

# Über das Aldol und Glykol aus Isobutyryl- und Acetaldehyd

von

**Moriz Lilienfeld und Siegfried Tauss.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1898.)

In den Monatsheften, Bd. 11, S. 389 findet sich eine kurze Mittheilung von Fossek und Swoboda über ein als Methylisopropyläthylenglykol bezeichnetes Product, das durch Condensation von Isobutyryl- mit Acetaldehyd erhalten wurde. Man durfte voraussehen, dass dieser Körper bei genauerer Untersuchung sich als ein primär-secundäres  $\beta$ -Glykol erweisen würde, und es ist uns in der That gelungen, dafür Beweise zu erbringen.

Die Darstellung des Glykols bot uns Schwierigkeiten. Mit einem 13 $\frac{1}{2}$ procentigen alkoholischen Kali erhielten wir das Glykol nur in sehr geringer Menge, neben anderen hochsiedenden, theils öligen, theils harzigen Condensationsproducten.

Dass in diesem Falle die Condensation nicht so glatt vor sich ging wie bei dem Isovaleraldehyd und Isobutyraldehyd, lässt sich vielleicht darauf zurückführen, dass der Acetaldehyd vom Kali verharzt wird, ehe noch die Condensation zwischen den beiden Aldehyden eintritt. Wir suchten durch Änderung der Concentrationsverhältnisse des alkoholischen Kalis die Intensität seiner Wirkung abzuschwächen, bekamen aber nie befriedigende Ausbeuten. Wir condensirten mit einer 13 $\frac{1}{2}$ -, 10-, 7- und 5procentigen Lösung sowohl in der Kälte, als bei gewöhnlicher Temperatur, wir liessen sowohl das Gemisch der Aldehyde zum Kali, als auch dieses zu den Aldehyden zufließen. Die

Reactionsproducte wurden mit verdünnter  $H_2SO_4$  neutralisirt, der überschüssige Alkohol am Wasserbade abdestillirt und nach dem Versetzen des Rückstandes mit Wasser das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 21 *mm* Druck und 118° C. ging eine geringe Menge einer dicken Flüssigkeit über, welche sich als das gesuchte Glykol erwies, aber selbst in Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Fossek berichtet, dass das von ihm auf gleiche Weise gewonnene Glykol bei einer dem Nullpunkte nahen Temperatur zu einem compacten weissen Krystallkuchen erstarrte. Schmelzpunktsbestimmung hat er nicht ausgeführt. Es befremdet uns nicht wenig, dass dieses von uns auch auf anderen Wegen (s. u.) dargestellte Glykol nie erstarrte, wiewohl es in allen übrigen Eigenschaften genau mit dem von Fossek angegebenen übereinstimmt. Die Ausbeute an Glykol bei diesem Verfahren variierte zwischen 2—10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Der Rückstand, ein hoch siedendes Öl, zum Theil auch harzartiger Körper, wurde nicht näher untersucht. Bei der Destillation, selbst im guten Vacuum, zersetzt es sich. Da durch diese Methode nicht genügend Ausgangsmaterial für weitere Untersuchung von uns beschafft werden konnte, schlugen wir den Weg über das Aldol der beiden Aldehyde ein, welches reducirt uns das Glykol thatsächlich in guter Ausbeute lieferte.

### Das Aldol.

In der vorhergehenden Mittheilung berichteten wir bereits, dass wässrige Pottasche und festes Kali auf das äquimoleculare Gemisch der zwei Aldehyde Isobutyryl- und Isovaleraldehyd derart einwirkte, dass Aldolcondensation sich ergab. Wir zeigten, dass Aluminiumamalgam dieses Aldol zu dem entsprechenden Glykol reducirt. Dies war der nächstliegende Weg, zu dem Glykol aus Isobutyryl- und Acetaldehyd zu gelangen. Als Condensationsmittel wurde verwendet kaustisches Kali und wässrige Pottasche verschiedener Concentration. Für unsere Zwecke nicht besonders günstig verlief die Einwirkung festen Kalis. Beim Eintragen desselben in das Gemisch geriethen die

