

Über ein Aldol aus Isobutyryl- und Formaldehyd

von

Leo Wessely.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1900.)

Im Jahre 1895 hat Just¹ im hiesigen Laboratorium aus Isobutyryl- und Formaldehyd mit alkoholischem Kali das »Pentaglykol« hergestellt, denselben Körper, welchen fast gleichzeitig Apel und Tollens² durch Einwirkung von Ätzkalk auf das Aldehydgemenge erhielten, und es lag nun die Frage offen, ob sich nicht aus den gleichen Aldehyden auch ein Aldol erhalten ließe, das vielleicht auch in der obigen Reaction als Zwischenproduct auftreten mag. Herr Hofrath Lieben forderte mich auf, diese Frage zu untersuchen.

Das Aldol.

Zur Condensation verwendete ich reinen Isobutyraldehyd, der nach Fosseks Methode bereitet war, und eine angeblich 40procentige Formalinlösung, die aber nur etwa 37% CH_2O enthielt, wovon mich die Titration³ überzeuete. Es wurden in Flaschen 50 g Isobutyraldehyd mit 56 g Formalin zusammengebracht — das sind nahezu äquimoleculare Mengen, CH_2O in geringem Überschusse —, dann ungefähr 40 g festes Kaliumcarbonat eingetragen und kräftig geschüttelt. Augenblicklich trat eine starke Reaction ein, welche sich durch eine lebhaft

¹ Monatshefte für Chemie, 1896, S. 76.

² Ann., Bd. 289, Heft I, S. 36.

³ Ich arbeitete nach einer im Augustheft 1898 des »Moniteur Scientifique« enthaltenen Abhandlung »Analyse de l'aldéhyde formique« von C. E. Smith, und zwar nach der »Modificierten Ammoniakmethode«.

Erwärmung (mitunter bis zu 80°), durch Verschwinden des Aldehydgeruches und Auftreten eines dicken, öligen Körpers bemerkbar machte. Trotzdem die Condensation schon nach fünf Minuten ihr Ende erreicht zu haben schien, wurde das Schütteln noch eine Zeit lang fortgesetzt, wobei das Reactionsproduct allmählich erkaltete, bis es schließlich im Verlaufe von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden mit einem Schlage plötzlich erstarrte, was wieder mit einiger Erwärmung verbunden war. Hierauf zog ich mit Äther aus, wusch mit wenig Wasser, um von anhaftender Pottasche zu befreien, und destillierte den Äther ab, worauf der Rückstand alsbald fest wurde. Der so erhaltene, rein weiße, bitter schmeckende Körper, der sich quantitativ bildete, schmolz je nach der Menge der in ihm enthaltenen Verunreinigungen (Äther, Formaldehyd, Wasser) zwischen 72 bis 80° und wurde zu den meisten Versuchen ohne weitere Reinigung verwendet. Zur Gewinnung eines analysenreifen Productes wurde er aus der zehnfachen Menge Wasser von circa 60° umkrystallisiert, die nach Verlauf von 24 Stunden herausgefallenen feinen Nadelchen an der Pumpe abfiltriert und noch mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Auf diese Weise resultierte ein ganz geruchloser Körper, welcher bei 89 bis 90° schmolz.

Bei der Analyse gaben 0.2160 g Substanz 0.4650 g CO_2 und 0.1901 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$
C	58.71	58.82
H	9.78	9.80

Der Körper war also — wenigstens der Analyse nach — das gesuchte Aldol, wozu bemerkt sein mag, dass es das erste mit Formaldehyd gewonnene Aldol ist, das man kennt, und zugleich auch das erste Aldol mit primärer Alkoholgruppe. Im übrigen war dieses Product ebenso wie die anderen Aldole schwerer als Wasser; es löste sich in der 20fachen Menge kalten Wassers auf, etwa in der doppelten Menge Alkohol, war auch in vielen anderen organischen Solventien löslich, doch in

den meisten* nur schwierig. Es gab einen schönen Silberspiegel, wurde von Bromwasser und noch leichter von Permanganat oxydiert, gieng aber mit Natriumbisulfit keine Verbindung ein. Vom Luftsauerstoffe wird der feste Körper oder seine wässerige Lösung selbst bei mehrmonatlichem Stehen nicht angegriffen. Unter einem Drucke von 14 *mm* siedete das überschmolzene Product bei 67 bis 69° und erstarrte wieder in der Vorlage; bei 747 *mm* Druck giengen bei 172 bis 173° etwa zwei Drittel unzersetzt über und wurden rasch fest, während zugleich ein Drittel in die Aldehyde zerfiel.

Die feste Aggregatform des Aldols sprach für eine Vermuthung, die Herr Hofrath Lieben schon lange in Bezug auf alle zähflüssigen oder festen Aldole (Paraldol) hegte, dass nämlich ihr Moleculargewicht größer sein muss, als sich aus der Formel berechnet, durch die man sie gewöhnlich ausdrückt. Um nun diese Frage wenigstens bezüglich des vorliegenden Aldols mit Sicherheit zu entscheiden, wurde das Moleculargewicht auf drei Wegen festgestellt, selbstverständlich an der gereinigten Substanz. Herr Dr. Kohn war so gütig, die neue Methode zur Bestimmung der Dampfdichte¹ auf mein Aldol anzuwenden.

