

Über die Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd

von

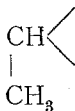
F. X. Schmalzhofer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1900.)

Condensation von Acetaldehyd und Propionaldehyd.

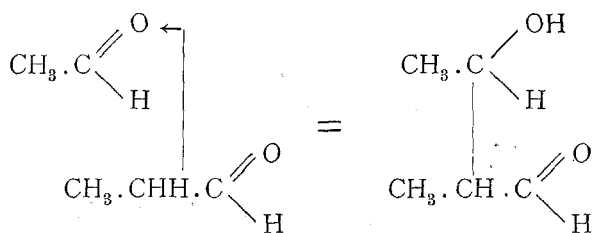
Im Jahre 1886 veröffentlichten Lieben und Zeisel¹ eine Abhandlung über ein Condensationsproduct aus Acetaldehyd mit Propionaldehyd unter Einwirkung von Natriumacetat. Die Verfasser stellen fest, dass auf diesem Wege ein ungesättigter Aldehyd »Tiglinaldehyd« entsteht, und zwar in der Weise, dass der Wasserstoff, der mit CO unmittelbar verbundenen CH₂-Gruppe des Propionaldehydes mit dem Sauerstoffe des Acetaldehydes sich als Wasser abspaltet und durch die Gruppe



»Äthyliden« ersetzt wird.

Über Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben war mir die Aufgabe gestellt, eine Aldolcondensation zu versuchen, die voraussetzlich so verlaufen würde, dass die doppelte Sauerstoffbindung in der Aldehydgruppe des Acetaldehydes aufgehoben wird, somit eine Anlagerung von Elementen des anderen Aldehydes ermöglicht wird.

¹ Monatshefte für Chemie, 1886.



War die Condensation in dieser Weise vor sich gegangen, dann musste das Aldol durch Abgabe eines Moleküles Wasser Tiglinaldehyd geben und wäre dessen Bildung als Beweis für den Verlauf der Reaction aufzufassen.

Den gesuchten Körper, das »gemischte Aldol«, erhielt Ernst Charon¹ auch durch Condensation der beiden genannten Aldehyde unter Einwirkung von Natriumacetat, gibt jedoch von demselben nur an, dass er sich dem Wasserdampfe gegenüber als nicht beständig erwies und Tiglinaldehyd gegeben habe, ohne nähere Eigenschaften des Körpers zu besprechen.

Das Aldol.

Der erste Condensationsversuch wurde mit einer 20procentigen Lösung von Kaliumcarbonat gemacht, welche zu dem molecularen Aldehydgemenge gegeben wurde. In sehr kurzer Zeit trat heftige Erwärmung ein und im Verlaufe einiger Stunden war eine deutliche Volumscontraction zu bemerken. Es war eine dickflüssige, ölige Schichte entstanden, die gelbe Färbung angenommen hatte. Dieselbe wurde von der wässerigen Schichte mit Äther getrennt, mit Wasser gewaschen, hierauf mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde die Substanz im Vacuum bei 20 *mm* destilliert. Etwa der vierte Theil der ganzen Menge gieng bei 90 bis 95° über, während der übrige Theil einen Siedepunkt von über 115° hatte und sehr zähflüssig geworden war. Die erste Fraction wurde der Elementaranalyse unterzogen und ergab das Resultat:

0·1995 g Substanz gaben 0·4270 g Kohlensäure und 0·1750 g Wasser.

¹ Ann. d. chimie et physique, 1899, December.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_5H_{10}O_2$
C.....	58·39	58·82
H.....	9·72	9·80

Aus der überwiegenden Menge an hochsiedenden Substanzen auf eine zu heftige Einwirkung des Condensationsmittels schließend, machte ich einen weiteren Versuch mit einer concentrirten Lösung von Kaliumbicarbonat.

Die molecularen Mengen der Aldehyde wurden mit Kaliumbicarbonatlösung zusammengebracht und in einem zugeschmolzenen Gefäße — um die Verluste an Ausbeute durch Entweichen von Acetaldehyd möglichst zu verringern — durch sechs Tage hindurch geschüttelt. Die ölige Schicht war alsdann sehr dickflüssig geworden und wurde mit Äther extrahiert. Nach sorgfältiger Trocknung der ätherischen Lösung wurde der Äther abgedunstet und die Substanz im Vacuum destilliert. Nach einem ganz geringen Vorlauf, der Propionaldehyd enthielt, gieng der größte Theil, 80⁰/₀, als wasserhelle, dickölige Flüssigkeit bei 92° und 20mm Druck constant über. Eine ganz geringe Menge zeigte einen Siedepunkt von 100 bis 105° C. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0·2415 g Substanz gaben 0·5185 g Kohlensäure und 0·2085 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O_2$
C.....	58·55	58·82
H.....	9·60	9·80

Die Ausbeute von ganz reinem Aldol war nach mehrfacher Destillation bei diesem Versuche etwa 57 bis 60⁰/₀ der theoretischen Menge.

Da sich bei der Condensation auch die einfachen Aldole der Componenten gebildet haben dürften, findet die Abweichung von der theoretischen Ausbeute einen Erklärungsgrund.