Aldehyde in lebhaftes Sieden. Bei ausgiebiger Kühlung selbst war der Reactionsverlauf nicht zu mässigen. Hiebei verharzte der Acetaldehyd fast vollständig und dürfte aus dem Isobutyraldehyd das zugehörige Aldol<sup>1</sup> entstanden sein. Das Reactionsproduct liess sich im luftverdünnten Raume nicht destilliren und zersetzte sich vollständig. Sehr glatt dagegen ging die Condensation bei Anwendung wässriger Pottasche vor sich. Am zweckmässigsten erwies sich eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung. Das äquimoleculare Gemisch der Aldehyde wurde mit der Lösung so lange geschüttelt, bis Erwärmung eintrat. Kühlen war nicht nothwendig. Nach beendigter Reaction verlor die Flüssigkeit den Geruch nach Aldehyden fast vollständig und wurde ausserordentlich dick. Das dicke Öl wurde mit Äther ausgezogen, über Chlorcalcium getrocknet und nach Abdunsten des Äthers im Vacuum destillirt. Bei 22 *mm* Druck zwischen 88—90° C. ging constant ein farbloses dickes Product über, welches analysirt wurde.

Analyse:

0·3013 g Substanz gaben 0·6808 g CO<sub>2</sub> und 0·2807 g H<sub>2</sub>O

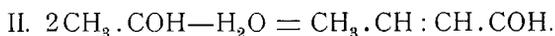
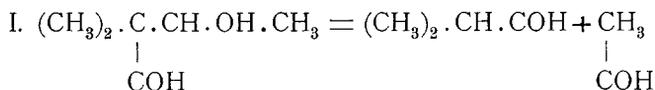
In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub></u>	Gefunden
C . . . . .	62·07	61·59
H . . . . .	10·34	10·32

Nach dem Analysenresultate ist ersichtlich, dass das gewonnene Product das Aldol aus Isobutyraldehyd und Acetaldehyd darstellt; doch haben wir noch andere Beweise dafür erbracht. Der neue Körper besitzt angenehmen, an Acetaldehyd erinnernden Geruch, bitteren Geschmack, ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Äther und konnte nicht zum Erstarren gebracht werden. Bei langem Stehen an der Luft bleibt er unverändert und nimmt sehr dicke Consistenz an, welche das Herausbringen aus Gefässen erschwert. Er entsteht in quantitativer Ausbeute, lässt sich aber ohne erhebliche Verluste, selbst

<sup>1</sup> Brauchbar, Monatshefte, XVII, 630; Franke, Monatshefte, XVII, 674

im Vacuum, nicht destilliren. Bei unseren oft wiederholten Destillationsversuchen hatten wir 40% ige Verluste. Aus diesem Grunde verwendeten wir für alle weiteren Versuche direct das Rohproduct. Soll das Product destillirt werden, muss man viel Sorgfalt darauf verwenden, durch wiederholtes Waschen mit Wasser das Aldol von anhaftender Pottasche zu befreien. Der Versuch, das Aldol bei gewöhnlichem Druck zu destilliren, schlug fehl. Es zersetzte sich hiebei, und traten als Zersetzungsproducte Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd auf. Nicht uninteressant ist auch das Verhalten des Aldols zu Natriumacetat in höherer Temperatur. Mit einer gesättigten Lösung von essigsaurem Natron wurde das Aldol im Einschmelzrohr einige Stunden lang auf 80—90° C. erhitzt. Es resultirte bei der Destillation des Gemisches mit Wasserdampf ein scharf riechendes, in Wasser schwer lösliches Öl, welches sich als das Gemisch von Isobutyryl- und Crotonaldehyd erwies. Diese Reaction ist leicht erklärlich, wenn man sie sich in zwei Phasen vor sich gehend denkt. Zunächst wird in der ersten Phase das Aldol in Isobutyryl- und Acetaldehyd gespalten und der letztere durch Natriumacetat unter Wasserabspaltung zu Crotonaldehyd condensirt.



Bei der Einwirkung von essigsaurem Natron auf das Aldol von Isobutyryl- und Isovaleraldehyd beobachteten wir ähnliche Spaltung. Mit concentrirter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Kälte verkohlte das Aldol unter Auftreten eines brenzlichen stechenden Geruches.

