

Condensation von Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd

von

Karl Michel und Karl Spitzauer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Im Laboratorium des Herrn Hofrathes Lieben wurden bereits mit einer großen Zahl von Aldehyden interessante Condensationsversuche angestellt und eingehend untersucht. In der letzteren Zeit wurden auch aromatische Aldehyde, so der Benzaldehyd¹ und einige Oxybenzaldehyde,² beziehungsweise deren Äthoxylverbindungen in das Bereich des Studiums der Condensationsvorgänge gezogen. Wir unternahmen es, die Einwirkung des sehr reactionsfähigen Isobutyraldehydes auf Zimmtaldehyd zu studieren, der in seiner Eigenschaft als ungesättigter und aromatischer Aldehyd interessante Resultate versprach, und gelangten im Verlaufe unserer Arbeit, welche keinen Anspruch auf eine abgeschlossene Untersuchung macht, zu Ergebnissen, welche zum Theile von den bisherigen Erfahrungen, die man bei den Condensationen anderer Aldehyde gemacht hat, wesentlich abweichen.

Als Zimmtaldehyd wurde der käufliche verwendet, der einer genauen Rectification im Vacuum unterworfen wurde.

Den Isobutyraldehyd stellten wir uns aus dem Isobutylalkohol durch Oxydation dar. Nur giengen wir von der alten

¹ Stritar, Monatshefte für Chemie, 20, 617.

² Herzog und Kruh. Hildesheimer.

Construction des Apparates,¹ wie sie bisher verwendet wurde, ab, indem wir die Anzahl der Tropftrichter für den Zufluss der Chromsäurelösung vermehrten und den zweiten Kolben, der nach Fossek zur Fractionierung des Aldehydes dienen sollte, von dem Apparate ganz wegließen. Es gelang uns auf diese Weise in vier Tagen soviel Rohaldehyd darzustellen, dass wir daraus 1 kg polymeren Isobutyraldehyd gewinnen konnten. Auch die relativen Ausbeuten erhöhten sich von 28 bis 30%, welche mit dem Apparate Fossek's erreicht wurden, auf 42% an polymerem Aldehyd.

Wir untersuchten nun zunächst die

Einwirkung von gesättigter Pottaschelösung auf ein Gemenge von Zimmt- und Isobutyraldehyd.

Ein Gemenge äquimolecularer Mengen der beiden Aldehyde wurde mit dem gleichen Volumen gesättigter Pottaschelösung in einer Stöpselflasche geschüttelt. Nach wenigen Tagen trat Volumcontraction und eine merkliche Verdickung der aufschwimmenden Flüssigkeit ein. Nach 2 bis 3 Wochen hatte sich das Product zu einem compacten Klumpen zusammengeballt. Anschließend an die Erfahrungen, welche Stritar² bei der Aldolcondensation von Isobutyraldehyd mit Benzaldehyd gemacht hat, ließen wir gesättigte Pottaschelösung auch auf ein Gemenge von 1 Molecül Zimmtaldehyd auf 2 Molecüle Isobutyraldehyd einwirken. Bei diesem Versuche trat wohl auch eine Verdickung des Aldehydgemisches ein, doch kam es selbst nach monatelangem Stehen nicht zu jener charakteristischen Klumpenbildung. Das Product behielt vielmehr seine ölige Consistenz infolge Bildung von minder dickflüssigem Isobutyraldol bei.

Es wurde daher nur das Product des ersten Versuches weiter verarbeitet, indem es in Äther aufgenommen und wiederholt mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen der Lösung und Verdunsten des Äthers im Vacuum blieb ein zähflüssiges Öl von angenehm obstartigem Gerüche zurück,

¹ Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, 660.

² Monatshefte für Chemie, 20, 618.

der etwas an den des Zimmtaldehydes erinnert. Das Product, welches sich als das Aldol aus Zimmt- und Isobutyraldehyd erwies, löst sich langsam in Äther und Alkohol. In Wasser ist es unlöslich und bildet infolge sehr geringer Adhäsion der beiden Flüssigkeiten zueinander eine klebrige, zur Klumpenbildung neigende Masse. Das Aldol addirt Brom und gibt mit alkalischer Silberlösung einen Silberspiegel.