Die bei 92° siedende Substanz zeigt mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung den für die CHO-Gruppe charakteristischen Silberspiegel.

Seinen äußeren Eigenschaften nach ist dieses gemischte Aldol ganz ähnlich mit früher bekannten und liegt auch sein Siedepunkt zwischen denen seiner Componenten Acetaldol 75° bis 80° , Propionaldol 94° .¹

Das Aldol ist in der 30fachen Menge Wasser, in Alkohol und Äther leicht löslich. Die Ausführung einer Moleculargewichtsbestimmung des Aldoles übernahm in liebenswürdigster Weise Herr Dr. Leopold Kohn.² Er führte dieselbe nach der von ihm veröffentlichten neuen Methode durch und enthielt folgende Resultate:

a) Frisch im Vacuum destilliert³ und sofort verwendet (dünnflüssig);

Heizdampf Wasser; $t = 100^\circ$, Constante 875 *mm* Paraffinöl:

0·0103 g Substanz, 88 *mm* Paraffinöl, $m = 102$.

Heizdampf Xylol; $t = 140^\circ$, Constante 88 *mm* Hg:

0·0312 g Substanz, 27 *mm* Hg, $m = 102$.

b) Zähflüssig gewordenes Aldol;

Heizdampf Wasser; $t = 100^\circ$, Constante 875 *mm* Paraffinöl:

0·0188 g Substanz, 80 *mm* Paraffinöl, $m = 208$.

Heizdampf Toluol; $t = 110^\circ$, Constante 81·7 *mm* Hg:

I. Bei kurzem Erhitzen:

0·0320 g Substanz, 12·7 *mm* Hg, $m = 206\cdot5$;

¹ Monatshefte für Chemie, 1898.

² Monatshefte für Chemie, 1899.

³ Monatshefte für Chemie, 1899, Moleculargröße der Aldole.

II. nach viertelstündiger Dauer:

0·0320 g Substanz, 25 mm Hg, $m = 105$.

Heizdampf Xylol; $t = 140^\circ$, Constante 88 mm Hg:

0·0293 g Substanz, 25 mm Hg, $m = 103$.

Vergleicht man diese Resultate mit dem der empirischen Aldolformel zukommenden Moleculargewichte 102, so ergibt sich, dass dieser Körper, wie andere Aldole, in zwei Formen auftritt, in dünnflüssiger Form monomolecular, in zähflüssiger Form dimolecular. Wie eingangs erwähnt, war es behufs Aufklärung des Condensationsvorganges nunmehr die nächste Aufgabe, zu sehen, ob dieses Aldol durch Wasserabspaltung Tiglinaldehyd liefert. Das Aldol wurde durch mehrere Stunden in Kohlensäureatmosphäre am Rückflusskühler heftig erhitzt. Schon nach einigen Stunden war deutliche Wasserabspaltung bemerkbar. Bei der hierauf vorgenommenen fractionierten Destillation war nur ein ganz geringer Vorlauf, der größte Theil der Flüssigkeit destillierte bei 116 bis 117° C.

Eine Spaltung in die beiden Componenten, Acetaldehyd und Propionaldehyd, fand beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke nicht statt.

Diese Fraction, 116 bis 117°, wurde durch wasserfreies Natriumsulfat getrocknet und nochmals destilliert. Die durchgeführten Analysen zeigen zwar untereinander ziemliche Übereinstimmung, weichen jedoch vom theoretischen Wert um etwa 1 bis 2% im Kohlenstoffe ab.

0·2065 g Substanz gaben 0·5260 g Kohlensäure und 0·1790 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_8O
C	69·48	71·43
H	9·58	9·52

Nunmehr wurde die Substanz durch 48 Stunden über Natriumsulfat getrocknet, nochmals destilliert und sogleich der Analyse unterworfen.

0·2186 g Substanz gaben 0·5680 g Kohlensäure und 0·1820 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_8O
C.....	70·8	71·43
H.....	9·23	9·52

Einen fernerer Anhaltspunkt zur Identificierung dieses Körpers bietet die quantitative Bromaddition; 1·5345 g Substanz nehmen bis zur dauernden Gelbfärbung 2·7324 g Brom auf. Für Tiglinaldehyd würde sich 2·9204 g Br berechnen.

Schließlich wurde der präsumptive Tiglinaldehyd noch der Oxydation unterworfen.¹ Zunächst verwendete ich das Verfahren, das Lieben und Zeisel gelegentlich der Oxydation des Methyl-Äthyl-Akroleins in Anwendung brachten. Die Substanz wurde in einer in spitzem Winkel gebogenen Glasröhre, die eine eingeschmolzene Capillare enthielt, durch mehrere Wochen einem langsamen Sauerstoffstrome ausgesetzt. Nachdem die Flüssigkeit saure Reaction gezeigt, wurde sie in heißem Wasser gelöst, wobei einige Tropfen von unverändertem Aldehyd bemerkbar waren. Die wässerige Lösung wurde mit Thierkohle gereinigt und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdunsten des Äthers blieben einige Krystalle zurück, die einen Schmelzpunkt von 64° C. hatten, während der für Tiglinsäure mit 64·5° angegeben ist.

