

Über einige Condensationsversuche von Isobutyraldehyd mit aromatischen *o*-Aldehyden

von

O. Herzog und O. Kruh.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1900.)

Über Vorschlag des Herrn Hofrathes Lieben stellten wir Versuche über das Verhalten des *o*-Oxybenzaldehydes bei der Condensation mit Isobutyraldehyd¹ an.

Condensation von Salicylaldehyd und Isobutyraldehyd mit Kaliumcarbonatlösung.

Da sich Kaliumcarbonat bisher stets als gut wirkendes Condensationsmittel erwies, verwendeten wir dieses Agens, und zwar in nicht zu starker, wässriger Lösung. Diese wurde in die mäßig gekühlte Mischung äquimolecularer Mengen der Aldehyde in kleinen Partien zugefügt, bis ein dem Aldehydgemische gleiches Volumen eingetragen war. Dabei trat eine schwache Erwärmung ein, welche aber auf die Bildung einer labilen Doppelverbindung zwischen Salicylaldehyd und Kaliumcarbonat zurückzuführen sein dürfte.² Diese Kaliumverbindung

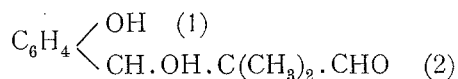
¹ Dieser Aldehyd wurde nach der Vorschrift Fosseks (Monatshefte für Chemie, 1883, S. 660) gewonnen. Salicylaldehyd wurde theils nach der Reimer-Tiemann'schen Synthese dargestellt, theils von Kahlbaum bezogen.

² Es wurde versucht, den bei dieser Gelegenheit gebildeten Körper zu fassen, was aber mit Schwierigkeiten verbunden ist. Trägt man in Salicylaldehyd concentrirte Pottaschelösung ein, so erstarrt er plötzlich zu einer festen Masse von gelblichweißen Krystallblättchen; dieselben sind in Wasser

fällt fast sofort in gelben Krystallen aus, die beim Schütteln zu einem unbeweglichen Breie erstarren, der die Flüssigkeit ganz einschließt, so dass das Gefäß mit einer festen Masse erfüllt zu sein scheint. Wird das Schütteln aber etwa acht Tage lang fortgesetzt, so trennen sich zwei Schichten: über der Pottaschelösung schwimmt eine teigartige Masse, das mit Krystallen vermischte Condensationsproduct.

Setzt man zu diesem Äther zu, so fallen gelblichweiße, fettig glänzende Tafeln von der Zusammensetzung $KC_7H_5O_2 + H_2O$ aus, die in feuchtem Zustande an der Luft schwarz werden.¹ Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, um sie von der Pottasche zu befreien, hierauf über Chlorcalcium getrocknet.

Versucht man jetzt, den Äther im Wasserbade abzudestillieren, so zerfällt das entstandene Product in seine Componenten; daher wird der Äther im Vacuum abdunsten gelassen. Der röthlichgelbe Rückstand wird beim längeren Stehen unter der Glocke sehr dickflüssig und zähe, erstarrt aber nicht. Wir sprechen ihn als Aldol an, dem höchstwahrscheinlich die Constitution



zukommt.

Das Product besitzt phenolartigen Geruch; es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig. Ammoniakalische Silberlösung wird reduciert. Ein Bromadditionsversuch (Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff) bewies, dass eine gesättigte Verbindung vorlag.

und Alkohol sehr leicht, in Äther, Benzol, Chloroform unlöslich. Daher wurde ein Überschuss des Aldehydes mit Pottasche behandelt, und derselbe vom Reactionsproduct mit Äther gewegewaschen. Die zwischen Filtrierpapier abgepressten Krystalle zeigten aber, auf die Wage gebracht, stetigen Gewichtsverlust. Der Körper wurde daher nochmals dargestellt und nach möglichst rascher Durchführung der Reinigung in einem gut verschlossenen Gläschen gewogen; die Kaliumbestimmung ergab aber für die zu erwartenden Fälle ein zu großes Resultat. Offenbar hatte anhaftende Pottasche das Reactionsproduct verunreinigt.