0·1934 g rohes Aldol lieferten bei der Elementaranalyse 0·1375 g H₂O und 0·5368 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für das Aldol C ₁₃ H ₁₆ O ₂
H.....	7·9	7·84
C.....	75·7	76·47

Das Aldol schien sich bei der Destillation im Vacuum anfänglich in seine Componenten zu spalten. Wenn wir jedoch rasch erhitzen, gelang es uns, neben einem ziemlich großen Vorlaufe, der aus Zimmtaldehyd bestand, auch eine kleine Fraction, die zwischen 190 und 200° bei einem Drucke vor 20 *mm* übergieng, zu erhalten. Dieses letztere Destillat nahm auch nach längerem Stehen die dickflüssige Consistenz des rohen Aldols an. Der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt, der bei der Elementaranalyse gefunden wurde, ließ jedoch auf eine Verunreinigung mit Zimmtaldehyd schließen. Der Destillationsrückstand bestand aus einer spröden harzähnlichen Masse.

Oxim des Aldols.

10 g Aldol wurden in 100 g Alkohol gelöst und eine auf ungefähr 1½ Moleküle berechnete Menge von Hydroxylamin hinzugefügt, welches durch Soda aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt wurde und in sehr wenig Wasser gelöst war. Nach 24 Stunden wurde 8 Stunden am Rückflusskühler erwärmt, und der Alkohol hierauf zum größten Theile abdestilliert. Auf Zusatz von Wasser fiel aus der Flüssigkeit ein Öl aus, welches in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum abgedunstet.

Es verblieb ein hellgelbes, etwas dickflüssiges Öl, welches sich bei einem Versuche, dasselbe im Vacuum zu destillieren, zersetzte.

Das Oxim gab jedoch ohne weitere Reinigung schon befriedigende Analysenresultate. Bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferten:

0·1772 g Substanz 0·0111744 g Stickstoff.

In 100 Theilen sind daher enthalten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_2N$
N	6·30	6·39

Reduction des Aldols.

10 g Aldol wurden in ungefähr 200 g Alkohol gelöst und so viel Wasser zugesetzt, dass eben noch alles Aldol in Lösung blieb. Zur Reduction wurde Aluminiumamalgam verwendet, welches erfahrungsgemäß das beste Reduktionsmittel für Aldole ist. Nach einigen Tagen war der Process beendet. Es wurde von der Thonerde eine farblose Lösung abgesaugt und die Flüssigkeit im Vacuum eingengt. Es blieb ein angenehm nach Nelken riechendes, ganz schwach gelb gefärbtes Öl zurück, welches in Äther aufgenommen und getrocknet wurde.

Bei der Destillation im Vacuum schien sich die Substanz zu verändern. Es trat im Kühlrohre Wasser auf, welches nicht von anhaftender Feuchtigkeit herrühren konnte. Auch zeigte sich kein einheitlicher Siedepunkt. Die Elementaranalysen der einzelnen Fractionen ergaben keine befriedigenden Resultate. Wir unterwarfen daher das rohe Product, welches vermuthlich unser Glycol darstellte, der Analyse und erzielten dabei folgendes Resultat:

0·2015 g Substanz lieferten 0·5563 g CO_2 und 0·1570 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für das Glykol $C_{13}H_{18}O_2$
H	8·7	8·74
C	75·3	75·73

Um nun sicher zu sein, dass der erhöhte Wasserstoffgehalt, der ja unter den Analysenresultaten eines solchen Reductionsproductes als entscheidender Factor auftritt, nicht vielleicht doch in der Feuchtigkeit der Substanz seinen Ursprung habe, wurde das Product nochmals in Äther gelöst und mit einem großen Überschusse von Natriumsulfat getrocknet. Die Ergebnisse der Elementaranalyse blieben jedoch unbeeinflusst. Da der Körper in Schwefelkohlenstofflösung Brom addierte, konnten wir annehmen, dass die Reduction an der Aldehydgruppe vor sich gegangen war, und dass wir somit unser gewünschtes Glycol erhalten hatten.

Diacetat des Glycols.

