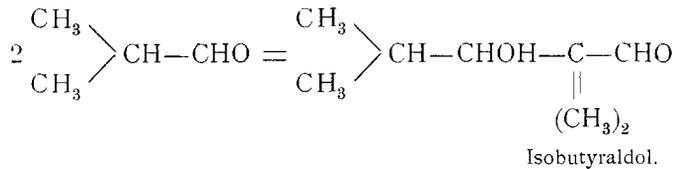
Nun ist die Fossek'sche Reaction bekanntlich eine nach der Gleichung



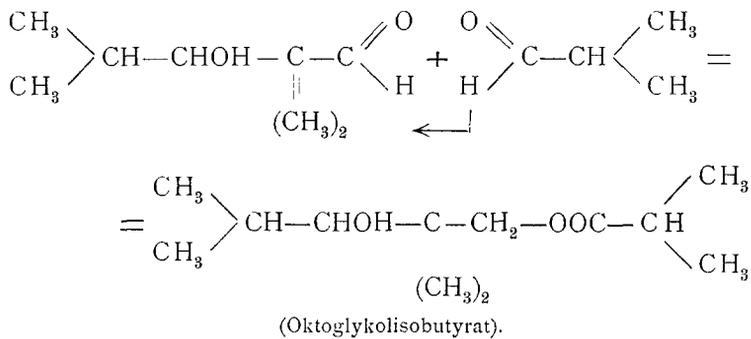
glatt und fast quantitativ verlaufende Bildung von Isobuttersäure und Oktoglykol aus Isobutyraldehyd. Als einziges Nebenproduct tritt in ganz untergeordneter Menge die Oxysäure $C_8H_{16}O_3$ auf.

Glykol und Isobuttersäure sind die Endproducte; der Process geht aber sicherlich in mehreren Phasen vor sich. Soweit bis jetzt der Chemismus der Fosseck'schen Reaction aufgeheilt ist, glauben wir die folgenden drei annehmen zu können:

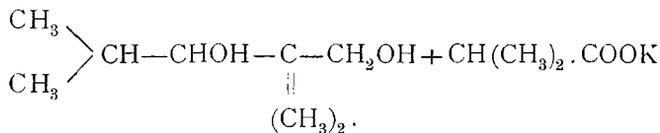
1. Bildung des Aldols durch Einwirkung des Alkalis (Lieben, Franke)



2. Condensation des gebildeten Aldols mit einem weiteren Moleküle Isobutyraldehyd zu Oktoglykolisobutytrat (Brauchbar und Kohn):



3. Verseifung des Esters durch das alkoholische Kali zu Glykol und Isobuttersäure



Diese letzteren Körper können also nur nach Massgabe des zugesetzten Kalis entstehen. Ist dessen Menge, eine geringere, als das Verhältniss $3C_3H_7CHO : 1 KOH$ fordert, so wird nur der entsprechende Theil des Aldehydes zu Glykol und Isobuttersäure umgesetzt: im Übrigen bleibt die Reaction bei der ersten oder zweiten Phase stehen.¹

Ist also die Condensation nach Perkin nichts anderes als eine Fossek'sche Reaction mit weniger Alkali als nöthig, so sind die nach der Menge Kali zu berechnenden Mengen Glykol und Isobuttersäure (letztere vielleicht mit ein wenig Oxysäure), ferner Aldol — respective durch Zersetzung desselben Aldehyd — und Ester in wechselnden Mengen zu erwarten. Ist, wie es aber nach Perkin's Mittheilungen den Anschein hat, seine Reaction eine gänzlich verschiedene, dann wird man, wie er ja auch angibt, auf diese Körper nicht stossen, dafür aber die von ihm beschriebenen erhalten.

Um völlig einwandfrei und mit möglichster Schärfe eine endgiltige Entscheidung treffen zu können, haben wir also die Perkin'schen Condensationsversuche Punkt für Punkt seiner Vorschrift folgend, wiederholt, mit genau bestimmter Menge Alkalis arbeitend und die Reactionsproducte, soweit möglich, quantitativ isolirend.

Erste Condensationsmethode Perkin's

(nach welcher er hauptsächlich die von $155-157^\circ$ destillirende Flüssigkeit erhielt).