I. 0·0254 *g* wurden im Vacuum im Xyloldampfe vergast und bewirkten eine Druckerhöhung von 20·9 *mm* Hg; $k = 87·6$.

Daraus berechnet sich das Moleculargewicht nach der

$$\text{Formel } m = 1000 \frac{qk}{p} = \frac{25·4 \times 87·6}{20·9} = 106·4.$$

II. 0·0214 *g* gaben, im Vacuum bei 100° verdampft, eine Druckerhöhung von 8·3 *mm* Hg; $k = 79·5$; also $m = 204·9$.

Als der Versuch II noch weiter fortgesetzt wurde, ward die Quecksilbersäule, welche eine Zeit lang ihren constanten Stand behauptet hatte, allmählich noch weiter verschoben, bis die endliche Druckerhöhung nahezu das Doppelte der erst-abgelesenen betrug.

¹ Monatshefte für Chemie, 1899, Juniheft; vergleiche auch: »Die Moleculargröße der Aldole« von Dr. L. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1900, Jännerheft.

Daraus ergab sich klar, dass das Aldol bei nicht sehr hoher Temperatur aus Doppelmolekeln besteht (m theor. = 204), welche bei andauerndem Erhitzen langsam zerfallen; bei höherer Temperatur spaltet es sich sofort in die Einzelmoleküle (m theor. = 102).

Ich selbst ermittelte das Moleculargewicht zunächst durch Feststellung der Gefrierpunktserniedrigung in Eisessiglösung.

Gewicht des Lösungsmittels = 24.42 g. $k = 39$.

	Gewicht der Substanz	Depression ¹	Moleculargewicht	
			Gefunden	Berechnet
I	0.271 g	0.188°	230	204
II	0.564	0.417	216	
III	0.819	0.618	212	

Trotz der stark dissociierenden Kraft des Eisessigs war also das Molekül nicht aufgespalten worden.

Hierauf schritt ich an eine ebullioskopische Bestimmung in reinem Äther.

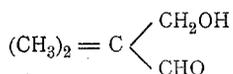
Gewicht des Lösungsmittels = 18.87 g. $k = 21.05$.

	Gewicht der Substanz	Siedepunkt-Erhöhung	Moleculargewicht	
			Gefunden	Berechnet
I	0.300 g	0.17°	197	204
II	0.727	0.42	193	
III	0.988	0.54	204	
IV	1.509	0.78	216	

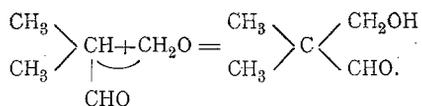
Der Körper war also bei gewöhnlicher oder nicht stark erhöhter Temperatur unbedingt dimolecular, aber alle Producte, in welche ich ihn überführte, lassen sich nur von einem monomolecularen Aldole ableiten; man kann daher wohl die

¹ Mittel aus je drei Versuchen.

Behauptung aussprechen, dass es erst durch die Kraft der chemischen Agentien gespalten werden muss, bevor diese angreifen können. Im folgenden werde ich den exacten Beweis liefern, dass dem monomolecularen Aldole die Formel



zukommen muss; die Condensation erfolgt so, wie dies Lieben und Zeisel im allgemeinen für Aldehyde festgestellt haben, und wie es Tollens speciell für den Formaldehyd nachgewiesen hat:



Über die Formel des dimolecularen Aldols kann ich nur Vermuthungen hegen, für welche mir die experimentellen Beweise fehlen.

Um die Constitution festzustellen, schritt ich zunächst zur

Reduction,

da das erwartete Glykol als wohlcharakterisierter Körper sich leicht identificieren lassen musste. Vorerst versuchte ich es mit Aluminiumamalgam. 8 g rohes Aldol wurden in 160 g Wasser gelöst und 3 g amalgamirtes Aluminiumblech (das Doppelte der berechneten Menge) auf einmal eingetragen, nach zwei Tagen, als alles Blech zerfressen war, von der Thonerde abgesaugt, diese mit Wasser angerührt und abermals abgesaugt. Hernach wurde die wässrige Lösung mit Pottasche gesättigt und mit Äther-Alkohol extrahiert. Von dem nach wiederholten Auszügen verbleibenden dicken, gelblichen Rückstände wurden der anhaftende Äther und Alkohol im Vacuum abdestilliert, wobei sich ein fester weißer Körper abschied, über welchem eine geringe Menge einer gelben, öligen Verunreinigung stand, die bei der Vacuumdestillation gleichzeitig mit dem Krystallisierten übergieng. Daher wurde das feste Destillat in Äther gelöst, worauf bei dem Verdunsten des Lösungsmittels Krystalle

von 2 *cm* Länge herausfielen, die durch Abpressen mit Leichtigkeit von der Verunreinigung befreit werden konnten. Der so erhaltene rein weiße Körper schmolz, nachdem er noch einen Tag über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator gestanden war, bei 127°; bei längerem Verweilen an der Luft wurde der Schmelzpunkt durch Wasseranziehung wieder herabgedrückt. Unter einem Drucke von 738 *mm* gieng der Körper bei 203 bis 204° über. Er hatte einen schwach süßen Geschmack und wenig merklichen Geruch.