¹ Michael, Am. chem. Journal, I, 309.

Der Versuch, den Körper im Vacuum zu destillieren, zeigte, dass er bei höherer Temperatur in die Aldehyde zerfällt. Mit Kohlensäure-Äthergemisch abgekühlt, erstarrte er zu einer mit Sprüngen durchzogenen glasigen Masse.

Um das Rohproduct für die Analyse zu reinigen, wurde es wieder in Äther gelöst und dieser wieder abdunsten gelassen. Wiederholt man dies öfter, so resultiert ein reineres, fast ungefärbtes Product.

0·1383 g Substanz gaben 0·3391 g CO₂ und 0·0939 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₁₄O₃</u>	<u>Gefunden</u>
C.....	68·04	66·87
H.....	7·21	7·52

Condensation von Salicylaldehyd und Isobutyraldehyd mit concentrirter Salzsäure.

Da, wie oben beschrieben, bei der Condensation mit Pottasche immer ein Theil des Salicylaldehydes durch die Bildung der Kaliumverbindung für die Reaction verloren geht, ist die Möglichkeit gegeben, dass der dieser Verlustmenge entsprechende Theil des Isobutyraldehydes sich zum Isobutyraldol condensiert. In der That scheinen die Analysen jenes Productes, die stets einen Überschuss an Wasserstoff und erheblichen Mangel an Kohlenstoff ergaben, einen solchen Schluss zu gestatten.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurde zu dem in der doppelten Gewichtsmenge Eisessig gelösten Gemische äquimolecularer Mengen der Aldehyde etwa ein Zwanzigstel des Volumens concentrirte Salzsäure als Condensationsmittel zugefügt. Nach mehrtägigem Stehen wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisiert und nach Wasserzusatz das Reactionsproduct mit Äther ausgezogen.

Als der Äther im Vacuum abgedunstet war, blieb ein dem früher beschriebenen ähnliches Product zurück, das aber viel deutlicher einen Stich in das Roth zeigte, das für mit Oxy-

benzaldehydharzen verunreinigte Körper oftmals charakteristisch ist.

Die Substanz erwies sich als chlorfrei und zeigte die oben beschriebenen Eigenschaften des mit Pottasche erhaltenen Condensationsproductes.

0·1820 g Substanz gaben 0·4454 g CO₂ und 0·1190 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₁₄O₃</u>	Gefunden
C	68·04	66·60
H	7·21	7·12

Diese Zahlen lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass ein kleiner Theil des Körpers acetyliert worden war.

Darstellung des Oxims.

5 g Aldol wurden in 50procentigem Alkohol gelöst, und die entsprechenden Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Molecül) und Soda (1/2 Molecül) zugefügt. Nach 24 Stunden wurde das ausgeschiedene Chlornatrium abfiltriert, nach weiteren 24 Stunden Wasser zugesetzt und das Reactionsproduct mit Äther ausgezogen. Als dieser im Vacuum abgedunstet war, blieb ein dickflüssiger, hellgelber Rückstand zurück, der aber kaum einen charakteristischen Oximgeruch zeigt, sondern wie das Aldol phenolartig riecht.

0·1595 g Substanz gaben 0·3772 g CO₂ und 0·1064 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₁₅O₂N</u>	Gefunden
C	63·16	64·01
H	7·18	7·18
N	6·25	5·67 (Nach Dumas.)

Reductionsversuche.

a) Mit Aluminiumamalgam.

Ein Versuch, das in wässrigem Alkohol gelöste Aldol mit Aluminiumamalgam zu reduciren, ergab, dass es von diesem Mittel nicht angegriffen wird.