42 g Isobutyraldehyd wurden in 84 g absolutem Alkohol gelöst und dann 22.48 cm^3 alkoholischen Kalis ($1 \text{ cm}^3 = 0.0641 \text{ g KOH}$) zugesetzt; die Temperatur stieg hiebei nicht über 30° . Nach einiger Zeit wurden noch 22.6 cm^3 alkoholischen Kalis von derselben Concentration zugefügt, wobei wieder keine

¹ Es muss hier bemerkt werden, dass der Umstand vielleicht gegen die vorgebrachte Interpretation der Fossek'schen Reaction zu sprechen vermag, dass nach unseren Untersuchungen die Condensation in solchen Fällen fast immer schon beim Aldol Halt macht — dies ist auch der Punkt, der erreicht wird, wenn man die Reaction durch gute Kühlung hemmt — während der Ester nur unter Umständen und in geringer Menge auftritt.

erhebliche Temperaturerhöhung eintrat. Nach circa 12stündigem Stehen war die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt und der Geruch nach Aldehyd fast vollständig verschwunden. Dann erwärmten wir ungefähr 10 Minuten lang auf 40° , setzten nach dem Abkühlen viel Wasser zu und schüttelten unter sorgfältiger Vermeidung jeglichen Verlustes mit Äther aus. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, um den Alkohol und darin etwa gelöste Kalisalze zu entfernen. Die durch Äther von Neutralproducten befreite wässrige Lösung wurde mit dem Waschwasser vereinigt und eingedampft. Der fast rein weisse Rückstand, der aus den Kalisalzen der bei der Reaction entstandenen Säure bestand, wurde im Toluolbad zum constanten Gewicht (6.672 g) getrocknet. Rechnet man das ganze zugesetzte Kali (2.889 g) auf isobuttersaures Kali um, so erhält man 6.52 g . Es ist also fast quantitativ die dem zugefügten Kali entsprechende Menge Isobuttersäure entstanden.

Wir haben uns übrigens noch überzeugt, dass dieser gewogene Rückstand einerseits keine oder nur ganz geringe Mengen freien Alkalis oder Pottasche enthielt und andererseits durch Destillation der aus dem Salz durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Säure ersahen, dass dieselbe — abgesehen von einer verschwindend kleinen Menge höher siedender Substanz — reine Isobuttersäure war. Die Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ von Perkin erhielten wir nicht.

Die durch Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach Abdestilliren des Äthers ein dickes Öl, das bei der Destillation im Kohlensäurestrom zum Theil unter 100° , zum Theil von $220\text{—}250^\circ$ ohne einen nennenswerthen Rückstand überging. Eine Zwischenfraction, die dem von Perkin beschriebenen Körper entsprochen hätte, erhielten wir nicht. Der unter 100° siedende Antheil erwies sich durch Geruch und Siedepunkt — er destillirte von 60° bis 70° — als Aldehyd. Die Fraction $220\text{—}250^\circ$ ($14\frac{1}{2}\text{ g}$) erstarrte in der Vorlage nicht vollständig, bestand also nicht ausschliesslich aus Octoglykol.

Wir vermutheten auf Grund früherer Beobachtungen, dass das beigemengte Öl der Isobuttersäureester des Oktoglykols sei, wofür ja auch der Siedepunkt des Gemenges sprach. War

unsere Vermuthung richtig, so musste bei Behandlung dieser Fraction mit alkoholischem Kali Isobuttersäure entstehen und als Neutralproduct nur Glykol resultiren. Wir erhielten in der That durch Erwärmen mit alkoholischem Kali ansehnliche Mengen isobuttersaures Kali — die Isobuttersäure wurde durch den Siedepunkt identificirt — und als Neutralproduct Glykol, das vollständig erstarrte.

Zweite Condensationsmethode Perkin's

(nach welcher er die eingangs angeführten, hochsiedenden Producte erhielt).

Das Verfahren unterscheidet sich nur dadurch vom ersten, dass mehr Kali (ungefähr die doppelte Menge) zugesetzt und höher erhitzt wird.

