

# Über das Glykol und Aldol aus Isobutyryl- und Isovaleraldehyd

von

**Moriz Lilienfeld** und **Siegfried Tauss.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1898.)

Fossek und Swoboda veröffentlichten in den Monatsheften, XI. Bd., S. 383 eine Arbeit: »Über einige von Isobutyraldehyd derivirende ‚Glykole‘« und schrieben diesen die Constitution der disecundären  $\alpha$ -Glykole zu. Lieben, gestützt auf die Arbeiten seiner Schüler,<sup>1</sup> legte die Einwirkung von alkoholischem Kali ausführlich dar und folgerte aus den in diesen Arbeiten erreichten Resultaten, dass die von Fossek<sup>2</sup> dargestellten zweiwerthigen Alkohole nicht als  $\alpha$ -disecundäre, sondern als primär-secundäre  $\beta$ -Glykole anzusehen sind.<sup>3</sup>

Um diese Frage in einem speciellen Falle zu entscheiden, unternahmen wir auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben die Untersuchung der Constitution des aus Isobutyryl- und Isovaleraldehyd entstehenden Glykols.

Bei der Darstellung des Ausgangsproductes befolgten wir genau die Angaben Fossek's. In 200 g alkoholischen Kalihydrats ( $13\frac{1}{2}\%$ ) liessen wir allmähig ein Gemisch von 55·5 g (entsprechend 2 Molekülen) Isobutyraldehyd und 33·3 g (entsprechend 1 Molekül) Isovaleraldehyd zufließen. Die Flüssigkeit erwärmte sich hierbei schwach. Nach dem Erkalten wurde

<sup>1</sup> Monatshefte, 1897: Just S. 76, Franke S. 85.

<sup>2</sup> Monatshefte, 1883, S. 633; 1884, S. 119; 1890, S. 383.

<sup>3</sup> Monatshefte, 1896, S. 68.

das überschüssige Kalihydrat mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, der Alkohol am Wasserbade abdestillirt und der Rückstand allmähig mit so viel Wasser versetzt, bis sich kein Öl mehr abschied und das Kaliumsulfat gelöst war. Das Öl wurde mit Äther extrahirt und nach Abdunsten des Äthers im evacuirten Raum der Destillation unterworfen.

Die Hauptmenge ging bei 16 *mm* Druck und 135° constant als dickflüssiges, in der Vorlage zu kugeligen Aggregaten erstarrendes Öl über. Die Krystalle schmolzen bei 79—80° C. und destillirten bei Atmosphärendruck bei 231—232° C. Diese physikalischen Constanten stimmen mit den Angaben Fossek's überein.

Analyse:

0·1818 g Substanz gaben 0·4519 g CO<sub>2</sub> und 0·21 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>
C . . . . .	67·8	67·5
H . . . . .	12·8	12·5

### Constitution des Glykols C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>.

Um die Constitution des Körpers zu ermitteln, unterwarfen wir ihn der Oxydation. Selbe wurde mit der auf 2 Atome O berechneten Menge KMnO<sub>4</sub> in neutraler Lösung ausgeführt. Zu 20 g des Glykols, welche in 2 l Wasser suspendirt waren, wurden 26·4 g KMnO<sub>4</sub> in concentrirter wässriger Lösung auf einmal zugesetzt. Nachdem sich die Lösung vollständig entfärbt hatte, was nach etwa zehntägigem Stehen der Fall war, wurde die Flüssigkeit sammt dem ausgeschiedenen Braunstein mit Wasserdampf destillirt.

Mit den ersten Antheilen ging ein in Wasser schwer lösliches, angenehm riechendes Öl über, welches später untersucht wurde.

Der Destillationsrückstand wurde durch Filtration von Braunstein getrennt, am Wasserbade eingengt und mit Schwefelsäure angesäuert. Hiebei schied sich ein dickes, gelb gefärbtes Öl ab, welches mit Äther aufgenommen wurde. Nach Abdunsten

des Äthers im Vacuum hinterblieb ein dickes Öl, welches durch den Geruch wahrnehmbare flüchtige Säuren enthielt.