Daher verwendeten wir bei einem weiteren Versuche $1\frac{1}{2}$ procentiges Natriumamalgam als Reductionsmittel.

b) Mit Natriumamalgam.

In die wässerig-alkoholische Lösung von 25 g Aldol wurde das Reductionsmittel in kleinen Partien langsam eingetragen und das entstandene Natriumhydroxyd gleichzeitig mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Nach Beendigung der Reaction wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgezogen und, nachdem dieser wieder entfernt worden war, im Vacuum (14 mm) destilliert. Hierbei verflüchtigte sich zunächst Isobutyraldehyd; bei 86 bis 89° gieng eine Fraction über, die als Salicylaldehyd erkannt wurde; bei höherer Temperatur (angefangen von 110°) destillierte eine geringe Menge einer hellen Flüssigkeit über, die keinen constanten Siedepunkt zeigte und stark schäumte.

Es wurde versucht, diese Fraction nochmals zu destillieren, ohne dass es jedoch gelang, ein einheitliches Product aufzufassen. Eine Analyse ergab Zahlen, die mit keinem der zu erwartenden Körper in Übereinstimmung gebracht werden können. Von weiteren Reductionsversuchen wurde daher abgesehen.

Oxydationsversuche.

a) Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

In der Hoffnung, die dem Aldol entsprechende Oxysäure von der Constitution $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$ zu erhalten, wurde ein Oxydationsversuch mit Kaliumpermanganat nach der von Zeisel¹ vorgeschlagenen Methode vorgenommen.

Zu 25 g in 400 cm³ Pyridin² gelöstem Aldol wurde die entsprechende Menge Chamäleonlösung (13·6 g KMnO₄ in

¹ Monatshefte für Chemie, 1899, S. 628.

² Das käufliche »reine« Pyridin war mit 5% seines Gewichtes Kaliumpermanganat am Rückflusskühler erhitzt worden, bis kein Braunstein mehr abgeschieden wurde; hierauf wurde fractioniert. Zur Verwendung gelangte nur die Fraction von 114 bis 116° (etwa 20% des käuflichen Productes).

150 cm^3 Wasser) unter stetigem Umschütteln langsam zu tropfen gelassen. Schon nach kurzer Zeit begann sich Braunstein auszuschcheiden; nach beendigter Einwirkung wurde von demselben abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen.

Das Filtrat wurde, um Pyridin, Alkohol und vielleicht entstandene flüchtige Oxydationsproducte zu entfernen, am Wasserbade unter vermindertem Drucke erwärmt und, indem von Zeit zu Zeit Wasser zugesetzt wurde, so lange abdestilliert, bis der Pyridingeruch verschwunden war. Als zum Schlusse bereits größtentheils reiner Wasserdampf übergieng, zeigten sich ganz geringe Mengen eines krystallinischen Körpers im Destillate. Bei der ganzen Operation war das Wasserbad nicht über 50° erwärmt worden.

Zur Übersichtlichkeit möge der Rückstand mit *A*, das Destillat mit *B* bezeichnet werden.

A, welches basische Reaction zeigte, wurde zunächst alkalisch ausgeäthert (der ätherische Auszug *a*), hierauf der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wieder ausgeäthert (*b*).

In *a* war etwa ein Drittel des verwendeten Aldols gelöst, das nicht angegriffen worden war.

b enthielt mit Harzen verunreinigte Salicylsäure; sie wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt und durch den Schmelzpunkt identificiert.

In *B* wurde zunächst das Pyridin mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, dann wurde mit Äther ausgezogen (*c*), hierauf der Rückstand angesäuert und dieser wieder ausgeäthert (*d*).