25 g Isobutyraldehyd wurden wiederum in der doppelten Menge absoluten Alkohols gelöst und dann circa 4·5 g KOH, gelöst in 55 *cm*³ absolutem Alkohol, zugesetzt; dabei trat Temperaturerhöhung bis 46° ein. Nach 2stündigem Stehen wurde circa 10 Minuten am kochenden Wasserbade erhitzt und dann genau so, wie im Vorhergehenden die neutralen Producte von den Kalisalzen der entstandenen Säuren getrennt. Der im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salzurückstand wog 10·349 g. Die Säuren wurden daraus durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verjagen des Äthers die Isobuttersäure im Vacuum abdestillirt (Siedepunkt 75° bei 20 *mm*). Es hinterblieb ein ganz geringer, braungefärbter und fester Rückstand (ungefähr 0·1 g), der, auf einer Thonplatte ausgebreitet, farblos wurde und so nach dem Trocknen im Vacuum den Schmelzpunkt 92° zeigte, also offenbar mit der Oxysäure $C_8H_{16}O_3$ identisch war.

Die schwefelsaure Lösung, die das ganze zugesetzte Kali enthielt, wurde in einer gewogenen Platinschale eingedampft und die Schwefelsäure (zuletzt unter Zusatz von Ammoncarbonat) abgeraucht. Das Gewicht des rückbleibenden Kaliumsulfates betrug 7·04 g. Das entspricht 4·53 g KOH oder, auf isobuttersaures Kali berechnet, 10·37 g. Es ist also wieder in geradezu der berechneten Menge Isobuttersäure entstanden.

	Gefunden	Berechnet auf die gefundene Menge K_2SO_4
Isobuttersaures Kali . .	10·349 g	10·37 g ¹

Bei der Destillation der neutralen Producte im Kohlensäurestrom ging wieder unter 100° Aldehyd, dann, ohne dass eine Zwischenfraction erhalten werden konnte, von 220° bis 224° Glykol über, das in der Vorlage sogleich zu einem compacten, weissen Krystallkuchen erstarrte; das Gewicht desselben betrug 9·35 g. Im Kolben hinterblieb ein geringer, etwas gefärbter Rückstand, der bei weiterer Destillation aus dem Luftbade bis 250° vollständig überging. Auch diese Partie (1·9 g) erstarrte zu einem fast weissen Krystallkuchen, bestand also auch — wenigstens zum allergrössten Theil — aus Glykol (der etwas zu hohe Siedepunkt lässt sich leicht durch unvermeidliche Überhitzung erklären). Wir haben also im Ganzen 11·25 g Glykol erhalten; aus der zugesetzten Kalimenge berechnet sich 11·8 g.

Höhere Condensationsproducte waren auch diesmal nicht erhalten worden.

Durch die bisher beschriebenen Versuche wäre unsere Aufgabe als gelöst zu betrachten, insofern als wir die vorliegenden Angaben über Condensation des Isobutyraldehydes durch Alkalien nachgearbeitet und nachgewiesen haben, dass in keinem der beschriebenen Fälle andere, als die von uns bereits früher in ihrer Constitution und gegenseitigen Beziehung aufgehellten Condensationsproducte entstehen, und wir uns sonach berechtigt erachten konnten, die zahlreichen, von anderen Autoren als Condensationsproducte des Isobutyraldehydes beschriebenen Körper nicht als solche anzusehen.

Damit war aber der Widerspruch, in welchem wir uns mit den Ergebnissen der anderen Autoren befanden, nicht aufgeklärt und es musste befremden, dass sich so viele Angaben

¹ Es ist die Übereinstimmung allerdings nicht so glänzend, wie dies auf den ersten Blick scheint. Wir hätten, da ja auch etwas Oxyssäure entstanden war, ein wenig mehr als die berechnete Menge finden müssen.

in der Literatur über dieses Gebiet vorfinden sollten, die durchwegs experimentell unrichtig erscheinen, insbesondere aber, dass von den verschiedenen Autoren ein Körper vom Siedepunkt $153\text{--}156^\circ$ nicht nur angeführt, sondern von Einigen auch genauer beschrieben wird, der nach unseren Versuchen gar nicht existiert.

Es mussten doch sowohl Pfeiffer, wie Urech, Urbain und Perkin einen solchen Körper in der Hand gehabt haben, sonst hätten sie ihn ja nicht ziemlich übereinstimmend beschreiben können. Andererseits aber hatten wir allen diesen Autoren nachgearbeitet und ihre Vorschriften genau befolgt, ohne je die Fraction $150\text{--}160^\circ$ erhalten zu haben. Es blieb mithin die einzige Möglichkeit, dass das Ausgangsmaterial der früheren Autoren von unserem verschieden sei.