Da diese durch längeres Stehen über Kali und Schwefelsäure nur unvollständig entfernt werden konnten, wurde das Öl, in Wasser suspendirt, der Destillation mit Wasserdampf so lange ausgesetzt, als das Destillat noch saure Reaction zeigte. Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen, und nach dessen Abdunsten im Vacuum erstarrte der Körper zu einem weissen Krystallkuchen. Der Körper war analysenrein und zeigte stark saure Reaction.

Analyse:

0·23 g Substanz gaben 0·5204 g CO<sub>2</sub> und 0·2175 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>
C . . . . .	61·70	62·06
H . . . . .	10·50	10·34

Der bei dieser Oxydation resultirende Körper, eine Oxyssäure, zeigte den Schmelzpunkt von 69—70° (nicht corr.), reagirt stark sauer, ist sowohl in kaltem, als heissem Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther.

Aus einem Theil der Säure bereiteten wir durch Erhitzen mit feuchtem Silberoxyd am Rückflusskühler das Silbersalz, welches weisse glänzende Blättchen darstellt. Beim Abglühen gaben 0·206 g des im Vacuum getrockneten Salzes 0·0786 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> Ag
Ag . . . . .	38·16	38·21

Nun schritten wir an die Untersuchung des bei der Oxydation entstandenen flüchtigen Öles. Nachdem es von der wässerigen Schichte getrennt und mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet war, wurde es destillirt, wobei die Hauptmenge zwischen 135 bis 137° C. überging.

Analyse:

0·1926 g geben 0·5184 g CO<sub>2</sub> und 0·213 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O
C . . . . .	74·92	75·00
H . . . . .	12·25	12·5

Es lag die Vermuthung nahe, dass dieser Körper das Isopropyl-Isobutylketon sei, dessen Entstehung durch die Oxydation der Oxysäure denkbar ist. Alle Versuche, mit frisch hergestellter Sulfatlauge die für viele Ketone charakteristische Verbindung zu erhalten, schlugen fehl. Um also über die Constitution und die Möglichkeit der Entstehung dieses Körpers genauen Aufschluss zu erlangen, unterwarfen wir die Oxysäure der Oxydation, da in Folge geringer Ausbeute an Keton die zu seiner Oxydation nöthigen Mengen nicht beschafft werden konnten.

### Oxydation der Oxysäure.

10 g der Säure wurden in 1 l verdünnter Schwefelsäure (1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:20H<sub>2</sub>O) suspendirt und dazu eine concentrirte Lösung von 3·7 g KMnO<sub>4</sub>, ber. auf 10 auf einmal eingetragen. Das Oxydationsgemisch, das von Zeit zu Zeit geschüttelt wurde, um die unlösliche Säure in innige Berührung mit KMnO<sub>4</sub> zu bringen, entfärbte sich nach etwa drei Stunden und wurde mit Wasserdampf abdestillirt. Es ging hierbei neben einem sauer reagirenden, wässrigen Destillate das schon oben erwähnte Keton in geringer Menge über.

Behufs Bestimmung der flüchtigen Säuren wurde das Destillat mit Ag<sub>2</sub>O am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der sauren Reaction erhitzt, vom überschüssigen Silberoxyd abfiltrirt. Die entstandenen Salze wurden durch fractionirte Krystallisation von einander getrennt. Die erste und letzte Fraction wurde analysirt

## Erste Fraction.

0·1197 g des Salzes hinterliessen nach Abglühen 0·0599 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$
Ag . . . . .	50·04	51·67

## Letzte Fraction.

0·1424 g des Salzes gaben nach Abglühen 0·0784 ° Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
Ag . . . . .	55·05	55·35

Die mittleren Fractionen wurden, da sie vermuthlich das Gemisch der Salze der beiden Säuren enthielten, nicht weiter untersucht.

Wie aus diesen Analysenresultaten ersichtlich, entstanden bei der Oxydation der Öxysäure hauptsächlich Isobutter- und Isovaleriansäure, welches Ergebniss genügenden Aufschluss über die Constitution der Säure, ihres Ausgangsproductes, des Glykols und in letzter Linie des Ketons ergibt.