Zur Constatierung der beiden Alkoholgruppen wurden 6 g des Glycols mit einem Überschusse von Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Flüssigkeit wurde hierauf in Wasser gegossen und mit Soda neutralisiert. Es schied sich ein rothbraun gefärbtes Öl von angenehm esterartigem Geruche aus, der besonders hervortritt, wenn man das Öl mit Wasser erwärmt. Die ätherische Lösung der Substanz wurde getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers versuchten wir, dieselbe im Vacuum zu destillieren. Doch auch bei der Destillation dieses Productes konnte kein constanter Siedepunkt beobachtet werden. Die Destillate unterschieden sich durch ihren scharfen, essigsäureähnlichen Geruch von der ursprünglichen Substanz. Wir waren also ebenso wie beim Glycol gezwungen, das Diacetat als Rohproduct zu analysieren.

Bei der Elementaranalyse ergaben sich folgende Zahlen:
 0·1994 g Substanz lieferten 0·5198 g CO₂ und 0·1315 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für das Diacetat C ₁₇ H ₂₂ O ₄
C.....	71·1	70·3
H.....	7·3	7·6

Die schlechten Analysenresultate mögen darin ihre Entschuldigung finden, dass für die Verbrennung eben nur ein

unreines Product verwendet werden konnte. Immerhin ist der bedeutende Unterschied im Kohlenstoffgehalte des erhaltenen Diacetates gegenüber dem des Aldols $C_{13}H_{16}O_2$ und des Glycols $C_{13}H_{18}O_2$ beachtenswert.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd im molecularen Verhältnisse von 1:1:2.

Bei Condensationsversuchen mit Aldehyden, welche über ein α H-Atom verfügen, unter Einwirkung von alkoholischem Kali zeigte es sich, dass immer 3 Aldehydmolecüle in Reaction treten. 2 Aldehydmolecüle treten dabei zu einem Glycolcomplex zusammen, während aus dem dritten Aldehydmolecül eine Säure resultiert. Speciell bei Condensationen von Isobutyraldehyd mit anderen Aldehyden im molecularen Verhältnisse von 2:1 hat man durch Einwirkung von alkoholischem Kali ein »gemischtes« Glycol und Isobuttersäure in nahezu quantitativen Mengen erhalten.

Auf Grund dieser Erfahrungen fügten wir zu einem Gemenge von 2 Molecülen Isobutyraldehyd und 1 Molecül Zimmtaldehyd alkoholisches Kali (zehnprocentig) in kleinen Portionen hinzu. Da sich das Gemenge beim Hinzufügen des ersten Theiles der Kalilösung bis zum Sieden des Isobutyraldehydes erhitzt, musste gekühlt werden. Der Geruch nach den beiden Aldehyden war bald verschwunden.

Der Alkohol wurde am nächsten Tage abdestilliert, die dickliche Masse nun mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein gelbes dickes Öl zurück, welches mehr oder weniger rasch zu einem Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde der Destillation im Vacuum unterworfen. Unter einem Drucke von 22 *mm* gieng bei circa 130 bis 135° C. ein farbloses Öl über, welches sehr rasch in den charakteristischen Tafeln des Octoglycols krystallisierte, welches Fossek² durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd erhalten hat. Von 135 bis 180° destillierte

¹ Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, 664.

noch eine kleine Mittelfraction, welche ebenfalls Octoglycol enthielt. Von 180 bis 190° gieng ein gelbes dickflüssiges Öl über, welches wir für unser gemischtes Glycol hielten, vorderhand aber nicht weiter untersuchten.

Die wässerige Lösung der Kalisalze jener Säuren, welche bei der Condensation entstanden waren, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es fiel sofort eine Säure aus, welche sich in Öltropfen am Boden des Becherglases sammelte. In Lösung blieb Isobuttersäure. Das Wasser wurde abgossen, die Säure in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen, um sie von Schwefelsäure und Isobuttersäure zu reinigen. Aus der ätherischen Lösung krystallisierte sehr rasch eine feste Säure aus, welche schon nach einer oberflächlichen Untersuchung weder Zimmtsäure, noch etwa Benzoesäure sein konnte, sondern nur eine Condensationssäure, hervorgegangen aus Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd.

Wir stellten uns nun den Verlauf der Reaction so vor, dass 2 Molecüle Isobutyraldehyd nicht mit 1 Molecül Zimmtaldehyd, sondern mit 2 Molecülen des letzteren reagieren. Aus je 2 Molecülen der beiden Aldehyde würde nun durch die condensierende Wirkung des alkoholischen Kalis das Aldol entstehen. Je 2 Aldolmolecüle würden wieder weiter condensiert und gespalten, so zwar, dass aus diesem vier-molecularen Condensationsproducte durch Spaltung einerseits das gemischte Glycol, andererseits die gemischte Oxysäure hervorgieng.