### Oximirung.

Das Aldol wurde mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Soda in weingeistigwässriger Lösung vereinigt. Bereits in der Kälte trat Reaction ein, zur Unterstützung derselben wurde im Wasserbade am Rückflusskühler eine Stunde lang erhitzt. Der Alkohol wurde abdestillirt, das Product ausgeäthert und hierauf im Vacuum der Destillation unterworfen. Bei 19 *mm* Druck ging

das Oxim zwischen 137 und 139° als farbloses, äusserst zähflüssiges, eigenartig riechendes Öl über. Die Elementaranalyse wurde mit vorgelegter, sorgfältig reducirter Kupferspirale ausgeführt.

Analyse:

- I. 0·3458 g Substanz gaben 0·7015 g CO<sub>2</sub> und 0·3315 g H<sub>2</sub>O.  
 II. Nach Dumas'scher Methode gaben 0·4086 g 40·5 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 19° C. und 760 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
	I.	II.	
C . . . . .	55·63	—	54·96
H . . . . .	10·58	—	9·92
N . . . . .	—	11·25	10·68

Die zu hoch gefundenen Werthe sind darauf zurückzuführen, dass bei der Darstellung des Oxims aus dem Aldol durch theilweise Zersetzung des letzteren das Oxim des Isobutyraldehydes entstand und trotz Versuchen, es zu entfernen, hartnäckig dem zähflüssigen Producte anhaften blieb.

Dieses Oxim des Aldols wurde durch achtstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr auf 130 bis 140° C. in das entsprechende Monoacetylderivat des Nitrils überführt, eine farblose, bei 105° C. unter circa 16 mm Druck destillirende, schwach nach Blausäure riechende Flüssigkeit.

### Verseifung des Nitrils.

Im Silberkolben wurde das acetylierte Nitril, welches wir uns in grösserer Menge beschafften (es entsteht in geringer Ausbeute nach obigem Verfahren), mit concentrirtem wässerigen Kali zwei Tage lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dieser Zeit war keine Ammoniakentwicklung mehr wahrnehmbar. Nach beendeter Reaction wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, zum Trocknen eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen. War die erwartete Oxysäure entstanden, so dürfte ihr Kalisalz in Alkohol in Lösung gegangen sein und es hinterblieb auch thatsächlich nach dem Verdunsten des Alkohols

eine weisse krystallinische Masse, aus der mit Schwefelsäure die vermuthliche Oxysäure freigemacht wurde. Es wurde nun mit Wasserdämpfen destillirt, um die flüchtigen Säuren, wie Essigsäure, entstanden bei der Abspaltung der Acetylgruppe, zu entfernen. Nachdem das Destillat keine saure Reaction mehr zeigte, wurde dem Rückstande mit Äther die fixe Säure entzogen. Sie stellt nach dem Abdunsten des Äthers ein dickes, schwach gelb gefärbtes Öl von stark saurer Reaction dar. Behufs Analyse wurde ein Theil derselben im Vacuum über Schwefelsäure und Kali bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, ein anderer Theil mit  $\text{BaCO}_3$  ins Baryumsalz überführt.

- I. 0·18 g (Substanz) der im Vacuum getrockneten Säure gaben 0·1478 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0·3745 g  $\text{CO}_2$   
 II. 0·2568 g der getrockneten Säure gaben 0·2097 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0·5324 g  $\text{CO}_2$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$
C . . . . .	56·66	56·54	54·54
H . . . . .	9·11	9·08	9·09

Wie aus den Analysenresultaten ersichtlich, sind die für C gefundenen Werthe um 2% zu hoch. Bei der sorgfältigsten Durchführung gelang es uns nicht, bessere Analysenresultate zu erlangen, auch nicht, als wir die auf anderem Weg gewonnene Säure, wie wir unten berichten werden, der Analyse unterwarfen.