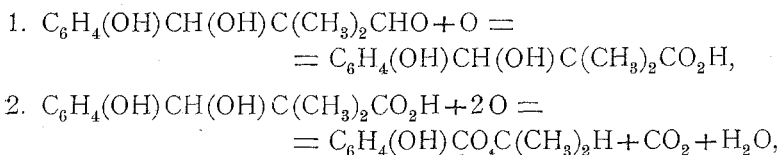
c. Nachdem der Äther abdestilliert worden war, hinterblieb eine braune harzige Masse, aus der der oben genannte feste Körper auch nach längerem Stehen nicht auskrystallisierte, daher wurde nochmals mit Wasserdampf destilliert. Hiebei giengen in viel Wasser löslicher Salicylaldehyd und jener unlösliche feste Körper über.

d erwies sich als ätherische Lösung von Isobuttersäure (in ganz geringer Menge).

Ein verhältnismäßig großer Theil des Aldols war also nicht angegriffen worden, und statt der erwarteten Oxyssäure

fanden sich die Säuren, die den aldolbildenden Aldehyden entsprechen.

Es blieb die Frage, welcher Reaction der in Wasser und Alkalien unlösliche feste Körper seine Entstehung verdankte. Da es nicht unwahrscheinlich schien, dass die Oxydation vielleicht theilweise im Sinne folgender Gleichungen verlaufen sei:



wurde ein weiterer Oxydationsversuch in der Absicht vorgenommen, dieses Keton direct aus dem Aldol darzustellen, ohne die vielleicht weniger beständige Oxysäure zu fassen.

b) Mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

In $2\frac{1}{2}$ l Wasser, das mit der dem zu verwendenden Kaliumpermanganat entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt war, wurden 15 g Aldol suspendiert. In die energisch durchgerührte Flüssigkeit tropfte die Chamäleonlösung langsam zu. Nach beendigter Einwirkung wurde der ausgeschiedene Braunstein in der eben hinreichenden Menge von schwefeliger Säure aufgelöst, die Flüssigkeit mit Soda neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert; doch giengen nur ganz geringe Mengen eines krystallinischen Körpers über, der dem bei der ersten Oxydation erhaltenen dem Schmelzpunkte nach entsprach.

Es wurde daher ein Versuch mit einem anderen Oxydationsmittel, und zwar

c) mit Chromsäure

angestellt. 21 g Aldol wurden in der eben hinreichenden Menge von Eisessig gelöst, dazu wurde ebenfalls in Eisessig gelöste Chromsäure (fünfprocentig) langsam zutropfen gelassen, so zwar, dass die Temperatur nicht über 12° anstieg. Nachdem alles eingetragen war, wurde das Reactionsproduct 24 Stunden stehen gelassen, dann mit Soda neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert.

Diesmal erhielten wir eine genügende Menge des gesuchten Productes, um eine Analyse ausführen zu können, aber doch eine so überaus ungünstige Ausbeute, dass zu einem Constitutionsnachweise nicht geschritten werden konnte.

Der Körper wurde mehrmals aus starkem Alkohol umkrystallisiert; dabei erhält man farblose, sehr regelmäßig ausgebildete, flache, sechseckige Tafeln, die den Schmelzpunkt 64 bis 66° zeigen

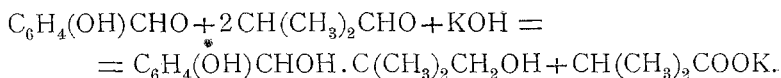
Bei der Analyse lieferte 0·1209 g Substanz 0·3202 g CO₂ und 0·0837 g H₂O, oder in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₂
C	72·71	73·17
H	7·65	7·13
O	—	29·70
		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100%

Die gefundenen Zahlen scheinen die Annahme zu erlauben, dass thatsächlich *o*-Isopropyloxyphenon vorlag, womit ein weiterer Beweis für die Bildung des Aldols erbracht wäre.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Salicylaldehyd und Isobutyraldehyd.