### Verhalten der Oxysäure zu verdünnter Schwefelsäure.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die  $\beta$ -Oxysäuren, wenn man sie mit verdünnter  $H_2SO_4$  unter Druck erhitzt, unter Wasseraustritt in ungesättigte Säuren übergehen. Da die von uns dargestellte Säure eben eine solche  $\beta$ -Oxysäure ist, versuchten wir durch Erhitzen derselben mit verdünnter  $H_2SO_4$  im zugeschmolzenen Rohre zu der betreffenden Säure zu gelangen.<sup>1</sup> In fein gepulverter Form wurden 7 g derselben in der etwa zehnfachen Menge verdünnter  $H_2SO_4$  (1  $H_2SO_4$ :5  $H_2O$ ) im Kanonenrohre acht Stunden lang auf 140—150° C. erhitzt.

Nach dem Öffnen des Rohres, in welchem nur geringer Druck constatirt werden konnte, wurde die Flüssigkeit mit

<sup>1</sup> Franke erhielt bei der ähnlichen Operation ein 1,4-Lacton. Bei der Analogie unserer Oxysäure erwarteten wir ebenfalls die Bildung eines Lactons.

Wasserdämpfen destillirt. Es ging hierbei ein wässeriges, schwach saures Destillat über, welches näher untersucht wurde. Nebenbei gewannen wir einen Tropfen eines dicken Öles — farblos —, das vielleicht das gesuchte Lacton war, sich aber seiner geringen Menge wegen jedweder Untersuchung entzog. Als Rückstand hinterblieb im Destillationskolben ein zähes, schmieriges, dunkelbraunes Öl, welches nach dem Erkalten harzartig erstarrte und nicht weiter untersucht wurde.

Das erwähnte Destillat wurde mit Calciumcarbonat neutralisirt, eingedampft, mit ausgekochtem destillirten Wasser ausgezogen, von überschüssigem  $\text{CaCO}_3$  abfiltrirt und eingedampft. Es hinterblieb ein weisses krystallinisches Pulver, dessen Menge nach dem Trocknen im Toluolbade  $0.0593\text{ g}$  betrug.

Diese geringe Menge verhinderte uns, die Säuren aus diesem Gemische freizumachen und zu bestimmen, und begnügten wir uns mit der Gesamtbestimmung.

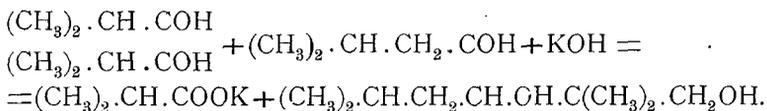
$0.0593\text{ g}$  Ca-Salz hinterliess nach Abglühen  $0.0148\text{ g}$  CaO, ber. für Ca  $0.0105\text{ g}$ .

In 100 Theilen:

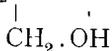
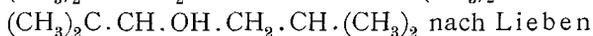
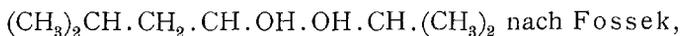
	Gefunden	Berechnet für	
		$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca}$	$(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca}$
Ca . . . . .	17.72	18.69	16.52

Der gefundene Werth liegt in der Mitte zwischen den für Isobuttersäure und Isovaleriansäure sich berechnenden. Aus diesem Analysenergebnisse ist zu entnehmen, dass die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wahrscheinlich spaltende Wirkung hatte.

Durch die erhaltenen Oxydationsproducte ist zur Genüge erwiesen, dass der Reactionsverlauf bei der Condensation der beiden Aldehyde zum Glykol nach Lieben's Auffassung vor sich geht.

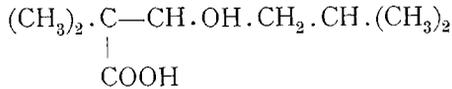


Denn von den beiden Formeln

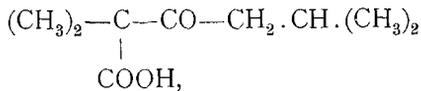


lässt nur die letzte die Möglichkeit der von uns erhaltenen Oxydationsproducte zu.

Aus der Oxysäure



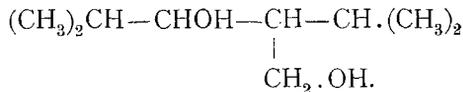
erklärt sich durch weitere Oxydation die intermediäre Bildung einer  $\beta$ -Ketosäure



welche, als solche unbeständig, sofort  $\text{CO}_2$  abspaltet und das Keton  $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} \cdot \text{CO} - \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$  bildet.