Es erscheint uns am wahrscheinlichsten, dass die Ursache des zu hoch gefundenen Kohlenstoffgehaltes in einer theilweisen Anhydrisirung (Lactidbildung) liegt, die die Oxysäure, ähnlich der Milchsäure, erleiden könnte. Ein esterartiges Anhydrid  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$  würde 58·53% C und 8·95% H enthalten. Die Bildung einer ungesättigten Säure, woran man auch denken könnte, scheint nicht erfolgt zu sein; wenigstens konnten wir eine Bromaddition nicht beobachten.

Wenn unsere Auffassung richtig ist, so war zu erwarten dass die mit obiger Oxysäure bereiteten Salze bei der Analyse stimmende Resultate geben werden, obgleich die Analyse der

freien Säure nicht gestimmt hat. In der That fanden wir für das Baryumsalz:

0·1193 g des im Toluolbade scharf getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0708 g  $\text{BaSO}_4$ , 0·0416 g Ba.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$ ) <sub>2</sub> Ba
34·87	34·83

Die Oxysäure, die hier durch Verseifung des aus dem Oxyam stammenden Nitrils erhalten wurde, lässt sich auch durch Oxydation des Aldols oder Glykols gewinnen, immer aber in sehr geringer Ausbeute. Sie ist in Wasser schwer löslich und mit Wasserdämpfen in nicht unerheblicher Menge flüchtig. Alle Versuche, sie zum Krystallisiren zu bringen, misslangen.

Den Beweis, dass das durch Potaschelösung entstandene Product thatsächlich ein Aldol ist, erbrachten wir auch noch durch eine Oxydation und Reduction.

### Oxydation des Aldols.

20 g des Aldols wurden in 1 l Wasser suspendirt und mit einer concentrirten Lösung von auf ein Sauerstoff berechnetem  $\text{KMnO}_4$  auf einmal versetzt. Sobald Entfärbung eintrat, was nach ungefähr zwei Tagen der Fall war, wurde die Flüssigkeit sammt dem Braunstein der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Mit den ersten Antheilen ging ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Öl über, welches später untersucht wurde. Das Destillat reagirte schwach sauer, und wurden die flüchtigen Säuren, da ihre Trennung von der mitgehenden Oxysäure Schwierigkeiten bot, nicht näher untersucht. Der Destillationsrückstand wurde vom Braunstein abfiltrirt, am Wasserbade eingengt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine geringe Menge eines gelblich gefärbten Productes, das stark sauer reagirte. Selbes wurde im Vacuum über Schwefelsäure und Kali bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt.

0·3363 g Substanz gaben 0·2613 g H<sub>2</sub>O und 0·6982 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
C .....	56·61	54·54
H .....	8·63	9·09

Auch diesmal ist der gefundene Werth für C um 2% zu hoch. Vergleicht man die Analysenergebnisse der auf zwei verschiedenen Wegen gewonnenen Oxysäure:

	Durch Verseifung des Nitrils:		Durch Oxydation des Aldols:
	I.	II.	III.
C .....	56·66%	56·54%	56·61%
H .....	9·11	9·08	8·63,

so ist ersichtlich, dass selbe untereinander stimmen, was im Verein mit der stimmenden Analyse des Baryumsalzes die Annahme berechtigt, dass diese Oxysäure theilweise ins Lactid verändert wird. Im Übrigen erwies sich das Product ganz identisch mit dem aus dem Nitril erhaltenen. Es war nun noch das bei Oxydation gebildete flüchtige Öl zu untersuchen. Nachdem es von der wässrigen Schichte getrennt und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet war, wurde es wiederholt destillirt, wobei die Hauptmenge von 94—96° überging.

Analyse:

0·239 g Substanz gaben 0·2465 g H<sub>2</sub>O und 0·6091 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O
C .....	69·87	69·76
H .....	11·42	11·62

Sowohl die Analyse, als auch der Siedepunkt erwiesen, dass der untersuchte Körper das Isopropylmethylketon sei. Es gab mit Sulfitlauge die charakteristische krystallinische Verbindung. Die Entstehung des Ketons ist denkbar durch die weitere Oxydation der Oxysäure unter intermediärer Bildung einer β-Ketonsäure, welche, als solche unbeständig, sofort



ausgeführt wird, verläuft rasch. Nach beendiger Reduction wird durch Filtration an der Luftpumpe die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Thonerde getrennt und das klare Filtrat im luftverdünnten Raume bei möglichst tiefer Temperatur aus dem Wasserbade destillirt.