Bessere Ausbeute lieferte ein zweiter Oxydationsversuch mit Chromatmischung. 5 g Tiglinaldehyd wurden in einer gut schließenden Stöpselflasche zusammengebracht mit 6 g $K_2Cr_2O_7$, 8 g H_2SO_4 , 250 g H_2O und durch vier Wochen stehen gelassen. Als die Flüssigkeit eine gleichmäßig grüne Farbe angenommen hatte, wurde die entstandene Säure mit Äther ausgezogen und hierauf der Äther langsam abdunsten gelassen. Zurück blieb eine beträchtliche Menge von kleinen, prismatisch-täfeligen Krystallen, die denselben Schmelzpunkt, wie die oben angeführten, zeigten. Eine Elementaranalyse ergab die Zahlen:

¹ Monatshefte für Chemie, 1883.

0·2137 g Substanz gaben 0·4681 g Kohlensäure und 0·1523 g Wasser.

In 100 Theilen:

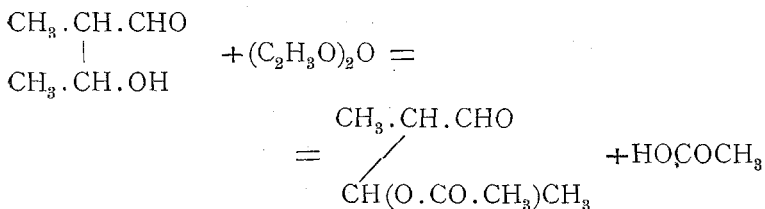
	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_4$
C	59·74	60·00
H	7·92	8·00

Nach alledem ist wohl kein Zweifel, dass die durch Oxydation erhaltene Säure Tiglinsäure und das Ausgangsproduct Tiglinaldehyd war.

Acetylderivat vom Aldol.

10 g Aldol wurden mit der vierfachen Menge von reinem Essigsäureanhydrid¹ zusammengebracht, hierauf ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. In kurzer Zeit war alles Aldol in Lösung gegangen und nun wurde der Kolben durch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade auf 40 bis 60° erhitzt. Hierauf wurde der ganze Gefäßinhalt im Vacuum destillirt, der Vorlauf enthielt unverbrauchtes Essigsäureanhydrid, der Haupttheil, etwa 8 g, gieng zwischen 105° und 110° über, zeigte etwas dicke Consistenz und hatte einen angenehmen esterartigen Geruch.

Um festzustellen, ob die Reaction im Sinne der Gleichung



erfolgt war, machte ich eine Acetylbestimmung nach Wenzel.² 0·2560 g Acetat wurde verwendet; im Auffangkolben befanden sich 60 *cm*³ zehntelnorm. KOH; verbraucht wurden: 23·4 *cm*³, somit ein Acetylgehalt in 100 Theilen 39·29, theoretisch auf $C_7H_{12}O_3$ gerechnet: 40·7%.

¹ Monatshefte für Chemie, 1898, S. 458, Zd. H. Skrapu.

² Monatshefte für Chemie, 1897, S. 658.

Ferner wurde von diesem Acetyl-derivate eine Moleculargewichtsbestimmung nach V. Meyer gemacht. 0·1400 g Substanz. Das abgelesene Luftvolum betrug $32\cdot6\text{ cm}^3$, bei einer Temperatur von 16° C . und 740 Barometerstand ergibt sich die Tension mit $12\cdot298$ gerechnet, ein Moleculargewicht $126\cdot007$, das auf $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ gerechnete wäre 144. Zwar nicht sehr genau, bietet dieser Wert doch genügenden Grund zur Annahme, dass ich es in diesem Falle mit einer monomolecularen Modification zu thun hatte.

Reduction.

Zu diesem Zwecke wandte ich Aluminiumamalgam an, das in die wässerig-alkoholische Lösung des Aldoles eingetragen wurde. Nachdem das Aluminium verbraucht war, wurde die Lösung durch Absaugen von der Thonerde getrennt und das Wasser bei einem verminderten Drucke abdestilliert. Der Kolbenrückstand wurde nun im Vacuum destilliert und zeigte bei 20 mm Druck einen Siedepunkt von 112 bis 115° . Bei der hierauf vorgenommenen Destillation unter gewöhnlichem Drucke gieng die Substanz bei 200° unzersetzt über als wasserhelle, ziemlich dickölige Flüssigkeit. Zur Reindarstellung bediente ich mich weiterhin nur der Destillation bei gewöhnlichem Drucke.