Es ist daher der erhaltene zweiwerthige Alkohol als primär-secundäres  $\beta$ -Glykol aufzufassen.

Ausser der oben angegebenen Constitutionsformel für das Glykol wäre auch eine zweite denkbar, welche veranschaulicht werden kann durch



Die erstere erscheint uns jedoch wahrscheinlicher und entspricht eher dem Lieben-Zeisel'schen Aldehydcondensationsgesetze.

### Einwirkung der Schwefelsäure auf das Glykol.

Fossek und Swoboda untersuchten bereits die Einwirkung der Schwefelsäure verschiedener Concentration auf die von ihnen dargestellten Glykole. Es verhielten sich diese Körper zur Schwefelsäure stets so, dass zwei isomere Producte, ein nieder und ein höher siedendes, resultirten. Die Mengen, in welchen die Körper erhalten wurden, variirten mit den Concentrationsverhältnissen der Schwefelsäure und der Natur der Glykole. Nach den durch die Autoren ausgeführten Dampfdichtebestimmungen erwies sich, dass dem höher siedenden Producte stets ein doppelt so hohes Moleculargewicht zukomme als dem nieder siedenden.

Nach der von ihnen angenommenen Constitution des Glykols aus Isobutyryl- und Isovaleraldehyd, als Isopropyl-Isobutyläthylenglykol, erschien dieser Körper als dem Pinakon ähnlich constituirt, und bezeichneten sie in Folge dessen die daraus durch Schwefelsäure entstehenden Körper als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinakoline.

Wir gingen nun daran, uns Klarheit über die Beschaffenheit dieser Körper zu verschaffen. Nahe liegend war der Gedanke, dass der nieder siedende Körper, den wir nach Fossek's Angaben mit concentrirter  $H_2SO_4$  in der Kälte in ziemlich guter Ausbeute bekamen, ein substituirtes Trimethylenoxyd sei, und steht diese Annahme mit der von uns angegebenen Constitution des Glykols in Übereinstimmung. Dass der Sauerstoff in diesem Körper in einer Oxydverbindung vorliegt und nicht einer Carbonylgruppe angehört, bestätigte das negative Resultat bei dem Versuch, ein Oxim darzustellen. Andererseits konnte der Körper kein substituirtes Äthylenoxyd sein, denn als wir ihn mit Wasser durch 12 Stunden auf  $120-140^\circ$  erhitzten, wurde er nicht in das Glykol, von dem wir ausgegangen waren, zurückverwandelt, sondern blieb völlig unverändert. Die Oxydation dieses Körpers könnte vielleicht Klarheit über seine Constitution verschaffen.

### Oxydation des nieder siedenden Oxyds.

Beim Ausführen derselben stiessen wir auf unerwartete Schwierigkeiten, und gelang es uns selbst bei den günstigsten Versuchsbedingungen nicht, einheitliche Oxydationsproducte zu gewinnen, die uns über das Oxyd aufklären hätten können. Ein analoges Oxyd hatte Franke bereits früher in Händen, das so wie unser Oxyd durch Einwirkung der Schwefelsäure auf ein  $\beta$ -Glykol (aus Isobutyraldehyd) gewonnen worden war.

Bei der Oxydation dieses Oxydes mit  $KMnO_4$  bei Gegenwart von  $H_2SO_4$  resultirte ein krystallinischer, sauer reagirender Körper, der sich unzweifelhaft als 1,4-Lacton erwies. Als solches musste es (ausgenommen eine intramoleculare Verschiebung) aus einem 1,4-Oxyde entstehen. Nun erklärte Franke die Entstehung dieses 1,4-Oxydes aus einem 1,3( $\beta$ )-Glykol durch eine merkwürdige Umlagerung und Wasser-

abspaltung.<sup>1</sup> Es war denkbar, dass unser Oxyd analoge Zusammensetzung hätte und bei der Oxydation ein 1,4-Lacton liefern würde. Zahlreiche Vorversuche führten nicht zum Ziele. Wir oxydirten mit  $\text{KMnO}_4$  in neutraler, schwach und stark saurer Lösung. Wir wandten die berechnete Menge, einen Überschuss und die halbberechnete Menge vom  $\text{KMnO}_4$  an. In jedem Falle bekamen wir neben viel unverändertem Oxyd geringe Mengen flüchtiger Säuren und Aceton, und beobachteten während des Oxydationsprocesses reichliche  $\text{CO}_2$ -Entwicklung.