Thatsächlich existieren auch für diesen Fall Analogiefälle, indem z. B. bei der Condensation von Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali sich in den Säuren neben Isobuttersäure auch die dem Glycol entsprechende Oxysäure allerdings nur in sehr geringer Menge vorfindet.

Mit dieser Annahme, dass Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd im molecularen Verhältnisse von 1:1 reagieren, steht die Thatsache sehr gut in Einklang, dass wir bei Anwendung des Molecularverhältnisses von 1:2 Octoglycol und Isobuttersäure erhalten haben, da ja Isobutyraldehyd im Überschusse vorhanden war und einfach zu Octoglycol und Isobuttersäure condensiert wurde. Auch Untersuchungen über die quantitativen

Verhältnisse der erhaltenen Condensationsproducte stimmen mit der obigen Annahme gut überein.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd im molecularen Verhältnisse von 1 : 2 : 2.

Wir ließen nun auf ein Gemisch äquimoleculärer Mengen der beiden Aldehyde alkoholisches Kali einwirken. Die äußeren Erscheinungen des Reactionsverlaufes waren bei diesem Versuche dieselben wie beim vorhergehenden. Nachdem der Alkohol abdestillirt worden war, wurde das Condensationsproduct mit Wasserdampf destillirt. Mit den ersten Tropfen des Destillates giengen einige Krystalle polymeren Isobutyraldehyds über;¹ das Destillat war sonst nur durch Spuren von unverändertem Zimmtaldehyd getrübt. Es war demnach aller Aldehyd in Reaction getreten. Im Destillationsrückstande hatte sich von der etwas gefärbten, wässerigen Lösung ein rother, beinahe harter Klumpen abgeschieden. Erstere wurde einigemal mit Äther ausgeschüttelt, jener Klumpen in diesem ätherischen Auszuge gelöst, welcher wieder mit Wasser gewaschen wurde. Wir bezweckten auf diese Weise eine möglichst genaue Trennung der neutralen Producte von den sauren, welche an Kali gebunden waren. Unsere Arbeit schied sich demnach in zwei Theile:

A. Untersuchung der ätherischen Lösung (neutrales Condensationsproduct).

B. Aufarbeitung der wässerigen Lösung (saurer Condensationsproduct).

¹ Anmerkung. Beim Entpolymerisieren größerer Mengen Isobutyraldehyds genügt nach unseren Beobachtungen selbst ein einstündiges Kochen mit Schwefelsäure nicht, den gesammten Aldehyd zu entpolymerisieren. Der entpolymerisierte Aldehyd muss sofort verwendet werden. Ein Aufbewahren in einer Kohlensäureatmosphäre, um den Aldehyd vor Oxydation zu schützen, nützt nicht viel. Denn selbst durch eine vorübergehende Berührung des Isobutyraldehyds mit Luftsauerstoff, was ja in der Regel nicht leicht vermeidlich ist, wird ersterer oxydiert. Und schon eine geringe Menge von Isobuttersäure scheint zu genügen, einen nicht unerheblichen Theil des Aldehyds bei längerem Stehen in die so gut wie reactionsunfähige polymere Modification überzuführen.

A. Nachdem die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abgedunstet worden war, destillierten wir das zurückgebliebene Öl, welches wir für unser gesuchtes Glycol hielten, im Vacuum.

Unter einem Drucke von 18 *mm* destillierte ohne Vorlauf ein Theil des Productes constant bei 195° C. als ein nahezu dünnflüssiges, gelb gefärbtes Öl über. Bald schien jedoch Zersetzung einzutreten, und selbst bei hoher Temperatur gieng nichts mehr über. Als Destillationsrückstand blieb ein zähflüssiger Körper zurück, der bei gewöhnlicher Temperatur sofort zu einer spröden amorphen Masse erstarrte.