Das so erhaltene Product ist in Wasser etwas leichter löslich als das Aldol, leicht auch in Alkohol und Äther. Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

- I. $0\cdot2010\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot4185\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot2080\text{ g}$ Wasser.
 II. $0\cdot1180\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot2470\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1230\text{ g}$ Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$
C.....	56·96	57·2	57·43
H.....	11·99	11·6	11·53

Die Acetylbestimmung wurde wieder nach dem Verfahren von Wenzel¹ durchgeführt. Zur Verseifung verwendete ich Schwefelsäure, verdünnt im Verhältnisse 2:1. In der Vorlage zum Auffangen der Essigsäure wurden 70 cm^3 zehntelnorm. KOH gegeben. Nach Beendigung der Bestimmung wurde der Kolbeninhalt auf 200 cm^3 verdünnt und die nicht abgesättigte Kalilauge mit zehntelnorm. Schwefelsäure zurücktitriert. 15 cm^3 dieser Lösung erforderten nun 1.6 cm^3 zehntelnorm. H_2SO_4 . Somit ergibt die Substanzmenge 0.3060 g nach der Formel

$$\frac{(a \cdot b) 43}{100q}$$

einen Acetylgehalt von 65.1%, während der theoretische Gehalt 63.3% beträgt. a ist die ursprüngliche Kalilauge auf 200 cm^3 berechnet; b die verbrauchte Menge Schwefelsäure; q das Gewicht der Substanz.

Die Prüfung auf eventuell entstandene schwefelige Säure wurde mit einer zehntelnorm. Jodlösung durchgeführt. Da jedoch auf 15 cm^3 nur 0.1 cm^3 Jodlösung benöthigt wurde, wurde auf diese geringe Menge an schwefeliger Säure in der Rechnung keine Rücksicht genommen. Weiters studierte ich nun die

Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol.

Das Glycol wurde im Einschmelzrohre mit Schwefelsäure, die im Verhältnisse 1:20 verdünnt war, durch 8 Stunden hindurch auf 130 bis 140° C. erhitzt. Schon nach kurzer Zeit hatte sich eine dünnflüssige, braune Schichte gebildet und sobald dieselbe keine Zunahme mehr zeigte, wurde das Rohr herausgenommen. Die gebildete braune, etwas nach Kampher riechende Flüssigkeit wurde abgehoben und zunächst mit einer Lösung von Kaliumcarbonat behandelt, um eventuell anhaftende Schwefelsäure zu entfernen, hierauf sorgfältig mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Bei der nunmehr vorgenommenen Destillation unter gewöhnlichem Drucke ergaben sich zwei Hauptfractionen, und

¹ Monatshefte für Chemie, 1897.

zwar vom Siedepunkte 90 bis 95° und 180 bis 185°. Letztgenannte Fraction entstand in weitaus größeren Mengen und mag wohl 50% der ganzen Ausbeute betragen. Beide Flüssigkeiten sind sehr leicht beweglich und sehr wenig in Wasser, leicht in Chloroform und Äther löslich. Ein vorgenommener Bromadditionsversuch ließ beide Körper als gesättigt erscheinen. Die niedrigere Fraction 90 bis 95° reduciert stark ammoniakalische Silberlösung und bildet mit Natriumbisulphit die für Aldehyde charakteristische Verbindung. Zunächst wurden nun die beiden Fractionen der Elementaranalyse unterworfen.

1. Vom niedrigsiedenden Producte ergab sich für 0·2360 g Substanz an Gehalt an Kohlensäure 0·5959 g und an Wasser 0·2480 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
C.....	68·86	69·7
H.....	11·65	11·63

2. Das höher siedende Product zeigte in einer Substanzmenge von 0·3275 g an Kohlensäure 0·8284 g, an Wasser 0·3375 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_3H_{10}O)$
C.....	68·97	69·70
H.....	11·45	11·63

Bei der Fraction 90 bis 95° wurde die Dampfdichte nach Victor Meyer ermittelt.

0·0660 g Substanz ergaben ein Volumen der verdrängten Wassermenge 18·2 cm^3 . Ein Barometerstand von $B = 756 mm$, Temperatur = 17° C. und die Tension des Wassers = 14·421 berücksichtigt, ergibt nach

$$D = \frac{S}{0.0001293} \cdot \frac{760(1 + 0.003605 t)}{B - w}$$

einen Wert für D gleich 3·052, sohin ein Moleculargewicht $m = 88·11$.

Eine von Herrn Dr. Leopold Kohn durchgeführte Moleculargewichtsbestimmung im luftverdünnten Raume ergab für das höher siedende Product 180 bis 185° $m = 187 \cdot 5$.

Der Gedanke an zwei isomere Oxyde war aus diesen Resultaten naheliegend. Der Umstand jedoch, dass die niedersiedende Fraction Silberlösung reducierte, ließ an die Möglichkeit denken, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol sich ein Aldehyd gebildet habe, den Prof. Lieben als Methyläthylacetaldehyd (durch eine Umlagerung entstehend) auffasst.