Es war nun von Interesse, wie alkoholisches Kali auf das Gemisch der Aldehyde einwirkte, ob es möglich wäre, eine Reaction im folgenden Sinne zu erzielen:

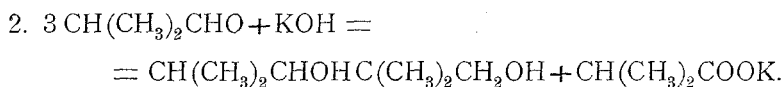
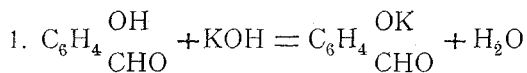


In das Gemisch von 10 g Salicylaldehyd und 12 g Isobutyraldehyd wurde unter Kühlung die berechnete Menge von 6½ procentigem alkoholischen Kali allmählich eingetragen. Sogleich fiel ein gelber Niederschlag von Salicylaldehydkalium aus, worauf bis zur Lösung verdünnter Weingeist zugesetzt wurde. Nach 12 Stunden Stehens wurde mit Kohlensäure neutralisiert, vom Kaliumcarbonat abfiltriert und der Alkohol abdestilliert. Das Destillat zeigte deutlichen Geruch nach Isobutyraldehyd.

Der Rückstand wurde nach Wasserzusatz mit Äther erschöpft. Nachdem der Äther von der getrockneten Lösung wieder abdestilliert war, wurde der Rückstand im Vacuum fractioniert; dabei gieng zuerst Salicylaldehyd über, eine höher siedende Partie erwies sich als das von Fosseck¹ erhaltene Glycol von der Constitution $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CHOH C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Im wässerigen Rückstande wurde Isobuttersäure nachgewiesen.

Die Reaction war daher nicht in der erwarteten, sondern in folgender Weise verlaufen:



Das alkoholische Kali hatte also, nachdem Salicylaldehyd-kali gebildet worden war; nur auf den Isobutyraldehyd condensierend eingewirkt.

Um der Condensationsreaction kein Kali zu entziehen, wurden daher bei den nächsten Versuchen 2 Molecüle davon zugesetzt, mit der Erwartung, dass das gebildete Salicylaldehydkalium mit Isobutyraldehyd reagieren werde. Indessen bestätigte sich diese Vermuthung nicht; es wurde nur Glycol aus Isobutyraldehyd gebildet, während sich der Salicylaldehyd an der Reaction nicht betheiligte, nachdem er einmal die Kaliumverbindung gebildet hatte.

Verschiedene Abänderungen der Versuchsbedingungen, die Concentration der Kalilösung, ferner Temperatur- und Druckverhältnisse betreffend, lieferten keine wesentlich anderen Resultate.

Nach diesen Ergebnissen erschien es nicht belanglos, zu erkennen, inwieferne etwa der phenolartige Charakter der Hydroxylgruppe im Salicylaldehydmolecül oder aber vielleicht

¹ Monatshefte für Chemie, 1883, S. 664.

die *o*-Stellung der Aldehydgruppe zu ihr die Reaction hindere. Daher wurde der Aldehyd des Phenolcharakters beraubt und

die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Äthyl- und Methyläther des Salicylaldehydes und Isobutyraldehyd

untersucht. In das Gemisch von 15 g Äthylsalicylaldehyd¹ und 14·4 g Isobutyraldehyd wurde die entsprechende Menge von alkoholischem Kali (6 $\frac{1}{2}$ procentig) allmählich eingebracht, wobei sich die Flüssigkeit erwärmte. Bei 18stündigem Stehen hatte sich das Reactionsproduct etwas gebräunt, der Geruch nach Isobutyraldehyd war fast ganz verschwunden. Nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand ausgeäthert, dann aus dem getrockneten ätherischen Auszug der Äther abdestilliert. Es blieb ein gebräuntes dickflüssiges Öl zurück, das im Vacuum fractioniert wurde. Unter 16 mm Druck gieng bei 195 bis 210° die Hauptmenge als schwach gelbes, zähflüssiges Product über. Dasselbe wurde nochmals destilliert und zeigte jetzt den Siedepunkt von 203 bis 205°; die mittlere Fraction des constantsiedenden Theiles wurde der Analyse unterzogen. Hiebei lieferten:

0·1659 g Substanz gaben 0·4253 g CO₂ und 0·1272 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₃ H ₂₀ O ⁸
C.....	69·85	70·08
H.....	8·50	8·92
O.....	—	21·00
		100 0/0

¹ Zur Darstellung des Äthers wurde zur berechneten Menge von alkoholischem Kali (zehnprocentig) unter Rückflusskühlung allmählich das Gemisch von Salicylaldehyd und Jodalkyl (5 0/0 Überschuss) zugefügt und bis zur neutralen Reaction erhitzt, dann nach Wasserzusatz ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung wird der zum geringen Theile nicht in Reaction getretene Salicylaldehyd durch Ausschütteln mit verdünnter Kalilauge sorgfältig entfernt, hierauf mit Wasser nachgewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nachdem der Äther abgedunstet ist, ergibt die Destillation im Vacuum ein reines farbloses Product (vergl. Löw, Monatshefte für Chemie, 1891, S. 395).

Der parallele Versuch wurde auch mit dem Methyläther des Salicylaldehydes durchgeführt.

Die entsprechende Fraction gieng bei 182 bis 190° über, konnte aber trotz viermaligen Fractionierens nicht sehr rein erhalten werden. Zur Verbrennung wurde die mittlere Fraction vom Siedepunkte 185 bis 186° verwendet.

- I. 0·1721 g Substanz gaben 0·4275 g CO₂ und 0·1324 g H₂O.
- II. 0·1703 g Substanz gaben 0·4239 g CO₂ und 0·1304 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₁₂ H ₁₈ O ₃
C	67·87	67·75	68·55
H	8·55	8·51	8·56
O	—	—	22·89
			100 %

Bei der Methoxylbestimmung nach Herzig-Zeisel lieferte 0·2017 g Substanz 0·1922 g AgJ.

In 100 Theilen gefunden 6·11%, berechnet 7·14%.

Bei beiden Versuchen war nach dem Abdestillieren des Alkohols im wässerigen Rückstande Isobuttersäure nachgewiesen worden.

Die beiden erhaltenen Producte sind einander ganz ähnlich und zeigen gleiches Verhalten. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Äther und den anderen üblichen organischen Solventien, ziemlich schwer löslich in Wasser. Mit Eisenchlorid geben sie keine Färbung.

Zum Constitutionsnachweis wurden

die Diacetate

nach der gewöhnlichen Weise dargestellt. 5 g Substanz wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und frisch geglühtem Natriumacetat zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt, hierauf das Reactionsproduct mit viel Wasser versetzt und, nach Neutralisation der Essigsäure mit Soda, ausgeäthert. Nachdem der Äther von der getrockneten Lösung abdestillirt war, hinterblieb ein fast farbloser Rückstand.

Das Äthylderivat zeigte bei der Destillation im Vacuum (bei 17 *mm* Druck) den Siedepunkt 192 bis 193°, das Methylderivat (18 *mm*) 187°.

Beide Körper sind einander vollkommen ähnlich; sie sind farblose Öle und viel dünnflüssiger als die entsprechenden Glycole. Die Analysen ergaben:

Äthylderivat: 0·1894 g Substanz gaben 0·4566 g CO₂ und 0·1314 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₂₄ O ₅
C.....	65·76	66·23
H.....	7·71	7·75
O.....	—	26·02
		<hr/> 100 %

Methylderivat: 0·1758 g Substanz gaben 0·4201 g CO₂ und 0·1174 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₂₂ O ₅
C.....	65·16	65·30
H.....	7·43	7·48
O.....	—	27·22
		<hr/> 100 %

Damit scheint uns der Beweis erbracht zu sein, dass die Glycole C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{OR(1)} \\ \text{CHOHC(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH (2)} \end{array} \right.$ vorlagen. — Versuche, die Dibenzoate darzustellen, misslangen.