Das Destillat ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0·2264 g Substanz lieferten 0·6353 g CO₂ und 0·1583 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für das Glycol C ₁₃ H ₁₈ O ₂	Berechnet für das Aldol C ₁₅ H ₁₆ O ₂
C.....	76·5	75·73	76·47
H.....	7·77	8·74	7·84

Obwohl nun unveränderter Zimmt- oder Isobutyraldehyd nicht mehr zugegen sein konnte, da ja, wie oben erwähnt, das gesammte Condensationsproduct schon vorher mit Wasserdampf erschöpfend destilliert worden war, gab trotzdem sowohl der destillierte, wie auch der undestillierte Körper beim Erwärmen mit alkalischer Silberlösung einen schönen Silber Spiegel. Diese Ergebnisse konnten uns nicht daran zweifeln lassen, dass wir nicht das Glycol, sondern das Aldol der beiden Aldehyde vor uns hatten.

Bei der Destillation des Aldols, welches durch die condensierende Wirkung concentrirter Pottaschelösung erhalten wurde, konnten wir allerdings einen nicht unbedeutenden Vorlauf von Zimmtaldehyd, der durch Spaltung des Aldols in seine Componenten entstanden war, constatiren (der Isobutyraldehyd condensierte sich im Vacuum nicht). Auch gelang es uns damals nicht, ein analysenreines Destillat zu erhalten. Es scheint also im Punkte der Destillation eine Verschiedenheit

zwischen den beiden Aldolen, welche einerseits durch Pottaschelösung, andererseits durch alkoholische Kalilösung dargestellt wurden, vorzuliegen. Es muss deshalb darauf hingewiesen werden, dass die Bindung der aus Isobutyraldehyd und einem anderen Aldehyd zusammengesetzten Aldole als eine ziemlich lockere bezeichnet werden muss. Brauchbar berichtet¹ bezüglich der Destillation des Isobutyraldols, dass es sich bald destillieren lässt, bald sich bis auf den letzten Tropfen zersetzt. Es scheint demnach die Destillierbarkeit dieser Aldole, sofern sie überhaupt besteht, durch rein zufällige Momente, scheinbar unwesentliche Verunreinigungen stark beeinflusst zu werden.

Wir unterließen es jedoch nicht, weitere Beweise zu liefern, dass die zähflüssige Substanz, welche mit Hilfe alkoholischen Kalis erhalten worden war, nicht Glycol, sondern Aldol war.

Wir erhitzen zu diesem Zwecke das Product mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung und erhielten dabei ein Oxim.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgendes Resultat:

0·1972 g Substanz lieferten 0·0119 g Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für das Aldoxim $C_{13}H_{17}O_2N$
N	6·05	6·39

Ferner wurde dieses Aldol mit Aluminiumamalgam reduziert. Das erhaltene Glycol und das durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid dargestellte Diacetat desselben wurde sowohl durch die äußeren Eigenschaften (Habitus, Geruch), wie auch durch Elementaranalysen mit denselben Körpern identifiziert, die wir, wie oben erwähnt, aus dem Aldol, welches durch Pottaschelösung dargestellt worden war, erhalten hatten.

B. Um nun die sauren Producte, die bei der Condensation entstanden waren, zu gewinnen, säuerten wir die wässrige Lösung, welche vorher mit Äther ausgeschüttelt worden war, mit verdünnter Schwefelsäure an. Die Säure fiel dabei aus, gieng in den Äther, der sich noch in der Lösung befand,

¹ Brauchbar, Monatshefte für Chemie, 1896, 643.

schwamm obenauf und erstarrte sofort. Die Krystalle, welche nur ganz schwach gelb gefärbt waren, wurden an der Saugpumpe erst mit Wasser und hierauf mit 50% Alkohol gewaschen, wodurch sie von einer geringen Menge eines gelben Öles befreit werden konnten, durch welches sie verunreinigt waren. Die Säure wurde auf eine Thonplatte gestrichen, mit Äther gewaschen und wurde auf diese Weise ganz weiß erhalten. Doch schien dieses Verfahren bei unserem Körper nicht geeignet, ihn analysenrein zu erhalten. Wir krystallisierten ihn daher aus Äther um und trockneten ihn im Vacuum über Schwefelsäure.