Der Isobutyraldehyd, den wir zu unseren Versuchen verwendeten, war nach dem von Fossek beschriebenen Verfahren aus Isobutylalkohol dargestellt und aus dem festen Polymeren zurückgewonnen, also besonders rein. Jene Autoren geben an, einen auch durch Oxydation von Isobutylalkohol gewonnenen und durch fractionirte Destillation gereinigten Aldehyd verwendet zu haben.

Eine genauere Beschreibung seines Oxydationsverfahrens gibt Perkin. Wir haben uns als Vergleichsmaterial Isobutyraldehyd nach seiner Methode dargestellt. Dieselbe besteht darin, unter gleichzeitigem Abdestilliren des sich bildenden Aldehydes so lange concentrirte Kaliumbichromat-Schwefelsäurelösung in den Alkohol einfließen zu lassen, bis die Ölschicht im Oxydationskolben verschwindet.¹

Das Destillat wird mit Chlorcalcium getrocknet, wiederholt fractionirt und das von $60\text{--}62^\circ$ Übergehende verwendet.

Mit dem so bereiteten Aldehyd, den wir im Folgenden zum Unterschied von dem nach Fossek dargestellten Rein-Aldehyd

¹ Es ist dies ein recht ungünstiges Verfahren, um gute Ausbeuten an Aldehyd zu bekommen und steht im directen Gegensatz zu der schönen Methode, die von Lieben und Zeisel für die Darstellung der Aldehyde ausgearbeitet wurde, nämlich der Anwendung von nur der Hälfte der für den zu oxydirenden Alkohol berechneten Menge Oxydationsgemisches, wodurch die so naheliegende Gefahr weitergehender Oxydation möglichst beschränkt erscheint.

»Roh-Aldehyd« nennen wollen, haben wir die Perkin'schen Versuche wieder aufgenommen.

I. 70 g Rohaldehyd wurden genau in der unter »Erste Condensationsmethode Perkin's« beschriebenen Weise mit alkoholischem Kali behandelt. Die Neutralproducte, die übrigens diesmal viel intensiver gelb gefärbt waren, wurden wie dort mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers im Kohlensäurestrom destillirt. Unter 100° gingen wieder ansehnliche Mengen unveränderten Aldehydes über, dann zwischen 140 — 180° eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, die weiter fractionirt wurde; die weitaus grössere Menge destillirte von 180° bis über 250° , ohne constanten Siedepunkt zu zeigen. Im Kolben blieb ein bedeutender, harziger Rückstand. Aus der Fraction 140 — 180° liess sich eine von 148 — 160° siedende (circa 9 g) gewinnen. (Man vergleiche hiezu die unter »Erste Condensationsmethode Perkin's« mit Rein-Aldehyd erhaltenen völlig abweichenden Resultate).

II. 35 g Roh-Aldehyd wurden mit alkoholischem Kali genau in der unter »Zweite Condensationsmethode Perkin's« angeführten Weise behandelt. Bei der Destillation der Neutralproducte ging wieder unter 100° Aldehyd, dann von 150 — 160° sehr wenig über; der weitaus grösste Theil bestand aus hochsiedenden, braungefärbten Condensationsproducten, aus welchen wir durch wiederholte Destillation eine Fraction 225 — 230° abscheiden konnten. Das meiste ging bei noch höherer Temperatur über, ohne dass ein constanter Siedepunkt beobachtet werden konnte. Es hinterblieb noch ein ansehnlicher, harziger Rückstand, der unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirt werden konnte. (Man vergleiche hiezu die unter »Zweite Condensationsmethode Perkin's« mit Rein-Aldehyd erhaltenen gänzlich verschiedenen Resultate).

Es ist fast ungläublich, dass eine, wie man ja meinen sollte, nicht sehr erhebliche Verunreinigung des Ausgangsmaterials — denn der nach Perkin dargestellte Aldehyd sollte mit Rücksicht auf seinen Siedepunkt für rein gehalten werden — einen solchen Einfluss auf den Gang und die Resultate der Condensation üben könne, und es drängt sich die Frage auf, welcher Art diese Verunreinigung sein kann.