Ein solcher Aldehyd¹ ist bekannt und wird sein Siedepunkt bei 90 bis 92° angegeben. Um nun zu sehen, ob das von mir erhaltene Product mit diesem Aldehyde identisch sei, unterwarf ich es einer Oxydation. 5 g Aldehyd wurden mit 4·7 g H₂SO₄ und 6 g K₂Cr₂O₇ und 200 g H₂O zusammengebracht und durch etwa 4 Wochen stehen gelassen. Nachdem das Product eine einheitlich lichtgrüne Farbe angenommen hatte, wurde es mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und durch längere Zeit im Dampfströme destilliert. Nachdem alle flüchtige Säure übergetrieben war, versetzte ich das ganze Destillat mit Bariumhydroxyd und schüttelte zugleich mit Äther, um ein eventuell nicht oxydiertes neutrales Product fassen zu können. Jedoch blieb nach dem Abdunsten des Äthers kein Rückstand, so dass sich durch Einwirkung von Schwefelsäure in dieser Fraction kein anderes Product gebildet hat.

Aus dem Barytsalze der entstandenen Säure wurde diese nunmehr durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine wasserhelle Flüssigkeit zurück, die einen deutlichen Geruch nach Essigsäure hatte und bei der Destillation einen Siedepunkt von 175° C. zeigte.

Durch einen unglücklichen Zufall gieng leider die so erhaltene Säure verloren und konnte deshalb nicht weiter untersucht werden. Doch ist es wohl mehr als bloß wahrscheinlich, dass sie Methyläthylelessigsäure war und dass daher das der

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., X, 705. — Monatshefte für Chemie, III, 123; VII, 56.

Oxydation unterworfenen Product der ihr entsprechende Aldehyd ist. Ihm entspricht die empirische Formel $C_5H_{10}O$ und stimmen mit derselben auch die von mir gefundenen Werte für Moleculargewicht und Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff überein.

Das berechnete Moleculargewicht beträgt 86.

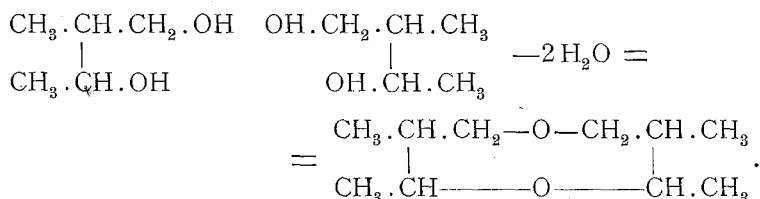
Zum Studium der höheren Fraction, die ihrer empirischen Zusammensetzung nach der oben besprochenen gleichkommt, sich von derselben nur dadurch unterscheidet, dass sie keine Aldehydreaction durch Silberspiegel zeigt, wurde dieselbe zunächst mit der vierfachen Menge Wasser in ein Einschmelzrohr gebracht und durch 16 Stunden auf $200^\circ C.$ erhitzt. Die früher leicht bewegliche Flüssigkeit war dickölig geworden und wurde von der wässerigen Schichte getrennt, getrocknet und bei gewöhnlichem Drucke destilliert. Der Siedepunkt war $200^\circ C.$ (der Siedepunkt des Glycols) und es schien also durch Einwirkung von Wasser auf das Oxyd sich wieder Glycol zurückgebildet zu haben. Zur Bekräftigung dieser Annahme wurde von dem Producte eine Elementaranalyse gemacht.

0·2745 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5640 g Kohlensäure und 0·2800 g Wasser.

In 100 Theilen:	<u>Gefunden</u>	<u>Die für das Glycol entsprechenden Zahlen sind</u>
C.....	56·03	57·4
H.....	11·25	11·53

Auch in Bezug auf die Löslichkeit im Wasser stimmt dieses Product mit dem durch Reduction des Aldoles erhaltenen Glycol überein.

Diesem bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol als höher siedende Fraction entstandenen Körper, einem Oxyd, kommt vielleicht folgende Bildungsweise zu:



Oxydation des Glycols.

15 g Glycol wurden in $1\frac{1}{2}$ l Wasser gelöst und hierauf mit der auf zwei Moleküle Sauerstoff berechneten Menge einer 1procentigen Kaliumpermanganatlösung zusammengebracht (bei Zimmertemperatur). Nur sehr langsam entfärbte sich das Gemenge und erst nach etwa 12 Tagen war die rothe Färbung vollständig verschwunden. Die Flüssigkeit sammt dem ausgeschiedenen Braunsteine wurde nunmehr einer Destillation im Wasserdampfströme unterworfen, um eventuell entstandene flüchtige neutrale Körper auf diesem Wege zu entfernen.

Zu diesem Behufe wurde das erhaltene Destillat durch fortgesetzte Destillation eingengt und schließlich mit Äther ausgezogen. Nachdem der Äther verdunstet war, blieben nur einige Tropfen eines stechend riechenden, leicht beweglichen Körpers zurück, an welchem durch die Eigenschaft, ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, der Aldehydcharakter nachgewiesen erscheint.