In kaltem Wasser ist die Substanz sehr schwer löslich, in heißem etwas leichter und zeigt eine schwach saure Reaction. Beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung fällt sie in glänzenden Blättchen aus. In Kalilauge ist der Körper leicht löslich, in Natriumcarbonat aber ziemlich schwer; vollständige Lösung tritt erst beim Erhitzen ein. Wir führten diesen Umstand erst auf die schwere Lösbarkeit der Substanz in Wasser zurück. Spätere Untersuchungen ergaben jedoch, dass keine Säure, sondern ein Lacton vorliege. Dasselbe schien gegen hohe Temperaturen sehr beständig zu sein; denn es destilliert bei 343 bis 345° unter Atmosphärendruck unzersetzt und krystallisiert sofort wieder im Destillate. Wir lassen im nachstehenden eine kleine Tabelle über die Ergebnisse der Elementaranalyse und über die Schmelztemperaturen des Lactons in den Stadien verschiedener Reinheit folgen:

	C%	H%	Schmelzpunkt
Lacton, reinst aus Äther umkrystallisiert, erste Fraction	76·6	7·7	89—90°
Lacton, reinst aus Äther umkrystallisiert, zweite Fraction	75·5	7·6	87—89
Lacton, reinst aus Wasser umkrystallisiert	76·2	7·8	89—90
» auf der Thonplatte mit Äther gewaschen ..	75·4	7·8	83—86
» destilliert, roh	75·6	7·6	86—89
» roh, nur mit Wasser und 50procentigem Alkohol gewaschen und getrocknet	75·4	7·6	82—86

Für die erwartete Oxysäure $C_{13}H_{16}O_3$ mussten sich ergeben:

$$\begin{array}{l} C \dots\dots 70\cdot9\% \\ H \dots\dots 7\cdot27\% \end{array}$$

Unser Lacton stimmte aber der quantitativen Zusammensetzung nach für die Aldolformel $C_{13}H_{16}O_2$, für welche sich folgende Zahlen berechnen:

$$\begin{array}{l} C \dots\dots 76\cdot4\% \\ H \dots\dots 7\cdot8\% \end{array}$$

Wir hatten demnach keine Oxysäure erhalten, sondern einen Körper, der mit dem Aldol isomer ist. Brom wurde selbst bei längerem Stehen nicht addiert, die doppelte Bindung des Zimmtaldehydes, die auch im Aldol noch vorhanden ist, war daher verschwunden.

Zur Ergänzung der Elementaranalyse wurde auch ein Silbersalz analysiert. Ein Theil der aus Äther umkrystallisierten Substanz wurde in etwas weniger als der erforderlichen Menge Natronlauge gelöst, abfiltriert und die klare Lösung mit Silbernitrat versetzt. Es fiel dabei ein Silbersalz als käsiger Niederschlag aus, der sich in kurzer Zeit gut absetzte. (In der Hitze ist das Silbersalz unter theilweiser Zersetzung leicht löslich.) Das Salz wurde nach dem Abfiltrieren und Waschen im Vacuum getrocknet.

0·2160 g Silbersalz ergaben als Glührückstand 0·0703 g Silber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Berechnet für
Gefunden	$C_{13}H_{15}O_2Ag$	$C_{13}H_{15}O_2Ag + H_2O = C_{13}H_{17}O_3Ag$
Ag....	34·72	32·82
32·54		

Das Silbersalz unterwarfen wir hierauf der Elementaranalyse im Verbrennungsrohre. Das metallische Silber wurde im Schiffchen zurückgewogen.

Wir erhielten folgende Zahlen:

0·2692 g Silbersalz lieferten 0·4654 g CO_2 , 0·1255 g H_2O und 0·0879 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_3Ag$
C	47·15	47·11
H	5·18	5·17
Ag	32·66	32·82

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse geht nun mit zweifelloser Klarheit hervor, dass die Silberverbindung des Condensationsproductes um ein Molecül H_2O mehr enthält als das Ausgangsproduct selbst. Wir erklärten uns anfänglich diese Thatsache durch einen Krystallwassergehalt des Silbersalzes, ein Umstand, der wohl selten vorkommt, aber doch nicht von vornherein ausgeschlossen erschien. Da das Silbersalz bei 100° sich bereits zu zersetzen beginnt, so erhitzen wir es im Vacuum durch einige Stunden auf 60° . Es trat jedoch nicht die geringste Wasserabspaltung ein, und eine nach dem Erhitzen ausgeführte Silberbestimmung ergab dieselben Resultate wie früher.