Da uns das  $\text{KMnO}_4$  nicht zum Ziele führte, oxydirten wir mit Chromsäure einmal in Eisessig, das anderemal in einer hochprocentigen Essigsäure. Beide Oxydationsgemische wurden durch 14 Tage am Rückflusskühler gekocht. Auch diesmal constatirten wir  $\text{CO}_2$ -Entwicklung, erhielten den grössten Theil des Oxydes unverändert zurück neben flüchtigen Säuren. Da es uns nicht gelang, Producte zu erhalten, von deren Beschaffenheit auf die Constitution des Oxydes ein sicherer Schluss zu ziehen war, gingen wir daran, die bei der Oxydation gebildeten flüchtigen Säuren zu bestimmen. Zum Zwecke dieser Bestimmung führten wir zwei Operationen aus, von denen die erste mit der berechneten Menge, die zweite mit überschüssigem  $\text{KMnO}_4$  gemacht wurde.

#### Erste Operation.

10 g des Oxydes wurden in verdünnter Schwefelsäure ( $1\text{H}_2\text{SO}_4 : 20\text{H}_2\text{O}$ ) mit der auf 20 berechneten Menge  $\text{KMnO}_4$  versetzt. Während des Oxydationsvorganges, der nach etwa 12 Stunden beendet war, entwich reichlich  $\text{CO}_2$ . Die Flüssigkeit wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Neben einem sauren Destillat erhielten wir 4 g Oxyd zurück. Der Kolbeninhalt wurde auf etwa entstandene fixe Säuren untersucht, zu diesem Zwecke der ausgeschiedene Braunstein mit schwefliger Säure in Lösung gebracht, die Flüssigkeit eingeeengt und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb gar nichts. Somit war bei der Oxydation keine fixe

<sup>1</sup> Monatshefte, 1896, S. 99.

Säure entstanden. Aus dem sauren Destillat bereiteten wir mit  $\text{CaCO}_3$  das Kalksalz. Die ganze Menge des gebildeten Salzes betrug 0.1576 g. Mit Rücksicht auf die geringe Menge beschränkten wir uns auf Calciumbestimmung.

Im Toluolbade getrocknet, gaben 0.1576 g Ca-Salz 0.0024  $\text{H}_2\text{O}$  ab; dies entspricht einem Gehalt von 1.5%  $\text{H}_2\text{O}$ . Nach dem Abglühen des wasserfreien Salzes hinterblieben 0.0316 g Ca O.

Gefunden: Ca . . . . . 14.27%.

Der gefundene Werth stimmt am ehesten für den sich berechnenden Calciumgehalt einer Säure mit sechs Kohlenstoffatomen.

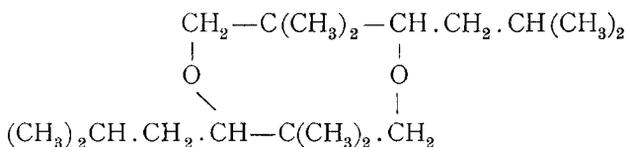
Berechnet für  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca}$  . . . . . Ca = 14.81%.

In der zweiten Operation wurden die in geringer Menge entstandenen flüchtigen Säuren schliesslich in Silbersalze übergeführt, doch konnten aus der Silberbestimmung keine sicheren Schlüsse auf die Natur der entstandenen Säuren gezogen werden. Da die Oxydation nicht zum Ziel führte, können wir uns vorläufig über die Constitution des Oxydes nicht äussern.

### Höher siedendes Oxyd.

Sowohl mit concentrirter als auch verdünnter Schwefelsäure gewannen wir das bereits von Fossek beschriebene, bei 274° und Atmosphärendruck siedende Product. Nach Franke, welchem eine theilweise Spaltung seines höheren Productes mittels verdünnter Schwefelsäure ins nieder siedende gelang, erhitzen wir den Körper mit mässig verdünnter Schwefelsäure acht Stunden lang im Kanonenrohre auf 120—140° C. und höher wobei derselbe vollständig verkohlte.