Bei der Analyse gaben 0·2522 *g* Substanz 0·5320 *g* CO₂ und 0·2602 *g* H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₁₂ O ₂
C	57·55	57·69
H	11·47	11·54

Alle meine Beobachtungen stehen mit den Angaben Justs über das Glykol (CH₃)₂:C:(CH₂OH)₂ in bestem Einklange; überdies hatte ich auch noch Gelegenheit, mein Reductionsproduct mit einem Glykole zu vergleichen, welches durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyryl- und Formaldehyd zufällig eben von Collegen hergestellt wurde, und muss es darnach unbedingt als denselben Körper bezeichnen.

Es schien mir von Interesse, noch ein anderes Reductionsmittel, nämlich Eisen und Essigsäure, zu versuchen, von welchem Brauchbar beim Isobutyryl-, Thalberg beim Propionaldol behaupten, dass es keine Wirkung gehabt hätte. Es wurden also 8 *g* Aldol in concentrirter wässriger Lösung mit 23 *g* Eisessig versetzt und 11 *g* grobe Eisengusspähne hinzugefügt. (Daraus berechnet sich das Zweieinhalbfache des erforderlichen Wasserstoffs.) Als nach acht Tagen die Wasserstoffentwicklung fast ganz aufgehört hatte, wurde der Inhalt der Flasche — ein grauweißer Brei von Ferroacetat — abgesaugt, dann in einer Schale mit Wasser verrieben und, nachdem er damit längere Zeit in Berührung gestanden war, wieder abgesaugt, schließlich im Filtrate das gelöste Eisen mit Kali

gefällt und abermals an der Pumpe filtriert. Endlich wurde die klare Lösung im Extractionsapparate von Schacherl mit Äther ausgezogen. Es resultierte eine dicke, farblose Flüssigkeit, die nach einigen Stunden in langen Prismen erstarrte, welche nach dem Abpressen auf einer Thonplatte und Stehen über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 127° zeigten. Es war also auch bei dieser Reductionsmethode das Glykol entstanden, freilich in schlechter Ausbeute; denn während ich durch Aluminiumamalgam 5 g erzielt hatte, bekam ich hier kaum 2 g. Immerhin ist es keine allgemeine Regel, dass sich Aldole nach dieser zweiten Methode nicht reducirien lassen.

Eigentlich war durch die Verwandlung des Aldols ins Glykol dessen Bau schon aufgeklärt, da die Formel für das Glykol durch Umwandlung in Dimethylmalonsäure zweifellos festgestellt ist. Ich führte aber auch die

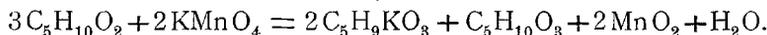
Oxydation

durch, schon deshalb, weil die erwartete Oxysäure ein unbekannter Körper war.

Bei einem ersten Oxydationsversuche, bei welchem ich auf 8 g rohes Aldol in überconcentrierter Lösung genau die auf ein Atom Sauerstoff berechnete Menge Permanganat in gesättigter Lösung bei Winterkälte einwirken ließ, erhielt ich schließlich nach den verschiedenen Operationen, welche eine solche Oxydation erfordert, eine weiße, krystallisierte, saure Masse, welche zwischen 115 bis 132° schmolz und sich durch fractionierte Krystallisation aus Äther wegen des Kriechens der Lösung nicht gut zerlegen ließ. Es war offenbar kein einheitliches Product entstanden, und ich schritt gleich an eine zweite Oxydation, um vielleicht unter geänderten Bedingungen zu einem solchen zu gelangen.

In eine Lösung von 10 g Aldol in 200 cm^3 Wasser wurde auf einmal eine fünfprocentige Lösung von 8 g KMnO_4 (berechnet $10\cdot3$) eingegossen und umgeschüttelt. Es trat sofort unter einiger Erwärmung Entfärbung ein. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hatte, wurde vom Braunstein abgesaugt, dieser ordentlich nachgewaschen und das Filtrat neutralisiert;

es reagierte nämlich sauer, wie es die Umsetzungsgleichung auch erfordert:



Zunächst wurde im Apparate von Schacherl das unveränderte Aldol quantitativ extrahiert, dann mit Schwefelsäure angesäuert und im selben Apparate die Säuren mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren verblieb ein farbloser, stark saurer Rückstand, welcher rasch krystallisierte und einen schwachen Geruch nach Fettsäuren hatte, der schon beim Stehen an der Luft verschwand. Von diesem Producte schmolz der größte Theil von 117 bis 120°, der Rest von 120 bis 135° unter Entwicklung von Gasblasen. Es war also im wesentlichen dasselbe wie bei der ersten Oxydation entstanden; ein solches Säuregemenge war auch Just bei der Oxydation des Pentaglykols vorgelegen, er hatte es mittels der Calciumsalze zu trennen gesucht, aber vergebens.