Die Beantwortung ergab sich schon aus dem weiteren Studium der aus dem Roh-Aldehyd gewonnenen Producte. Wir suchten vorerst, diese mit den Perkin'schen zu identificiren, und vor Allem erweckte die Fraction 150—160° unser Interesse, die den von uns so oft vergeblich gesuchten Körper vom Siedepunkt 154—157° und der Formel $C_{12}H_{22}O_2$ enthalten und deren genaueres Studium uns endlich Aufschluss geben sollte, warum dieses Condensationsproduct nur aus dem nicht durch Polymerisation gereinigten Aldehyd erhältlich sei. Zunächst war, soweit es die vorliegenden Angaben gestatteten, die Identität mit dem von Perkin beschriebenen Producte festzustellen.

Die aus mehreren Condensationsprocessen gewonnenen Fractionen 148—165° wurden gesammelt und einer sorgfältigen Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen, wobei die Hauptmenge von 153—157° überging. Wir können nicht gerade sagen, dass das Product unter Zersetzung in einen flüchtigeren und einen höher siedenden Theil (Perkin) destillirt. Das Flüchtigere, das beim Destilliren der Fraction 148—165° übergeht, ist Isobutyraldehyd, der seine Entstehung auch diesmal der Zersetzung von Aldol verdanken dürfte, das theilweise noch in dieser Fraction enthalten ist. Der Kolbenrückstand nach Abdestilliren bis 160° ist nicht so bedeutend, dass er einen Rückschluss auf directe Zersetzung (eher auf eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung) gestatten könnte.

Die so erhaltene Substanz ist eine kaum gelbgefärbte Flüssigkeit von durchdringendem, an die homologen Akroleine (Methyläthylakrolein etc.) stark erinnernden Geruch und neutraler Reaction. Sie addirt in Chloroformlösung unter Eiskühlung heftig Brom und verbindet sich mit Natriumbisulfit sehr langsam (dies bemerkt auch Perkin ausdrücklich) zu einem weissen Krystallbrei.

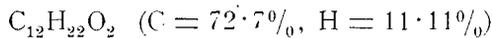
Bei der Elementaranalyse gaben:

- I. 0·2439 g Substanz 0·2276 g Wasser und 0·6420 g Kohlensäure.
- II. 0·1908 g Substanz 0·1752 g Wasser und 0·5011 g Kohlensäure.

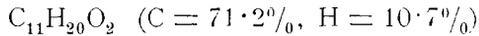
Das entspricht in 100 Theilen:

	I	II
C	71·78	71·63
H	10·37	10·21

Diese Zahlen stimmen annähernd mit den von Perkin (C = 72·52%, 72·30%; H = 11·24%, 11·14%) mitgetheilten überein; man könnte aus ihnen die Formel



oder



rechnen. Doch sprach uns schon der niedere Siedepunkt gegen eine so hochmoleculare Verbindung. Wir haben ferner im Laufe unserer Untersuchungen die Erfahrung gemacht, wie überaus schwer es ist, solche ungesättigte Condensationsproducte analysenrein zu erhalten und dass man daher leicht irregeführt wird, wenn man aus selbst untereinander stimmenden Zahlen von Elementaranalysen dieser Körper Formeln rechnet und aufstellt, ohne für dieselben anderweitige Bestätigung zu erbringen.

So hat der Eine von uns¹ bei der Untersuchung des ungesättigten Aldehydes aus Valeral gezeigt, dass die unwahrscheinlichen Formeln, die für dieses Condensationsproduct aufgestellt waren, sich daraus erklären, dass der Körper so schwer analysenrein zu erhalten ist, und dass man aus den leicht rein zu erhaltenden Derivaten den Rückschluss auf die Zusammensetzung des Körpers machen muss. Dasselbe ist auch hier der Fall. Wir haben, die Formel $C_{12}H_{22}O_2$ oder $C_{11}H_{20}O_2$ für unwahrscheinlich erachtend, die wahre Zusammensetzung des Condensationsproductes aus einem Derivate zu ermitteln gesucht und verwendeten dazu das Oxim. Der Körper reagirt leicht und glatt mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in weingeistiger Lösung. Das aus dem Reactionsgemisch isolirte Oxim ist eine wasserhelle, dicke Flüssigkeit von charakteristischem Oximgeruch und dem Siedepunkt 103° bei 15 *mm* Druck.

¹ Kohn, Monatshefte für Chemie, XVII, 135.