Über seine Constitution können wir uns vorläufig nicht aussprechen. Möglicherweise entsteht er unter Wasseraustritt von 2 Molekülen Glykol in der Weise, wie es die folgende Formel veranschaulicht.



### Einwirkung von festem Ätzkali und von Potaschelösung auf Isobutyryl- und Valeraldehyd.

Es ist bei den Aldehyden eine allgemein beobachtete Eigenschaft, dass sie unter Einwirkung wässriger Potasche, wässriger Lauge oder alkoholischen Kalis oder Natron in der Kälte sich condensiren, indem gewöhnlich zwei Moleküle zusammentreten unter Bildung der Aldole. Diese Körper zeigen häufig grosse Begierde, Wasser abzuspalten, und in ungesättigte Aldehyde überzugehen, oder andererseits sich unter Rückbildung der Aldehyde, aus denen sie hervorgingen, zu spalten. Es genügt oft längeres Stehenlassen mit dem Condensationsmittel bei gewöhnlicher Temperatur, Erhitzen bei gewöhnlichem Druck der Aldole für sich oder mit Natriumacetat und ähnlichen Körpern, auch Destillation unter vermindertem Druck, um, sei es die Wasserspaltung, sei es die Rückbildung der Aldehyde herbeizuführen. Diese Eigenschaft der Aldole wurde neuerdings von Brauchbar<sup>1</sup> und Franke<sup>2</sup> bei der Untersuchung des Isobutyraldols und von Kohn<sup>3</sup> beim Valeraldol beobachtet. Da wir gerade mit der Untersuchung der Condensationsproducte, des Isobutyraldehydes und Valeraldehydes beschäftigt waren, war für uns die Frage nach dem Verhalten dieser Körper zu anderen Condensationsmitteln nicht uninteressant, umsomehr, als hiebei Aldolcondensation eintreten konnte und dieses Aldol im Gegensatze zu den schon bekannten aus zwei verschiedenen Aldehydmolekülen bestehen müsste. Solche »gemischte« Aldole sind unseres Wissens bis jetzt noch nicht hergestellt worden. Im Laufe der Untersuchungen gelang es uns thatsächlich, durch wässrige Potasche oder kaustisches Kali einen dickflüssigen Körper zu bekommen, dem wir in Folge seines Reaktionsvermögens und seiner Derivate die Constitution eben eines solchen gemischten Aldols zuschreiben.

Die ersten Versuche machten wir mit wässriger Potasche, und zwar verwendeten wir eine gesättigte und eine mässig

---

<sup>1</sup> Monatshefte, 17, 643.

<sup>2</sup> Monatshefte, 17, 674.

<sup>3</sup> Monatshefte, 17.

concentrirte Lösung. Reine Potasche wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Wasser bis zur vollständigen Sättigung eingetragen, die klare dicke Flüssigkeit wurde zum Theile so verwendet, zum Theil mit einem Drittel ihres Volums mit Wasser verdünnt. Durch längeres Schütteln dieser Lösungen mit dem äquimolekularen Gemische der beiden Aldehyde und durch mehrtägiges Stehen in einem auf 30° C. temperirten Wasserbade vollzog sich die Reaction, aus der eine dicke Flüssigkeit unter beträchtlicher Volumcontraction resultirte. Es war noch ein schwacher Geruch nach Valeral bemerkbar. Aus der Potasche wurde die Flüssigkeit mit Äther extrahirt, häufig mit Wasser gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers versuchten wir den gebildeten dickflüssigen Körper zu destilliren, um eine Reinigung vorzunehmen. Bei der Destillation im Vacuum, selbst bei 2 mm stiessen wir auf Schwierigkeiten. Der Körper zerfiel vollständig und glatt in die beiden Aldehyde. Ähnliche Unbeständigkeit wurde von Brauchbar, Franke und Kohn bei den Destillationsversuchen an den von ihnen dargestellten Aldolen beobachtet. Der Zerfall des Aldols begann bei uns bei 60° und 8 mm Vacuum. In Folge dieser Dissociation war der Körper nicht rein zu erhalten, und mussten wir aus diesem Grunde auf seine Analyse verzichten. Wir begnügten uns mit der Untersuchung seiner Derivate und schlossen aus ihnen auf die Gonstitution dieses Körpers.