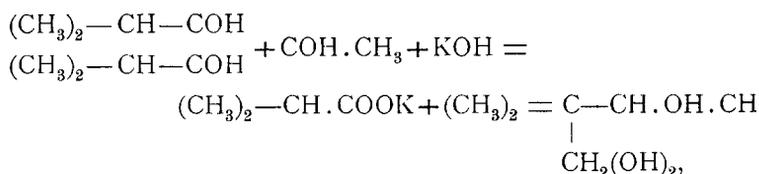
Ist die Temperatur zu hoch, so gehen mit den Wasserdämpfen nicht unerhebliche Mengen des Glykols über. Es wird so lange destillirt, bis die Flüssigkeit im Kolben dicke Consistenz angenommen hat. Hierauf erhitzt man im Vacuum längere Zeit auf 100° C., um die letzten Spuren des Wassers, sowie das unveränderte Aldol, zu entfernen. Bei nachheriger Destillation geht bei 21 *mm* Druck und 118° C. ein farbloses, ausserordentlich dickes Öl über, welches selbst bei tiefen Temperaturen, entgegen Fossek's Angaben, nicht zum Krystallisiren gebracht wurde. Bei Atmosphärendruck destillirt der Körper constant bei 208° (nicht corr.). Der Analyse unterworfen, ergab er folgendes Resultat:

0·2896 g Substanz gaben 0·3063 g H<sub>2</sub>O und 0·6443 g CO<sub>2</sub>.

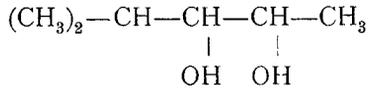
Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
C . . . . .	60·67	61·00
H . . . . .	11·75	11·86

Der Körper erwies sich identisch mit dem durch Condensation der Aldehyde mit alkoholischem Kali erhaltenen und stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein dickes, wasserhelles, fast geruchloses Öl von brennendem Geschmacke dar. Dass der Körper wirklich das Glykol darstellt, bestätigte die Oxydation, bei welcher die bereits erwähnte Oxysäure und der Isopropylmethylketon entstand. Seine Entstehung bei der Condensation kann durch folgende Formeln nach Lieben's Auffassung veranschaulicht werden:



und ist die Fossek'sche Formel, der das Glykol als Methylisopropyläthylenglykol gemäss der Formel



auffasst, als unrichtig erwiesen. Als möglich könnte vielleicht auch die Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  gelten, doch erscheint uns die erstere Formel viel wahrscheinlicher.

### Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glykol.

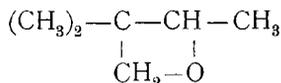
Fossek berichtet bereits, dass er durch Einwirkung einer verdünnten Schwefelsäure ( $1 \text{H}_2\text{SO}_4 : 2 \text{H}_2\text{O}$ ) ein dickes, bei  $210^\circ$  destillirendes Öl gewonnen hat, welches er analog den aus anderen Glykolen durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewonnenen Producten  $\beta$ -Pinakolin nannte.

Durch Anwendung von concentrirter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewann er wenige Tropfen eines leicht flüchtigen, intensiv nach Kampfer riechenden Öles, welches er als  $\alpha$ -Pinakolin betrachtete, aber wegen der sehr geringen Ausbeute nicht näher untersuchte. Bei den von uns ausgeführten Untersuchungen über das Verhalten des Glykols zur Schwefelsäure fanden wir die Angaben Fossek's nicht ganz bestätigt. Sowohl bei der Einwirkung concentrirter, als auch verdünnter Schwefelsäure entstehen beide Producte in variirender Menge, im ersten Falle vorwiegend das höher siedende, im letzten das nieder siedende. Man bedient sich zweckmässig der verdünnten Schwefelsäure, da die concentrirte selbst bei ausgiebiger Kühlung einen grossen Theil des Glykols verkohlt. Lässt man concentrirte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Zimmertemperatur einwirken, dann verkohlt das Glykol vollständig. Beim Verfahren mit der concentrirten Säure lässt man selbe langsam zu dem in einer Kältemischung gehaltenen Glykol bis zur vollständigen Lösung desselben zutropfen. Die tiefbraun gefärbte Flüssigkeit wird in dünnem Strahl unter fortwährendem Umrühren in die zwanzigfache Menge eiskalten Wassers eingetragen.