Der Destillationsrückstand wurde vom Braunsteine abfiltriert und bis auf ein kleines Volumen eingengt. Hierauf versetzte ich die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und destillierte wieder den Dampfstrom, um flüchtige, früher als Kalisalze vorhandene, nunmehr freie Säuren zu entfernen. An solchen war nur eine so geringe Menge entstanden, dass ein genauer Nachweis derselben sich als unmöglich herausstellte. Trotz langer Destillation im Wasserdampfe zeigt das übergehende Destillat immer noch schwach saure Reaction, daher anzunehmen ist, dass voraussichtlich entstandene Oxysäure, wenn auch in geringen Mengen, so doch mit Wasserdampf flüchtig ist. Um aus den Destillationsrückständen die freie Oxysäure zu gewinnen, wandte ich den Extractionsapparat nach Schacherl an. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein dickes, etwas gelblich gefärbtes Öl zurück, das stark saure Reaction zeigte. Diese so erhaltene Säure ließ ich nunmehr durch 3 Wochen über Schwefelsäure und Ätzkali im Vacuum stehen. Bei der durchgeführten Analyse stellten sich jedoch weit höhere Werte sowohl im Kohlenstoffgehalte, wie im Wasserstoffgehalte heraus, so dass ich an eine Verunreinigung der Substanz durch

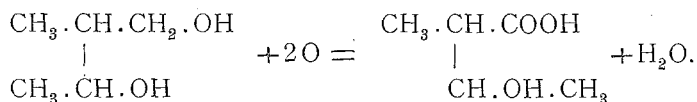
anhaftende neutrale Producte dachte. Um diese zu entfernen, stellte ich zunächst das Kalksalz der Säure her, das im Wasser sich als leicht löslich erwies und zog wieder mit Hilfe des Schacherl'schen Extractionsapparates mit Äther aus. Es blieb auch wirklich ein öliger Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers, der nach seiner Löslichkeit im Wasser zu schließen, vom unveränderten Glycol herrühren dürfte. Die Calciumsalz-lösung wurde nunmehr eingedampft und auskrystallisieren gelassen. Nachdem ich die Krystalle aus dem Wasser umkrystallisiert hatte, wurden sie im Toluolbade durch einen Tag getrocknet bis zum constanten Gewichte. Von dem so getrockneten und gereinigten Kalksalze verwendete ich 1·0135 g zur Analyse. Dasselbe wurde in Wasser gelöst und mit oxalsaurem Ammon versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert,

getrocknet und gewogen. Es ergab sich an $\left. \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} \right\} \text{Ca } 0\cdot4633 \text{ g.}$

Hierauf wurde das Calciumoxalat bis zur Gewichtsconstanz geglüht und es ergab einen Wert von 0·2027 g CaO. Dem entspricht nun ein Gehalt an Ca 0·1448, in 100 Theilen somit 14·287, während der theoretische Wert sich auf 14·59% stellt.

Die gesuchte Oxysäure, eine α -Methyl- β -Oxybuttersäure,¹ wurde auf dem Wege der Acetessigestersynthese dargestellt und wird als eine bis -20° flüssige, mit Wasserdampf flüchtige Säure beschrieben,² die mit Jodwasserstoff auf 110° erhitzt, Methylcrotonsäure (Tiglinsäure) gibt.

Die Oxysäure entsteht auf folgende Weise durch Oxydation des Glycols:



Schon vor der letztangegebenen Untersuchung versuchte ich eine

¹ Annalen der Chemie, 188—229. Rohrbeck, Wislicenus und Pückert, H. 250, 244.

² Rücker, Berl. Ber., 10, 1754.

Oxydation des Aldoles.

20 g Aldol wurden in 1 l Wasser gelöst und hierauf die auf 1 Molekül Sauerstoff gerechnete Menge Kaliumpermanganat in neutraler, einprocentiger Lösung zufließen gelassen. Um eine möglichst langsame Einwirkung zu erwirken, wurde das Gefäß, in dem sich die Aldollösung befand, mit Eiswasser gekühlt. Schon nach 24 Stunden war die rothe Farbe vollkommen verschwunden und wurde die Flüssigkeit sammt dem Braunstein einer Destillation mit Wasserdampf unterzogen. Hierauf wurde der Destillationsrückstand vom Brauneine abfiltriert und bis auf ein kleines Volumen eingeengt. Die durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte eventuell entstandene Oxysäure wurde mit Äther ausgezogen und der Äther abdunsten gelassen. Es blieb jedoch ein nur ganz geringer Rückstand in Form einer braunen Kruste, der eine weitere Untersuchung unmöglich machte. Auch ein Versuch mit feuchtem Silberoxyde führte zu demselben Resultate.

Die mit Wasserdampf flüchtigen neutralen Körper, die bei der Oxydation entstanden sein konnten, suchte ich aus dem Destillate zu gewinnen, indem ich je die ersten Fractionen des Destillates immer neuer Destillation unterwarf. Es gieng schließlich ein lichtgrüngefärbtes Öl über, das sich von der wässerigen Schichte trennen ließ. Dieses war etwa in einer Ausbeute von 10 bis 12 g entstanden, wurde abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die Destillation ergab zwei Fractionen. Die eine mit einem Siedepunkte 80 bis 85° C., die andere 90° bis 95° C. Nur ein ganz geringer Theil gieng bei einer höheren Temperatur über.