Wie zu erwarten, war es also nur der phenolartige Charakter des Salicylaldehydes gewesen, der die Condensation hinderte. Um aber einen weiteren Beweis zu liefern, dass die Orthostellung einen maßgebenden Einfluss nicht ausübe, wurde noch

die Einwirkung von alkoholischem Kali auf *o*-Nitrobenzaldehyd und Isobutyraldehyd

untersucht. Das Gemisch von 6·2 g Isobutyraldehyd und 20 g *o*-Nitrobenzaldehyd¹ wurde mit Alkohol versetzt, bis aller Nitrobenzaldehyd gelöst war, dann allmählich die berechnete Menge von 6 $\frac{1}{2}$ procentigem alkoholischen Kali eingetragen. Nach 12 Stunden war der Geruch nach Isobutyraldehyd verschwunden, zugleich hatte sich die Flüssigkeit ziemlich stark gebräunt; es wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, hierauf der Alkohol abdestilliert und der Rückstand (*A*) nach Wasserzusatz ausgeäthert. Nachdem vom getrockneten Auszug der Äther wieder abdestilliert war, hinterblieb eine aromatisch riechende, schwarz gefärbte, dickliche Masse, die nach 1 $\frac{1}{2}$ Monaten zum Theile zu derben Krystallen erstarrte. Es wurde nun auf verschiedene Art versucht, diese Krystalle zu reinigen, doch ergab sich die Schwierigkeit, dass die Verunreinigungen in fast allen Lösungsmitteln dieselbe Löslichkeit besaßen wie die Substanz. Schließlich gelang es, mit Hilfe von Toluol ein reineres Product zu erhalten. Der Krystallbrei wurde auf Thonteller aufgestrichen und hier oftmals mit dem Lösungsmittel verrieben. Dann wurde das reinere Product etwa zwanzigmal aus demselben Solvens von heiß auf kalt umkrystallisiert. Schließlich wurden derbe, gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkte 75° erhalten. Da sich die Substanz als lichtempfindlich erwies, wurde unter Lichtabschluss gearbeitet.

Der oben mit *A* bezeichnete wässrige Rückstand wurde nach der Ausätherung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, dann mit Wasserdampf destilliert. Im Destillate wurde Isobuttersäure (durch das Silbersalz) und eine gang geringe Menge von *o*-Nitrobenzoesäure (durch den Schmelzpunkt) nachgewiesen.

Da die Reinigungsversuche der Krystalle mit großen Substanzverlusten verbunden waren, konnten Derivate des erhaltenen Körpers nicht dargestellt werden. Wir mussten uns daher mit der Analyse begnügen.

¹ Bezogen von Kahlbaum.

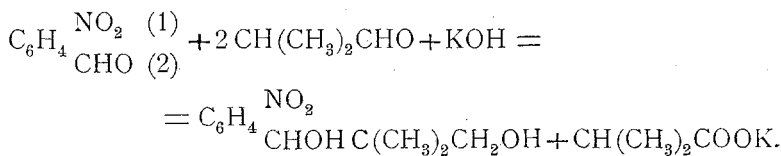
0·1325 g Substanz gaben 0·2841 g CO₂ und 0·0777 g H₂O.

0·2100 g Substanz gaben 0·0134 g N = 11·5 cm³ (456 mm, 16°).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₁ H ₁₅ NO ₄
C.....	58·48	58·67
H.....	6·75	6·67
N.....	6·36	6·22
O.....	—	28·44
		100 %

Diese Zahlen in Verbindung mit dem Nachweise der Isobuttersäure erlauben wohl den Analogieschluss, dass die Reaction, wie erwartet, in folgendem Sinne verlaufen war:



Die Bildung dieses Glycols ist wohl ein weiterer Beweis für die Berechtigung der Vermuthung, dass nur der Phenolcharakter des Salicylaldehydes das Zustandekommen der Reaction verhindert habe.