Da die Ursache des unscharfen Schmelzens vielleicht doch in einem geringen Gehalte an Fettsäuren liegen konnte, versuchte ich eine Destillation mit Wasserdampf. Aber obwohl ich durch eine starke Lösung der Säuren nicht weniger als 8 l Wasser in Dampfform durchtrieb, erreichte die saure Reaction des Destillates kein Ende, zum Schlusse war sie freilich so schwach, dass Lackmus kaum mehr geröthet wurde. Es schien sich also weniger um Fettsäuren als um die Oxyssäure zu handeln. Das Destillat wurde nun mit einem Überschusse von Kali zur Trockne eingedampft, mit Schwefelsäure zersetzt und mit Äther erschöpft; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine dicke gelbliche Flüssigkeit, welche über Nacht zu großen, schön ausgebildeten Krystallen von einheitlichem Aussehen erstarrte. Sie wurden beim Waschen mit etwas Äther auf einer Thonplatte rein weiß und zeigten nach kurzem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum den Schmelzpunkt 123°. (Zwei Grade vorher tritt Trübung ein.) Die Krystalle schienen dem rhombischen Systeme anzugehören; sie stellten schiefe Prismen dar, welche nach der Querfläche spaltbar und auf den Längsflächen gerieft waren. In Äther waren sie schwer löslich. Die Analyse ergab, dass die gesuchte Oxyssäure vorlag.

0·2558 g Substanz gaben 0·4757 g CO₂ und 0·1956 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₃ H ₁₀ O ₃
C	50·72	50·85
H	8·50	8·48

Von den fünf theoretisch denkbaren β-Oxyvaleriansäuren waren bisher zwei noch unbekannt: C₂H₅·CH $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ und (CH₃)₂·C $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$; die letztere ist somit aufgefunden; ich erlaube mir, dafür den Namen »Oxypivalinsäure« vorzuschlagen.

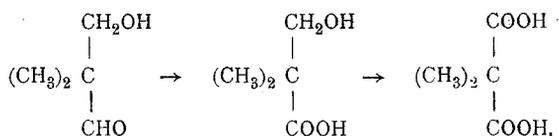
Um zu sehen, ob jene Säure, welche bei der Wasserdampfdestillation nicht übergegangen war, Dimethylmalonsäure sei, oder um wenigstens festzustellen, in welchem Verhältnisse Oxysäure und Dimethylmalonsäure darin vorhanden seien, wurden daraus durch Eintragen von gefälltem kohlensauren Kalk in die kochende Lösung, solange noch Kohlensäure entwich, schließlich unter Anwendung eines geringen Überschusses die Kalksalze hergestellt, ihre filtrierte Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, die körnigen Krystalle dann zwischen Filtrierpapier ausgepresst, abermals in heißem Wasser gelöst, filtriert, eingedampft und nach dem Auskrystallisieren auf einer Thonplatte abgepresst und mit Alkohol gewaschen. Hierauf wurden zwei Ca-Bestimmungen ausgeführt.

- I. 0·3200 g Salz, im Toluölbade zur Gewichtsconstanz getrocknet, hinterließen 0·0835 g CaO.
- II. 0·3448 g, wie oben behandelt, hinterließen 0·0902 g CaO

Aus I berechnen sich 26·10% CaO, aus II 26·19% CaO.

Oxysaures Calcium enthält 20·44, dimethylmalonsaures 32·94% CaO.

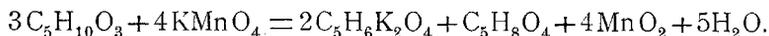
Im Durchschnitt berechnen sich daraus 43·1% Dimethylmalonsäure und 56·9% Oxysäure; da also auch im Rückstande die Oxysäure noch vorherrscht, dürfte bei der Oxydation nur etwa ein Fünftel Dimethylmalonsäure entstanden sein. Die Oxydation, welche so verlaufen konnte:



war zum größten Theile bei der ersten Stufe stehen geblieben.
Ich gieng darauf an eine weitere

Oxydation der Oxysäure zu Dimethylmalonsäure.

Zunächst überzeugte ich mich an einer Probe des bei der ersten Oxydation erhaltenen, nicht weiter untersuchten Säuregemenges vom Schmelzpunkte 115 bis 132°, dass es beim einfachen Waschen mit Äther auf einer Thonplatte, wobei die leicht lösliche Dimethylmalonsäure sich hineinzieht, reine Oxysäure mit dem richtigen Schmelzpunkte hinterließ — ein Trennungsvorfahren, dessen ich mich freilich erst bedienen konnte, als ich die Schwerlöslichkeit der reinen Oxysäure in Äther beobachtet hatte. Es wurde nun alles, was mir an reiner Oxysäure und Säuregemenge nach den verschiedenen Versuchen geblieben war — im ganzen 2·4 g — mit einer vierprocentigen Lösung von KMnO_4 (4·5 g) weiter oxydiert. Da bei Zimmerwärme keine Reaction eintrat, erwärmte ich langsam bis auf 50 bis 60°, bei welcher Temperatur das Permanganat rasch einwirkte. Die Flüssigkeit reagierte hinterher sauer, entsprechend der Gleichung:



Es wurde nun vom Braunstein abgesaugt, dieser ausgekocht und wieder abgesaugt, hierauf die Säuren mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und im Apparate von Schacherl mit Äther ausgezogen. Dieser ließ eine hübsch krystallisierende, weiße Säure (gegen 2 g) zurück, welche zur Entfernung von anhaftenden Fettsäuren 24 Stunden in ein gutes Vacuum über festes Ätzkali gestellt wurde. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes im offenen oder zugeschmolzenen Röhrchen zeigte die Säure folgendes Verhalten: sie begann bei 172° zu schmelzen und sich gleichzeitig zu zersetzen, bei 181° war alles verflüssigt, beim Abkühlen erstarrte ein kleiner Theil, welcher

entweder wirklich hinaufsublimiert oder von der bei der Zersetzung gebildeten Kohlensäure hinaufgerissen war; das Röhrchen zeigte nach der Bestimmung deutlich den Geruch der Isobuttersäure. Das Product war also wohl Dimethylmalonsäure. Beilstein gibt in seinem Handbuche — wohl aus Versehen — den Schmelzpunkt 117° an; der richtige Schmelzpunkt¹ ist aber 185° .