Die Condensation mit gesättigter Potasche vollzog sich viel rascher und glatter als mit der verdünnten. Die Ausbeute an Aldol war eine 80% ige, der Rest der Aldehyde blieb unverändert zurück. Der ganze Reactionsverlauf dauerte in dem eben genannten Falle zwei Tage, bei verdünnter Lösung fünf Tage. Viel rascher noch gelangten wir zu dem Aldol, wenn wir kaustisches festes Kali auf die Aldehyde einwirken liessen, wobei die theoretische Ausbeute erhalten wird.

Man schüttelt zu diesem Zwecke die äquimolecularen Mengen der Aldehyde solange mit ganz geringer Menge festen Kalis, bis lebhafte Erwärmung eintritt, was nach wenigen Minuten der Fall ist. Sobald das Gemisch ins Sieden geräth, muss rasch und ausgiebig gekühlt werden. Wenn die von fortwährender Erwärmung begleitete Reaction zu Ende ist, ist die

Flüssigkeit ausserordentlich dick und hat den Geruch nach Aldehyden fast vollkommen verloren. Vorzeitiges Kühlen muss vermieden werden, da solches die Reaction beeinträchtigt und sie erst nach mehrstündigem Schütteln wieder in Gang kommt. Die dicke Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, mit  $\text{CO}_2$  neutralisirt, mit Wasser gut gewaschen, das Öl abgetrennt und in ätherischer Lösung mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Da sich auch diesmal bei mehreren Versuchen der Körper nicht destilliren liess, wurde er ohne weitere Reinigung zu vielfachen Versuchen verwendet. Dieses so gewonnene dickflüssige Product ist wasserhell, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther. Selbst in einer Kältemischung erstarrte es nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig, lässt es sich unverändert aufbewahren, selbst bei längerem Stehen mit festem Kali. Charakteristisch ist sein Verhalten zu Natriumacetat. Mit einer gesättigten Lösung desselben im Kanonenrohre auf  $90^\circ \text{C}$ . durch mehrere Stunden erhitzt, zerfällt er glatt in die beiden Componenten. Nicht ganz klar ist es uns, ob dieser Zerfall im zugeschmolzenen Rohre durch die Temperatur oder durch die Einwirkung des Natriumacetats bedingt ist. Ein analoges Verhalten zeigte übrigens das sonst gegen Temperatur beständige, von uns dargestellte Aldol aus Isobutyryl- und Acetaldehyd, worüber wir bald zu berichten hoffen. Es gelang uns nicht, eine Wasserabspaltung innerhalb des Moleküles herbeizuführen und auf diese Weise zu dem betreffenden ungesättigten Aldehyd zu gelangen. Concentrirte, wie auch mässig verdünnte Schwefelsäure verkohlte unter Braunfärbung den Körper vollständig. Die Tendenz zur Abspaltung von Wasser ist bei diesem Körper bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei dem Kohn'schen Valeraldol und den bisher bekannten Aldolen im allgemeinen.

#### Oximversuch.

15 g Aldol wurden mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in weingeistig wässriger Lösung zusammengebracht. Die Reaction trat bereits theilweise in der Kälte ein, und wurde zur Unterstützung derselben das Gemisch durch eine halbe Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Sodann trat ein scharfer, den Oximen

eigenthümlicher Geruch auf. Der Alkohol wurde abdestillirt, das Product ausgeäthert, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und hierauf im Vacuum destillirt. Dabei resultirte ein im Siedepunkte dem Isobutyraldoxim und eine dem Valeraldoxim entsprechende Fraction, zuletzt ging unter 20 mm Druck bei 150—152° C. ein ausserordentlich dickes, eigenthümlich riechendes Öl über, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Nach der ausgeführten Stickstoffbestimmung stellt es das Oxim des Aldols dar.