- I. Bei der Verbrennung gaben 0·2286 g Substanz 0·2060 g Wasser und 0·5524 g Kohlensäure.
- II. Bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl neutralisirte das aus 0·1753 g Substanz entstandene Ammoniak 13·7 cm³ 1/10-normal Salzsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₇ H ₁₂ = NOH
	I.	II.	
C	65·91	—	66·14
H	10·01	—	10·23
N	—	10·94	11·02

Nach diesen Zahlen hat der dem analysirten Oxim zu Grunde liegende Körper die Zusammensetzung C₇H₁₂O.

Dieses Ergebniss steht nun im Einklang mit Folgendem: Der Körper ist kein Aldehyd: er gibt beim Stehen an der Luft keine Säure, sein Oxim mit Essigsäureanhydrid kein Nitril. Der Jodoformreaction nach, die er sehr deutlich liefert, muss er die Gruppe CH₃.CHOH.C — oder CH₃CO.C — enthalten, ist also wahrscheinlich ein Methylketon.

Dies alles drängt zu dem Schlusse, dass dieses Condensationsproduct nicht aus Isobutyraldehyd allein, sondern durch Condensation von Aldehyd mit Aceton entstanden ist. Anwesenheit von Aceton ist die nothwendige Bedingung zu seiner Bildung und dieses Aceton ist im Rohaldehyd in ausreichender Menge vorhanden.

Es ist schon lange bekannt, dass bei der Oxydation des Isobutylalkohols auch Aceton entsteht,¹ was ja leicht einzu- sehen ist,

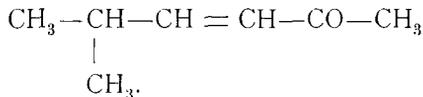


Man kann aber die Bildung von Aceton durch vorsichtige Oxydation, wie wir sie nach der Lieben—Zeisel'schen Methode ausführen, einschränken. Dennoch verlieren wir bei der Reinigung unseres Aldehydes durch Überführung in das Polymere

¹ Kraemer, B. VII, 252; Barbaglia, B. VI, 910.

und Rückverwandlung — eine Operation, die Fossek eben zur Gewinnung acetonfreien Isobutyraldehydes ausgearbeitet hat — noch sehr erhebliche Mengen (circa 40⁰/₀), die zweifellos zum Theil auf Rechnung des hiebei abfallenden Acetons zu stellen sind. Nach der Perkin'schen Darstellungsmethode entsteht natürlich viel mehr Aceton und durch fractionirte Destillation lässt sich dasselbe vom Isobutyraldehyd nicht trennen. In der That siedet der von Perkin angewendete Aldehyd (Rohaldehyd) constant bei 61—63°, während der reine Aldehyd um Weniges höher, von 64—65°, übergeht. Nach unseren Erfahrungen schätzen wir die Menge Aceton, die in dem von den anderen Autoren als rein betrachteten Aldehyd noch vorhanden ist, auf 20—25⁰/₀.

Schon das bis jetzt Erwähnte würde, glauben wir, die Behauptung rechtfertigen, der von früheren Autoren, insbesondere von Perkin als Aldehyd beschriebene Körper C₁₂H₂₂O₂ sei das ungesättigte Keton C₇H₁₂O, das Isobutylidenaceton (2-Methylhexen-3-on-5)



Trotzdem haben wir nicht unterlassen, noch directe Beweise zu erbringen; wir haben uns durch Mischen von reinem Aldehyd (der die Perkin'schen Reactionen nicht gibt) mit circa 25⁰/₀ Aceton ein Ausgangsmaterial verschafft, das nach unserem Ermessen dem Perkin'schen ziemlich entspricht, und durch Condensation mit alkoholischem Kali thatsächlich genau nach dem Perkin'schen Reactionsverlauf alle seine Fractionen erhalten, ein Versuch, durch welchen auch auf die noch zu besprechenden, höher siedenden Producte einiges Licht geworfen wird.

Bedarf es noch eines letzten Beweises, so liegt er darin, dass von Barbier und Bouveault¹ vor einiger Zeit durch Condensation von Aceton mit Aldehyd das Isobutylidenaceton dargestellt wurde und die Beschreibung, die Barbier und

¹ C. r. 120, 1270.

Bouveault von diesem Körper geben, scharf mit unseren Beobachtungen übereinstimmt. Wir haben uns übrigens das Isobutylidenaceton nach Barbier und Bouveault's Verfahren hergestellt und thatsächlich vollkommene Identität mit dem Perkin'schen und unserem Product feststellen können.