Die Einwirkung von Kaliumcarbonat auf alkylierten *o*-Oxybenzaldehyd und Isobutyraldehyd.

Die Versuche wurden mit dem Äthylderivat des Salicylaldehydes durchgeführt.

Zum Aldehydgemische (je ein Molecül) wurde ein gleiches Volum starker Pottaschelösung zugefügt; dabei erwärmte sich die Flüssigkeit kaum. Nach drei Tagen Schüttelns zeigte sich eine Contraction der Aldehydschichte, zugleich wurde sie zäher. Nach weiteren 24 Stunden war die Reaction beendet. Wurde gesättigte Pottaschelösung verwendet, so trat die Reaction, allerdings unter schwacher Bräunung bereits nach 18 Stunden ein. Das Reactionsproduct wurde alsdann in Äther aufgenommen, von der Pottascheschichte im Scheidetrichter getrennt und mit

Wasser nachgewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet. Der ätherische Auszug wurde dann ins Vacuum gebracht, bis der Äther abgedunstet war. Bei längerem Stehen erstarrte der Rückstand zum Theile zu pulverigem, weißen Krystallmehl. Durch Waschen mit Eisessig wurde es vom anhaftenden Öle getrennt und zur Analyse aus Aceton umkrystallisiert.

0·1853 g Substanz gaben 0·4902 g CO₂ und 0·1497 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₈ O ₃
C	70·67	70·27
H	8·07	8·11
O	—	21·62
		100 %

Das feste Aldol hat geringes spezifisches Gewicht, ist leicht löslich in Chloroform, weniger in Aceton und Äther, fast unlöslich in Alkohol und den übrigen gangbaren Solventien. Es schmilzt unter Zersetzung bei 190 bis 193°.

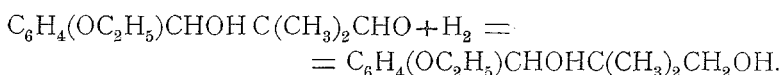
Eine Raoult-Beckmann'sche Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode ergab folgende Daten:

Lösungsmittel: Äthylenbromid. *K* = 6320.

Gewicht des Lösungsmittels	Eingebrachte Substanz in Gramm	Beobachtete Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht
46·92	0·1288	0·07°	250	222
46·92	0·3578	0·20°	240	—

Reduction des Aldols.

Zum Constitutionsnachweis wurde das Aldol reducirt; es stand zu erwarten, dass das Glycol erhalten werde:



Das Aldol wurde in Weingeist gelöst, als Reducionsmittel diente Aluminiumamalgam. Nach beendigter Einwirkung wurde

von der ausgeschiedenen Thonerde abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen, hierauf der Alkohol abdestilliert, der Rückstand nach Wasserzusatz ausgeäthert und vom getrockneten Auszug der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vacuum fractioniert. Es ergab sich, dass ein großer Theil des Aldols nicht angegriffen worden war; eine kleine Partie jedoch destillierte unzersetzt über, sie zeigte den richtigen Siedepunkt des Glycols (bei 14 *mm* Druck 198°). Nach nochmaliger Destillation wurde sie analysiert.

0·1511 g Substanz gaben 0·3872 g CO₂ und 0·1088 g HO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₃ H ₂₀ O ₃
C	69·90	70·08
H	9·00	8·92
O	—	21·00
		100 %

Es lag also das Glycol vor, womit der Constitutionsbeweis für das Aldol geliefert ist.

Es bleibt uns noch die angenehme Pflicht, unserem verehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, für das Wohlwollen und die Liebenswürdigkeit zu danken, mit der er uns unterstützt hat. Ebenso sind wir Herrn Dr. Pomeranz und dem vor kurzen verstorbenen Dr. L. Kohn für viele Rathschläge zu Dank verpflichtet.