0.4284 g Substanz gaben 32 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 20° C. und 765 mm Druck.

$$\text{Auf 100 Theile berechnet } p = \frac{v(b-n) \cdot 0.1256}{760(1+0.00367 t) \cdot 0.4284} = 8.6\%$$

$$\text{Berechnet für } \text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_2 = 8.1\%$$

Es ist gelungen, noch andere Beweise für die Auffassung des gewonnenen Productes als Aldol zu erbringen. Diese lagen lediglich in der Reduction und Oxydation des Aldols.

### Reduction des Aldols.

Als Reductionsmittel gebrauchten wir das seit längerer Zeit von Lieben mit Erfolg angewandte Aluminiumamalgam. Es erwies sich selbes sowohl bei dieser Reduction, als auch bei der später zu veröffentlichenden des von uns dargestellten Aldols aus Isobutyryl- und Acetaldehyd, wie auch bei mannigfachen, von anderen Schülern Lieben's angestellten Versuchen als sehr empfehlenswerth in Folge der glatten und verhältnissmässig raschen Einwirkung. Wir arbeiteten sowohl in wässriger, als auch in wässrig-alkoholischer Lösung, und die Ausbeute an Reductionsproduct (Glykol) war im letzteren Falle grösser, was nur dem Umstande zuzuschreiben ist, dass in Folge Unlöslichkeit des Aldols in Wasser der entwickelte Wasserstoff zur Wirkung nicht gelangte. 20 g des Aldols wurden in circa 2 l Wasser, ein zweitesmal in 1 l halb mit Alkohol versetzten Wassers suspendirt, respective gelöst und dazu auf einmal die dreifache Menge des auf 2 H berechneten Aluminiumamalgams eingetragen. Letzteres wurde bereitet durch Schütteln blanker

Aluminiumblechstreifen mit Quecksilber in ziemlich concentrirter Kalilauge und sorgfältigem Auswaschen der amalgamirten Streifen von der anhaftenden Lauge mit Wasser. Gut amalgamirt Aluminium griff gleich nach dem Eintragen in die Lösung an und entwickelte lebhaft Wasserstoff. Nach beendeter Reaction, welche in diesem Falle nie länger als 48 Stunden dauerte, wurde die Flüssigkeit durch Absaugen an der Pumpe von ausgeschiedener Thonerde getrennt, diese mit warmem Alkohol gewaschen. Das klare Filtrat wurde im Vacuum concentrirt. Bei dieser Operation muss hohe Temperatur vermieden werden, da sonst sowohl das bei der Reduction unangegriffene Aldol, als auch das gebildete Reductionsproduct bei Temperaturen über  $50^{\circ}$  C. in nicht unerheblichen Mengen mit den Wasserdämpfen fortgerissen wird. Es ist nicht uninteressant, dass das sonst bei diesen Temperaturen unbeständige Aldol diesmal unverändert überging. Nachdem das Wasser vollständig abdestillirt war, hinterblieb im Kolben eine dicke, wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit, aus welcher nach mehrtägigem Stehen sich feine Krystallnadeln ausschieden, die nach ihren Eigenschaften mit dem von uns dargestellten Glykol identificirt wurden. Der Rest, der dickflüssig zurückblieb und nicht auskrystallisirte, erwies sich als unverändertes Aldol. Durch dieses Ergebniss gewannen wir eine neue Stütze für die Richtigkeit unserer Annahme, dass das Condensationsproduct wirklich das Isobutyryl-Isovaleraldol sei, was wir noch durch die Oxydation erhärteten.

### Oxydation des Aldols.

Dieselbe wurde ausgeführt mit der auf 10 berechneten Menge  $\text{KMnO}_4$  in schwefelsaurer Lösung. In Folge der Unlöslichkeit des Aldols im Wasser verlief die Reaction sehr träge. Die entfärbte Flüssigkeit wurde mit Wasserdämpfen abdestillirt. Aus dem Destillate konnte durch wiederholtes Fractioniren eine kleine Menge eines Öles ausgeschieden werden, welches sich als ein Gemisch von Isobutyryl-Isovaleraldehyd<sup>1</sup> und dem von uns durch Oxydation des Glykols und

<sup>1</sup> Ähnliches beobachtete Brauchbar bei der Oxydation des Aldols aus Isobutyryldehyd. Monatshefte, 17, 644.