In Folgendem die Resultate der mit beiden Producten durchgeführten Elementaranalyse.

1. Fraction 80 bis 85°:

0·2805 g Substanz gaben 0·6475 g Kohlensäure und 0·2590 g Wasser.

In 100 Theilen:

C	62·95
H	10·26

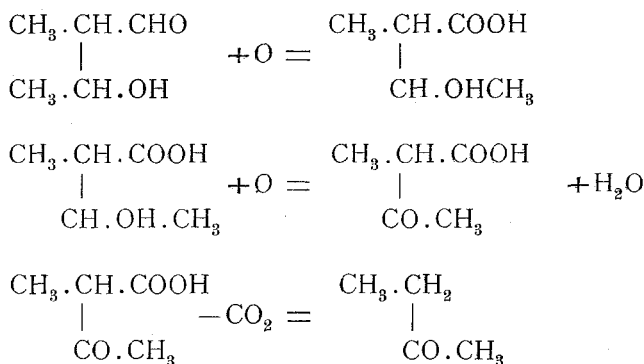
2. Fraction 85—95°:

0·1715 g Substanz gaben 0·4190 g Kohlensäure und 0·1500 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₈ O
C.....	66·64	66·6
H.....	9·2	8·8

Die Entstehung dieses Körpers, eines Methyläthylketons, erklärt sich folgendermaßen. Es entstand aus dem Aldol durch Oxydation zunächst allerdings die gesuchte Oxysäure, die jedoch weiter oxydiert, dieses genannte Keton liefert.



Für die Annahme einer solchen weitergehenden Oxydation spricht auch der Umstand, dass nicht alles Aldol in Reaction getreten war und die Flüssigkeit nach beendigter Oxydation noch deutlichen Aldolgeruch zeigte. Trotz sorgfältiger Trocknung der ersten Fraction hatte sie immer wieder einen zu hohen Wassergehalt und glaube ich trotz der differierenden Analysen der beiden Fractionen doch nur einen Körper vor mir zu haben. Die theoretisch auf das Methyläthylketon gerechneten Werte sind für

C.....	66·6%
H.....	8·8

dementsprechend die gefundenen Werte für

C	66·4 ⁰ / ₀ ,
H	9·2

In der so schwierigen Reinigung dieses Körpers suche ich auch den Erklärungsgrund für die Abweichung im Siedepunkte, der 81° C. betragen sollte. An flüchtigen Säuren, die bei der Oxydation entstanden, wurde Essigsäure und Propionsäure nachgewiesen.

Oximierung des Aldoles.

12 g Aldol wurden mit 4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 6 g Soda in wässrig-alkoholischer Lösung zusammengebracht. Durch einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, war der Aldolgeruch verschwunden und die Flüssigkeit hatte lichtgelbe Färbung angenommen. Der Alkohol wurde abdestilliert und das entstandene Product mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand im Vacuum destilliert. Die Hauptmenge gieng constant bei einem Drucke von 20 mm bei 150 bis 154° über. Während der ganzen Destillation war deutliche Wasserabspaltung zu bemerken. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

0·2800 g Substanz gaben 0·5705 g Kohlensäure und 0·2390 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₄ O ₂ N
C	55·54	51·28
H	9·5	9·40

Nach einer weiteren Destillation im Vacuum war das Resultat der Analyse:

0·2090 g Substanz gaben 0·4570 g Kohlensäure und 0·1790 g Wasser.

In 100 Theilen:

C	59·61,
H	9·4

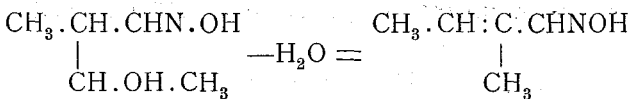
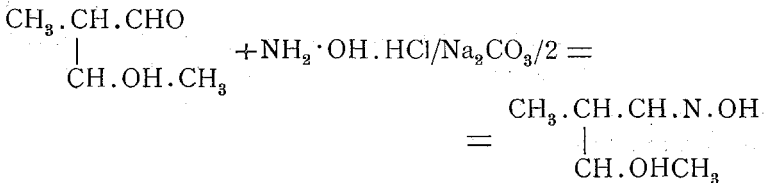
Die durchgeführte Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab bei einer Substanzmenge 0·2125 g und einem Volumen der verdrängten Kalilauge 22·5 cm³ bei 756 mm Druck und 18° C. einen Procentgehalt an Stickstoff = 12·17.

Ein zweiter Oximversuch, der ohne jede Erwärmung der Mischung durchgeführt wurde, lieferte trotz Destillation bei einem Drucke von nur 6 mm, welches Vacuum durch Anwendung einer Quecksilberlüftpumpe erhalten wurde, dieselben Resultate. Im ersten Falle addierte bereits das Rohproduct Brom. Bei der Destillation unter 6 mm Druck gieng auch beim zweiten Versuche bei 105 bis 110° ein Product über, das sich ganz analog dem erstbeschriebenen verhielt. War der Körper C₅H₁₁O₂N entstanden, so müsste er folgende Procentzahlen im Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalte aufweisen:

Für Kohlenstoff 51·28%,
 » Wasserstoff 9·4

während der Gehalt an Stickstoff 11·9% wäre.