Sonach ist kein Zweifel, dass der in der Literatur unter der Formel $C_{12}H_{22}O_2$ oder auch hie und da $C_8H_{14}O$ beschriebene Körper das Isobutylidenaceton (2-Methylhexen-3-on-5) ist. Wir haben nun aus verschiedenen Gründen — nicht zum mindesten, um bei Anlass der Richtigstellung und Ausmerzung falscher Angaben und im Widerspruch mit einem bedeutenden Forscher dem Vorwurf der Leichtfertigkeit vorzubeugen — diesen Körper noch einem genauen Studium unterzogen und werden über die gewonnenen Resultate in einer gesonderten Mittheilung berichten.

Dabei wird sich auch Gelegenheit geben, auf die Derivate dieses Körpers näher einzugehen, die Perkin dargestellt und beschrieben hat, und denen natürlich auch eine andere Zusammensetzung und Constitution zukommt, als ihnen Perkin von der irrthümlichen Auffassung der Stammsubstanz ausgehend, zuschreibt. Wir haben uns über alle diese Derivate Rechenschaft gegeben, die bezüglichlichen Erklärungen würden uns aber hier zu weit führen.

Wir wenden uns vielmehr den höheren Condensationsproducten zu, deren Bildung Perkin beobachtet hat und für die er die Formeln $C_{16}H_{30}O_3$ (?) $C_{20}H_{36}O_4$, $C_{24}H_{44}O_4$ und $C_{28}H_{48}O_3$ aufstellt.

Einige dieser Formeln gibt Perkin selbst nur als vorläufige an; am genauesten ist noch die Fraction 225—230° untersucht, die den Körper $C_{20}H_{38}O_4$ enthalten soll. Wir haben dieselbe conform den Angaben Perkin's nach sorgfältiger Fractionirung als ein dickes, schwach gelbgefärbtes Öl erhalten. Schon der Siedepunkt dieser Fraction liess uns an Glykol denken, Perkin betont aber ausdrücklich die Verschiedenheit seines Körpers von dem Fosseke'schen Glykol. In der That krystallisirt er auch in der Kälte nicht, was uns aber nicht von dem Nichtvorhandensein des Glykols überzeugen konnte. Wir haben — wie bereits erwähnt — wiederholt die Beobachtung gemacht, dass ver-

unreinigtes Glykol nicht spontan auskrystallisirt. Wirklich scheidet auch diese Fraction nach der Einsaat eines Glykolsplitterchens reichlich Krystalle ab, die sich, vom dicken Öl getrennt, als Oktoglykol erweisen. Das abgesaugte Öl gibt keine Krystallabscheidung mehr, ist also sicherlich vom Glykol verschieden.

Wir haben so sicher nachgewiesen, dass diese von Perkin für einheitlich aufgefasste und als chemisches Individuum behandelte Fraction ein Gemenge von mindestens zwei verschiedenen Körpern vorstellt.

Somit ist von den Condensationsproducten Perkin's das niederste und genauest untersuchte eine Verbindung von Aldehyd und Aceton, das nächst höhere und noch einigermaßen eingehend behandelte ein Gemenge eines Isobutyraldehyd-derivates mit wahrscheinlich einem Acetonderivate.

Was von den niederen Producten gilt, wird wohl im erhöhten Maasse bei den höheren, von Perkin beschriebenen zutreffen, die kaum etwas anderes sein dürften, als bei gewissen Temperaturen isolirte Fractionen von unscharfem Siedepunkt, die nach Perkin's eigenen Beobachtungen absolut keine Gewähr der Einheitlichkeit bieten. In der That sind die Combinationen, in denen zwei so reactive Körper, wie Isobutyraldehyd und Aceton, durch ein so heftig wirkendes Agens, wie alkoholisches Kali, condensirt, theils jedes für sich, theils miteinander zusammentreten können, so zahlreich, dass diese höheren Fractionen wohl unentwirrbare Gemenge dieser einzelnen Condensationsproducte vorstellen dürften, aus welchen die chemischen Individua zu isoliren und rein darzustellen zu mühsam und fast aussichtslos erscheint.

Wir haben diese hochsiedenden Fractionen einer mehr wie oberflächlichen Untersuchung nicht unterzogen, da wir durch die hier mitgetheilten Versuche den Beweis dafür erbracht glauben, dass alle anderen, als die von uns beschriebenen und untersuchten Condensationsproducte des Isobutyraldehydes aus der Literatur desselben zu streichen sind.