Die Säure lieferte bei der Verbrennung Resultate, aus denen zu ersehen war, dass noch eine kohlenstoffreiche Verunreinigung anhaftete.

I. 0·2866 g Substanz gaben 0·4818 g CO_2 und 0·1586 g H_2O .

II. 0·3028 g Substanz gaben 0·5097 g CO_2 und 0·1689 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$
C	45·85	45·91	45·45
H	6·15	6·20	6·06

Um die Verunreinigung wegzubringen, wusch ich die Säure, ungeachtet der Verluste, auf einer Thonplatte mit Äther, wodurch sie ein glänzendes Aussehen erhielt. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt lag jetzt scharf bei 183° ; jetzt fiel auch die Analyse besser aus.

¹ 1. Märkownikoff, der sie zuerst aus α -Cyanisobuttersäure darstellte (Ann., 182, 336), gibt an: sie sublimiert bei 120° und fängt bei 170° an zu schmelzen und sich zu zersetzen.

2. Conrad und Guthzeit erhielten sie aus Dimethylbarbitursäure durch Kali (Ber., 14, 1644); nach ihnen sublimiert sie bei 120° und schmilzt bei 185° unter Zersetzung.

3. Thorne bereitete sie auf ihre Veranlassung aus Methylmalonsäure-ester, Natriumäthylat und Jodmethyl (Soc., 39, 543); er fand den Schmelz- und Zersetzungspunkt zu 186° .

4. Anschütz und Gillet erhielten sie bei der Oxydation von Mesiton-säure (Ann., 247, 103) und fanden den Schmelzpunkt bei 185° .

5. Beilstein gibt aber in dem Handbuche an: schmilzt bei 117° , sublimiert bei 120° , zersetzt sich bei 185 bis 186° . — Der Autor des Schmelzpunktes 117° konnte nicht ermittelt werden; es liegt vielleicht eine Verwechslung vor.

0·3007 g gaben 0·5030 g CO₂ und 0·1662 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	45·62	45·45
H	6·14	6·06

Bei nochmaligem Waschen mit Äther stieg der Schmelzpunkt auf 184°; es mag also die Angabe, dass Dimethylmalonsäure bei 185 bis 186° schmilzt und sich gleichzeitig zersetzt, die allein richtige sein.

Acetylierung des Aldols.

Durch Einwirkung von Chloracetyl erhielt ich hochsiedende chlorhaltige Producte; darum versuchte ich eine Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure, eine Methode, die jüngst wieder von Skraup¹ warm empfohlen wurde. Nach mehreren Vorversuchen verfuhr ich so: 15 g Aldol wurden mit 60 g frisch destilliertem Anhydrid (dem Vierfachen der theoretischen Menge) übergossen; dabei trat zunächst keine Reaction ein. Auf Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure gieng unter freiwilliger Erwärmung (von 18 auf 49°) in kaum einer Minute alles in Lösung. Da bei der Reaction Essigsäure entsteht, welche ihrerseits auch Aldol löst, wurde vorsichtshalber noch eine halbe Stunde im Kölbchen mit Steigrohr erwärmt, bis das Anhydrid ins Sieden gerieth und Verfärbung eintrat. Hierauf wurde die Flüssigkeit in wenig Wasser gegossen und so lange unter Umschütteln eine 60procentige Pottaschelösung hinzugefügt, bis die Flüssigkeit nicht nur alkalisch reagierte, sondern auch wirklich einen Überschuss von K₂CO₃ enthielt. Das obenauf schwimmende Öl wurde dann mit Äther aufgenommen, die Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractioniert. Bei der ersten Destillation gieng unter einem Drucke von 14 mm nach einem geringen, sauer reagierenden Vorlaufe der Hauptantheil (20 g) bei 141 bis 143° über, und es blieb nur wenig

¹ Monatshefte für Chemie, 1898, S. 458.

Hochsiedendes zurück; bei der Rectification destillierte unter einem Drucke von 12 *mm* fast alles bei 136 bis 137°. Der Körper war farblos, von schwach esterartigem Geruche und bitterem, kratzenden Geschmacke. Er sank in Wasser zu Boden und wurde durch Kochen damit nur sehr unvollständig zerlegt; mit Wasserdampf war er leicht flüchtig; von Kalilauge wurde er leicht gelöst, von Pottasche kaum angegriffen. Auffallend war der hohe Siedepunkt, nach welchem der neue Körper kaum das einfach acetylierte Aldol sein konnte; es konnte sich ja auch leicht an die CHO-Gruppe Essigsäureanhydrid anlagern, wie dies bei Aldehyden beobachtet worden ist.