Durch die Eigenschaft der Bromaddition ließ sich jedoch der Körper als ungesättigter erkennen und könnte vielleicht ein Oxim des Tiglinaldehydes sein.



Die der empirischen Formel C₅H₉ON entsprechenden Procentzahlen sind für

C 60·60%,
 H 9·9
 N 14·1

die gefundenen Zahlen:

C 59·61%,
 H 9·4
 N 12·17

Die Bromaddition ergab:

0·5325 g. Oxim brauchten bis zur dauernden Gelbfärbung
0·8286 g Br.

Auf ein Molekül 2Br gerechnet, sollte diese Substanzmenge 0·8579 g Brom aufnehmen.

Fasst man die Resultate der Analysen und der Bromaddition zusammen, so ergibt sich, dass der durch Oximierung des Aldoles und darauffolgende Destillation erhaltene Körper hauptsächlich aus dem Oxim des Tiglinaldehydes bestand, dem etwas von dem Oxim des Aldoles beigemischt sein mochte.

Einen Versuch der Condensation möchte ich noch erwähnen, obzwar derselbe noch nicht abgeschlossen ist, nämlich die Einwirkung von alkoholischem Kali in 8procentiger Lösung auf das Moleculargemenge von Acetaldehyd und Propionaldehyd.

In zwei Versuchen, die ich angestellt, und zwar in der Weise, dass ich einmal auf ein Gemenge von 2 Molekülen Propionaldehyd und 1 Molekül Acetaldehyd, im anderen Falle an 2 Molekülen Acetaldehyd und 1 Molekül Propionaldehyd alkoholisches Kali einwirken ließ, erhielt ich folgende Producte: Die entstandene, ziemlich dickölige Schichte durch Äther vom Wasser getrennt, getrocknet und nach Verdunsten des Äthers im Vacuum destilliert, ergab in beiden Fällen drei Fractionen:

Erste Fraction von 50 bis 60°, respective unter 50° im zweiten Falle;

zweite Fraction von 92 bis 98°, sowie eine

dritte Fraction von 125 bis 132° in beiden Fällen.

Letztgenannte Fraction bildete bei beiden Versuchen den weitaus größten Theil der Gesammtmenge. Die niedrigsiedenden Fractionen destillierte ich bei gewöhnlichem Drucke und fand Methyläthylakrolein im ersten, Crotonaldehyd im zweiten Falle durch ihre Siedepunkte charakterisiert. Die Fraction 2 entspricht dem Aldol.

Zur Untersuchung der Fraction 3 destillierte ich zunächst bei gewöhnlichem Drucke und gieng die Substanz unzersetzt

zwischen 198° und 207° über. Dieser Körper addiert Brom und reduciert ammoniakalische Silberlösung nicht.

Zwei Elementaranalysen ergaben nachstehende Resultate.

0·2240 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5960 g Kohlensäure und 0·1980 g Wasser.

In 100 Theilen:

C 72·5,
H 9·82

0·1775 g Substanz gaben 0·4750 g Kohlensäure und 0·1572 g Wasser.

In 100 Theilen:

C 72·6,
H 9·84

Ferner führte ich eine Dampfdichtebestimmung dieses Körpers nach Victor Meyer durch.

Substanzmenge 0·1100 g,
Volumen der verdrängten Luft $15\cdot5\text{ cm}^3$.

Hieraus ergibt sich bei 743 mm Luftdruck, $15\cdot8^{\circ}$ C. Temperatur und einer Tension von 13·366 eine Dichte von 6·071, somit ein Moleculargewicht von 174·1.

Durch diese Ergebnisse veranlasst, kam ich zu dem Gedanken, dass durch Einwirkung von Kali in alkoholischer Lösung sich zunächst Tiglinaldehyd bildet, der hierauf ein Condensationsproduct im Sinne eines Tiglylalkohol-Tiglylsäureesters bildet. Diesem Körper kämen folgende Zahlen zu:

Ein Gehalt an Kohlenstoff . . . 71·43%,
Wasserstoff . . . 9·52

Ferner hätte er ein Moleculargewicht 168, Werte, die mit den von mir gefundenen im guten Einklange stehen. Nun kann ich nur noch das Resultat einer quantitativen Bromaddition anführen, das die Annahme von 4Br auf ein Molekül des Körpers bestätigt.

0·3230 g Substanz nehmen bis zur dauernden Rothfärbung 0·5465 g Brom auf, die Substanz in Chloroformlösung und Brom langsam unter Eiskühlung zugesetzt. Theoretisch sollte diese Menge 0·6152 g Brom addieren, somit ergibt sich eine Differenz von 0·0687 g.

In nächster Zeit schon hoffe ich über das Studium dieses Körpers nähere Mittheilungen machen zu können.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Hofrath Lieben für die Unterstützung, die er meiner Arbeit gewidmet, sowie Herrn Prof. Natterer meinen ergebensten Dank zu sagen.