Es musste also der Säure des Silbersalzes die Formel $C_{13}H_{18}O_3$ zukommen. Der Körper, den wir durch Condensation von Zimmtaldehyd mit Isobutyraldehyd nach dem Ansäuern der wässerigen Lösung des Kalisalzes erhalten hatten, und dessen Analyse die Formel $C_{13}H_{16}O_2$ ergab, stellte demnach ein wasserärmeres Product, ein Anhydrid der Säure dar. Aus dem Umstande nun, dass die Säure beim Ansäuern ihrer Salzlösungen gleich ihr Anhydrid bildet, schlossen wir, dass die Säure $C_{13}H_{18}O_3$ eine γ -Oxysäure und die mit dem Aldol isomere Substanz $C_{13}H_{16}O_2$ das entsprechende Lacton sei.

Bei diesem Condensationsversuch gelangten 14 g Isobutyraldehyd und 25·9 g Zimmtaldehyd zur Verwendung. Wir hatten etwas mehr als die berechnete Menge Kali zugesetzt. Bei der Condensation bildeten sich nun 15·2 g Aldol und 24·3 g Lacton, beziehungsweise die Oxysäure. Es hatte den Anschein, als ob die entstehende Menge der letzteren Producte von dem vorhandenen Quantum an Kali abhängig sei.

Hatten wir nun bei diesem Versuch 1 Molecül KOH auf je 2 Molecüle Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd einwirken lassen und dabei neben Lacton unverändertes Aldol erhalten,

welches wir mit großer Wahrscheinlichkeit für das primäre Product hielten, so versuchten wir jetzt die

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd im molecularen Verhältnisse von 1:1:1.

Wie bei den früheren Versuchen ließen wir alkoholisches Kali zu dem Gemenge der beiden Aldehyde unter Kühlung zufließen. Nach vierzehnstündigem Stehen wurde versucht, ob ein Tropfen der rothgefärbten Lösung in Wasser eine Trübung hervorrufe. Wenn alles Aldol zu Lacton umgelagert wurde, so musste das Condensationsproduct mit Wasser eine klare Lösung geben, da ja das Kalisalz der Oxysäure wie in Alkohol, so auch in Wasser leicht löslich ist. Bei diesem Eprovettenversuche beobachteten wir nun eine ziemlich starke Trübung des Wassers, und wir vermutheten, dass nicht alles Aldol mit Kali in Reaction getreten sei. Wir theilten deshalb die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, welche getrennt voneinander verarbeitet wurden.

In der einen Partie wurde das überschüssige Kali mit Kohlensäure neutralisiert und der Alkohol abdestilliert. Nach dem Aufnehmen in Wasser blieb eine geringe Menge eines dunkelbraun gefärbten, sehr dickflüssigen Öles zurück. Die getrübe wässrige Lösung wurde durch Ausäthern von den Verunreinigungen befreit und angesäuert. Das Lacton erhielten wir als Rohproduct in beifällig 90procentiger Ausbeute der Theorie. Dasselbe war aber nicht von jener Reinheit wie jenes Lacton, welches wir bei dem vorhergehenden Versuche erhalten hatten, und war von einem röthlichgelben, schlecht krystallisierenden Öl durchsetzt, welches vorläufig noch nicht untersucht wurde.

Die zweite Partie des zur Condensation angesetzten Productes wurde einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, um eventuell die Reaction vollständig zu Ende zu führen, und auf dieselbe Weise verarbeitet. Es gelang uns jedoch dadurch nicht, die Ausbeuten an Lacton quantitativ zu gestalten.

Das alkoholische Kali, in dieser Menge zugesetzt, scheint das Aldol, welches intermediär immer zuerst entsteht, zu einem kleinen Theile zu verharzen, wodurch auch die Säure

verunreinigt wird. Wir verfahren deshalb später, wo es sich um die Darstellung von Lacton handelte, immer so, dass wir nur die halbe Menge des vollberechneten Kalis zusetzten. Es bot sich uns dadurch auch eine einfache Methode dar, zu unserem Aldol zu gelangen.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Aldol.