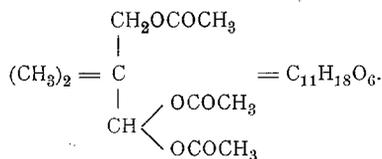
Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

- I. 0·2575 g Substanz gaben 0·5070 g CO₂ und 0·1696 g H₂O.
 II. 0·2591 g Substanz gaben 0·5082 g CO₂ und 0·1668 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für		
	I	II	C ₁₁ H ₁₈ O ₆	C ₉ H ₁₆ O ₅	C ₇ H ₁₂ O ₃
C	53·69	53·49	53·66	52·94	58·33
H	7·32	7·16	7·32	7·85	8·33

Dies stimmt also auf ein Product, welches aus dem Aldol sowohl durch Acetylierung der OH- als auch durch Anlagerung von Anhydrid an die CHO-Gruppe hervorgegangen war, auf einen Körper von der Formel



(Der Körper C₉H₁₆O₅ wäre durch bloße Anlagerung von Anhydrid ans Aldol entstanden, der Körper C₇H₁₂O₃ durch einfache Acetylierung.)

Zu großem Danke bin ich Herrn Dr. Kohn verpflichtet, welcher durch Ermittlung der Dampfdichte dieses Resultat bekräftigte:

0·0164 g gaben in Xylol bei einem Anfangsdrucke von 9 mm Hg eine Druckerhöhung von 63 mm Paraffinöl; $K = 970$. Daraus gefunden $m = 252·5$; berechnet $m = 246$.

Zur weiteren Bestätigung versuchte ich eine quantitative Acetylbestimmung nach Wenzel,¹ aber seine Methode versagte in diesem Falle; denn der Körper bildete, wenn er beim Erhitzen mit Schwefelsäure die Acetylgruppen abspaltete, nicht das Aldol zurück, sondern lieferte — wenigstens theilweise — die Aldehyde, welche ihrerseits irgendwie mit dem vorgelegten Kali in Reaction traten und dieses verbrauchten. Ob ich nun mit der von ihm angegebenen Schwefelsäure 2 : 1 arbeitete oder mit der Säure 1 : 2, ob ich nun rasch oder vorsichtig verseifte, ich fand immer um einige Procente zu viel. Am besten war noch folgende Bestimmung:

0·2155 g gaben ein Destillat, welches 27·6 cm³ $\frac{1}{10}$ -normal KOH verbrauchte; schweflige Säure war nicht entstanden.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für das Triacetin
Acetyl. . . .	55·07	52·44

Ich versuchte nun eine andere Methode, welche sich darauf stützte, dass der Körper schon beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Lauge vollständig gelöst wird; beim weiteren Erhitzen tritt schon der Geruch der Aldehyde auf. Es wurde darnach die Substanz in einem Kölbchen gewogen, etwa mit dem doppelten der nöthigen Menge $\frac{1}{10}$ -normal KOH ein bis zwei Minuten schwach erwärmt und dann, wenn sich auch beim Abkühlen keine Öltröpfchen mehr zeigten, zurücktitriert.

I. 0·2002 g Substanz verbrauchten 25·2 cm³ KOH.

II. 0·2196 g Substanz verbrauchten 27·2 cm³ KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für das Triacetin
	I	II	
Acetyl. . . .	54·12	53·26	52·44

¹ Monatshefte für Chemie, 1897, S. 658.

Hält man diese Acetylbestimmungen mit der Elementaranalyse und der Dampfdichte zusammen, so ist wohl ein Zweifel an der Existenz dreier Acetylgruppen in diesem Körper ausgeschlossen.

Darstellung des Oxims.

10 g umkrystallisiertes Aldol wurden in der 25fachen Menge Wasser gelöst, mit 8 g Hydroxylaminchlorhydrat, in 27 cm³ Wasser gelöst, versetzt und dann unter Umschütteln eine Lösung von 7 g entwässerter Soda in 35 cm³ Wasser nach und nach eingegossen. (Berechnet sind 6·8 g NH₂OH·HCl und 5·2 g Na₂CO₃.) Das Reaktionsgemisch, welches weder einen besonderen Geruch noch eine Färbung zeigte, wurde über Nacht sich selbst überlassen und dann am Rückflusskühler bis zum beginnenden Sieden erhitzt, hierauf ein Theil des Wassers abgedunstet und die eingeeengte Lösung im Extractionsapparate ausgezogen. Hernach wurde die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert, wobei eine farblose, dicke, wenig bewegliche Flüssigkeit zurückblieb. Als die letzten Reste von Äther und Wasser im Vacuum entfernt wurden, schieden sich darin beim Umrühren unter merklicher Erwärmung Krystalle aus. Sammt der Mutterlauge im Vacuum destilliert, gieng das Reactionsproduct — nach einem unbedeutenden Vorlauf — unter 18 mm Druck bei 129° über. Durch Eiskühlung erstarrte es nun vollständig zu einer großstrahligen festen Krystallmasse. Dieses Oxim war vollständig geruchlos und schmeckte bitter mit schwach süßem Nachgeschmack. Die Ausbeute war fast die theoretische. Mit den Krystallen ließ sich übrigens sehr schlecht umgehen, weil sie schon durch Druck oder durch Berührung mit der Hand oder beim bloßen Stehen an der Luft zerflossen, woran einerseits der niedrige Schmelzpunkt — 29·5° — schuld war, anderseits aber auch, wie es scheint, Wasseranziehung. Die Analyse der nach dem ersten Wägen nochmals über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten und abermals gewogenen festen Substanz ergab Folgendes:

0·2597 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit PbCrO₄
und PbO₂ 0·4874 g CO₂ und 0·2204 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$
C	51·18	51·29
H	9·43	9·40

Um das Moleculargewicht festzustellen, führte Herr Dr. Kohn freundlichst mehrere Dampfdichtebestimmungen aus. Zwei Versuche in Xylol ergaben Werte, die wohl untereinander stimmten, aber in der Mitte zwischen dem einfachen und doppelten Moleculargewichte lagen, hingegen führten Versuche in Anilin und Toluol zum Ziele.

- I. 0·0405 g Substanz gaben in Anilin eine Druckerhöhung von 34 mm Hg; $K = 97·33$. Daraus gefunden $m = 115·9$; berechnet für das einfache Molecul 117.
- II. 0·0092 g gaben in Toluol eine Druckerhöhung von 36 mm Paraffinöl; $K = 910$. Somit $m = 232·5$; das Doppelmolecul verlangt 234.

Das Molecul des Oxims verhält sich also wie das des Aldols; indes wäre es falsch, den Schluss zu ziehen, dass es schon als Derivat des dimolecularen Aldols ebenfalls dimolecular sein müsse, weil auch von anderen Oximen feststeht, dass sie das doppelte Moleculargewicht besitzen.

Schließlich möchte ich mir noch erlauben, als

Beitrag zur Erklärung der Glykolbildung

aus zwei Moleculen Isobutyraldehyd und einem Molecul eines zweiten Aldehydes durch alkoholisches Kali einige Versuche anzuführen, welche die von Herrn Hofrath Lieben über diesen Punkt aufgestellte Theorie stützen sollten. In meinem Falle war es mir darum zu thun, Isobutyryl- und Formaldehyd durch Einwirkung von KOH zunächst zum Aldol zu condensieren und dann fertiges Aldol durch Isobutyraldehyd und KOH zum Glykol zu reducirieren.

I. In ein Gemenge von 10 g Isobutyraldehyd und 11·3 g Formalin ließ ich bei -15° eine Lösung von 1 g KOH in 15 g Alkohol langsam eintropfen. Dabei trat einige Erwärmung ein,

doch war die Reaction sicher nicht vollständig, denn der Geruch nach den Aldehyden war noch sehr merklich. Als das Gemenge aus der Kältemischung herausgenommen wurde, schritt die Erwärmung langsam bis auf einige Grade über Zimmertemperatur vor. Nach zweistündigem Stehen (bei circa $+15^{\circ}$) wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und ausgeäthert. Der dickliche Rückstand, der bald erstarrte, wurde im Vacuum fractioniert und so ein Körper vom Siedepunkte 70 bis 72° (15 mm) abgetrennt. Dieser wurde nach dem Erstarren aus Wasser krystallisiert und der Schmelzpunkt in der Art bestimmt, dass gleichzeitig ein Controlröhrchen mit reinem Aldol (mit K_2CO_3 bereitet) am selben Thermometer befestigt war. Beide Substanzen schmolzen gleichzeitig. Dieser Körper war also — auch nach allen seinen anderen Eigenschaften — Pentaldol, und hatte sich sogar in befriedigender Ausbeute gewinnen lassen.

Der Rückstand bei der Vacuumdestillation wurde längere Zeit unter gewöhnlichem Drucke erhitzt, wobei sich noch viel Aldehyddampf entwickelte, ein Zeichen, dass auch darin noch Aldol vorhanden war. Hierauf wurde er unter gewöhnlichem Drucke fractioniert. Ein kleiner Theil, welcher um 220° übergieng, schied nach tagelangem Stehen in strenger Kälte einige Kryställchen aus, welche auf einer Thonplatte abgesaugt wurden. Sie zeigten sich leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser und konnten schon aus diesem Grunde weder Pentaglykol noch Aldol sein. Da sie, wenn auch unscharf, bei 52° schmolzen, mussten sie als Octoglykol betrachtet werden; auch der Geruch und der Geschmack stimmten darauf. Von diesem Körper ließen sich übrigens kaum 0.2 g isolieren, das Hauptproduct der Reaction war Pentaldol.