Hiebei scheidet sich ein kampferartig riechendes Öl aus, welches am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen abgetrieben wird. Das Ausziehen mit Äther erwies sich ungünstig,

da die ätherische Lösung beim Waschen mit Wasser (um die anhaftende Schwefelsäure zu entfernen) mit diesem starke, selbst nach mehrtägigem Stehen nicht verschwindende Emulsion gibt. Das mit Wasserdämpfen abgetriebene, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknete Öl wurde durch wiederholtes Destilliren in zwei Fractionen zerlegt. Die Hauptmenge ging entsprechend den Angaben Fossek's bei  $210^\circ$  constant über. Das nieder siedende Product, welches bei diesem Verfahren nur in geringer Menge entstand, ging zwischen  $103\text{--}105^\circ$  C. über. In viel besserer Ausbeute gewannen wir es durch Anwendung verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Zu diesem Zwecke wurde das Glykol mit der zwanzigfachen Menge verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Die Concentration der Schwefelsäure war in jedem Versuche eine andere. Wir arbeiteten mit den Verhältnissen 1:4 bis 1:5 und 1:10 und beobachteten, dass, je verdünnter die Schwefelsäure, desto grösser die Ausbeute an nieder-siedendem Producte. Die Flüssigkeit wurde mit Wasserdämpfen destillirt, das übergegangene, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknete Öl ging hauptsächlich zwischen  $103\text{--}105^\circ$  C. über. Die Ausbeute an nieder-siedendem Producte überstieg nie  $10\%$ . Das Verhältniss des nieder siedenden zum höher siedenden dürfte das nämliche sein, wie das der beiden Oxyde aus anderen untersuchten Glykolen. Die Dampfdichtebestimmung des höher siedenden Productes, ausgeführt von Fossek, ergab für die Moleculargrösse den doppelten Werth, als sich für den Körper  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  (nieder siedendes Oxyd) berechnet. Betrachtet man die Formel des Glykols, so ist der Gedanke am naheliegendsten, dass das nieder siedende Product durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Austritt entstanden sei.

Der Körper dürfte ein



Trimethyltrimethylenoxyd sein.

Aufschluss über die Constitution dieses Körpers konnte uns die Oxydation verschaffen.

#### Oxydation des nieder siedenden Oxydes.

Beim Ausführen derselben stiessen wir auf ähnliche Schwierigkeiten, wie sie uns bei der Oxydation des nieder

siedenden Oxydes aus dem Glykol des Isobutyryl- und Isovaleraldehydes begegneten. Es konnte trotz günstigster Versuchsbedingungen und sorgfältigster Ausführung kein einheitliches Product gewonnen werden, welches einiges Licht auf die Constitution dieses Körpers werfen würde.

Wir oxydirten mit der auf 20 berechneten Menge  $\text{KMnO}_4$  in schwefelsaurer Lösung. Reichliche  $\text{CO}_2$ -Entwicklung wurde beobachtet. Nach Entfärbung, die nach einigen Stunden eintrat, wurde die Flüssigkeit mit Wasserdämpfen solange destillirt, als das Destillat noch saure Reaction zeigte. Im Destillate wurde durch die Jodoformreaction Aceton scheinbar in nicht unerheblicher Menge nachgewiesen. Nebenbei gewannen wir fast die Hälfte des unveränderten Oxydes zurück.

Im Destillationsrückstande wurde nach Eindampfen keine fixe Säure aufgefunden.

Die Oxydation hat uns demnach zu dem erhofften Ziele, die Constitution des Oxydes mit Sicherheit festzustellen, nicht geführt und können wir einstweilen nur vermuthungsweise aussprechen, dass es Trimethyltrimethylenoxyd sei.

---

Für die stete Förderung unserer Arbeit mit Rath und That sagen wir zum Schlusse unserer Mittheilung unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben unseren innigsten Dank.

---