II. 5 g reines Aldol wurden in 10 g Alkohol gelöst, genau 3.53 g Isobutyraldehyd hinzugefügt und allmählich bei Zimmertemperatur eine 13procentige alkoholische KOH-Lösung (3.2 g KOH) zugesetzt. Dabei trat sehr geringe Erwärmung ein. Die Flüssigkeit blieb 50 Stunden sich selbst überlassen, hierauf wurde Kohlensäure eingeleitet, der Alkohol verjagt und die Neutralproducte ausgeäthert. Es resultierte ein Körper, welcher in einem Vacuum von 16 mm bei 110° übergieng; dabei war kein Vorlauf und kein Rückstand zu bemerken. Die Substanz

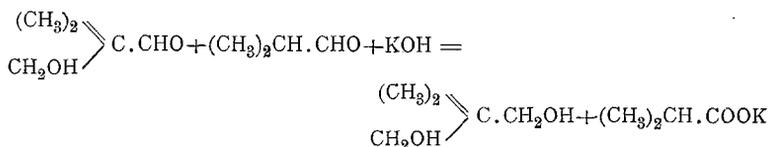
wurde noch mit etwas Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet; sie siedete unter 749 *mm* Druck bei 205 bis 206° und schmolz bei 127°, war somit Pentaglykol. Die Ausbeute betrug 3·6 g. Weniger zum Zwecke einer weiteren Identifizierung, als um zu sehen, ob auch das Glykol dimolecular sei, bestimmte ich die Dampfdichte mit Unterstützung von Herrn Dr. Kohn. Allerdings musste, um das Glykol eventuell in dimolecularem Zustande fassen zu können, unter ungünstigen Bedingungen (bei niedriger Temperatur und mit geringer Menge) gearbeitet werden. Wir ermittelten Folgendes:

Anfangsdruck 4 *mm* Hg. Heizflüssigkeit Toluol. Ange wandte Substanz 0·0070 g. Druckerhöhung 58 *mm* Paraffinöl. $K = 900$. Daraus berechnet sich das Moleculargewicht zu 108·6, das einfache Molecül fordert 104. Ein Doppelmolecül war also nicht nachzuweisen.¹

Die von Glykol befreite Lösung wurde mit H_2SO_4 angesäuert und wieder im Schacherl-Apparate mit Äther extrahiert. Bei der Destillation im Vacuum gieng eine Säure über, die dann unter 753 *mm* Druck bei 152·5° siedete und auch nach dem Löslichkeitsverhältnisse in Wasser Isobuttersäure war. (Ausbeute 2 g.) Ein geringer gelblicher Rückstand (0·6 g), welcher bei der Vacuumdestillation absichtlich nicht übergetrieben wurde, ward abgepresst und aus siedendem Äther krystallisiert. So erhielt ich schöne Krystalle, in welchen ich die Oxsäure wieder erkannte. Der Schmelzpunkt betrug 123°. Übrigens verschaffte ich mir auch noch einen analytischen Beweis:

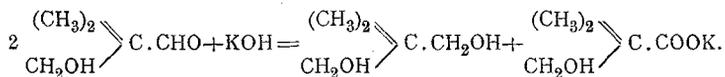
0·1143 g verbrauchten, mit $\frac{1}{10}$ -normal KOH titriert (unter Anwendung von Phenolphthalein), 9·7 *cm*³ KOH; berechnet sind 9·68 *cm*³.

Es muss sich somit neben der Hauptreaction



¹ Übrigens haben Apel und Tollens seinerzeit eine kryoskopische Bestimmung in Wasser vorgenommen und auch den einfachen Wert erhalten.

noch folgende interessante Nebenreaction abgespielt haben:



Ich werde, um dies näher zu prüfen, Aldol allein mit Kali zusammenbringen, um so vielleicht diese Reaction (ein Analogon der Reaction von Canizzaro) zu einer quantitativen zu gestalten; auch möchte ich, wenn sich so die Oxysäure in guter Ausbeute gewinnen lässt, sie noch zum Gegenstand eines eingehenderen Studiums machen.

III. Es ist nicht einzusehen, warum in der Reaction II die Reduction gerade durch Isobutyraldehyd erfolgen soll, sie sollte mit Formaldehyd oder Benzaldehyd z. B. ebenso gut gehen, ja vielleicht noch besser. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung.

5 g rohes Aldol wurden mit einem kleinen Überschusse an Formalin und Kali in concentrirt-wässrig-alkoholischer Lösung zusammengebracht; es trat dabei Erwärmung von 11 auf 19° ein. Nach fünf Tagen wurde mit H₂SO₄ neutralisiert und dann ähnlich wie bei dem Versuche II verfahren; nur wurde die Säure hier begreiflicherweise unter gewöhnlichem Drucke destilliert. Es resultierte ein neutrales Product, welches nach dem Verjagen des Äthers und Wassers im Vacuum (11 mm) bei 98° sublimierte (Ausbeute 4 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol wurde der Schmelzpunkt zu 127° gefunden; auch der Siedepunkt unter gewöhnlichem Drucke stimmte aufs Glykol. Die extrahierte Säure erwies sich nach ihrem Siedepunkte 106·5 bis 107° als Ameisensäurehydrat.

Ich behalte mir vor, die Methode der Reduction mit Formalin und Kali auch auf andere Aldole und gewisse Aldehyde, deren Reduction bis jetzt misslang oder schwer gelang, auszudehnen; ferner habe ich noch synthetische Versuche mit dem neuen Aldole im Auge. Darüber soll noch in diesen Heften berichtet werden, wenn sie ein positives Resultat ergeben.

Am Schlusse dieser Abhandlung drängt es mich, Herrn Hofrath Lieben für das lebhafteste Interesse, welches er der Arbeit entgegenbrachte, und die mannigfachen Rathschläge, mit denen er mich unterstützte, aufs wärmste und herzlichste zu danken.