Wir vermutheten, wie schon früher erwähnt, dass bei der Condensation von Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd sich das Aldol zunächst bilde und erst aus diesem das isomere Lacton durch Umlagerung hervorgehe. Um dies festzustellen, versuchten wir zuerst, ob sich das Aldehydgemisch durch vorsichtiges Zugeben einiger Tropfen einer Kalilösung vollständig in Aldol umwandeln lässt. Es trat nun thatsächlich schon nach dem Hinzufügen der ersten Tropfen eine erhebliche, durch Aldolbildung hervorgerufene Verdickung der Flüssigkeit ein. Doch erreicht dieselbe die Consistenz des reinen Aldols auch nach längerem Stehen nicht. Die Reactionsgeschwindigkeit der Umlagerung des Aldols zum Lacton scheint daher nicht um sehr vieles kleiner zu sein als die der Aldolbildung, und es dürfte sich die Geschwindigkeit der ersteren Reaction zur letzteren nach unseren Beobachtungen ungefähr so wie 1:2 verhalten. Es vermag also eine geringe Menge Alkali nicht sofort das Aldehydgemisch zu aldolisieren, wie dies beispielsweise bei der Condensation des Isobutyraldehyds möglich ist,¹ sondern das gebildete Aldol lagert sich ziemlich rasch in das Lacton um, welches wieder mit dem vorhandenen Kali zu dem Salz der Oxysäure zusammentritt und durch diese Neutralisation die condensierende Wirkung des freien Alkalis aufhebt.

Um nun zu erfahren, ob das Lacton wirklich aus dem Aldol eventuell durch eine Umlagerung hervorgehe, ließen wir alkoholisches Kali auf das Aldol einwirken. Wir verwendeten bei diesen Versuchen sowohl Aldole, welche durch Pottaschelösung, als auch solche, welche mit Hilfe von alkoholischem

¹ Lederer hat die Beobachtung gemacht, dass eine verschwindend kleine Menge von Natrium, beziehungsweise Natriumhydroxyd eine ziemlich große Quantität von Isobutyraldehyd zu dem trimolecularen Producte des Octoglycolisobuttersäureesters zu condensieren vermag.

Kali erhalten wurden. Wir erzielten bei den Umlagerungsversuchen der Aldole beiderlei Herkunft annähernd dieselben Resultate. Nur zeigte es sich, dass das (rothe) Aldol, welches durch alkoholisches Kali dargestellt wurde, also der condensierenden Wirkung des Alkalis bereits einmal ausgesetzt war, zu einem minder reinen Producte führte als das (gelbe) Aldol, welches durch die bedeutend schwächer condensierende Pottaschelösung erhalten wurde.

Die Resultate, die wir bei den Versuchen mit dem Aldol erhielten, stimmen mit denen vollständig überein, die wir bei der Condensation der freien Aldehyde erfahren hatten.

Ließen wir z. B. nur die Hälfte der berechneten Menge alkoholischen Kalis auf gelbes (Pottaschen-) Aldol einwirken, so erhielten wir ein nahezu farbloses Lacton neben im Wesen unverändertem, roth gefärbten Aldol. Die Wärmetönung bei den Aldolversuchen war erklärlicherweise bedeutend geringer als bei den Reactionen der freien Aldehyde, aber doch noch bemerkbar.

Ließen wir so viel Kali auf das Aldol einwirken, als der Berechnung nach zur vollständigen Umlagerung des Aldols in das Lacton und zur Bildung des Kalisalzes der Oxysäure nothwendig ist, so erhielten wir neben einer dunkel gefärbten, harzartigen Masse ein Lacton, welches röthlich gefärbt war und nicht so rasch krystallisierte wie bei dem vorhergehenden Versuche, bei welchem nur die Hälfte der berechneten Menge an Kali zur Verwendung gelangte.

Schmelzpunktsbestimmungen und Elementaranalysen überzeugten uns von der Identität des Lactons, welches die freien Aldehyde geben, mit demjenigen, welches direct aus dem Aldol gewonnen wurde.

Oxydation des Lactons, beziehungsweise der Oxysäure.

Bevor uns noch das Condensationsproduct, welches wir, wie oben gezeigt wurde, aus Zimmt- und Isobutyraldehyd, wie auch aus dem Aldol der beiden Aldehyde erhielten, in seiner Eigenschaft als Lacton bekannt war, und uns nur schwache Anhaltspunkte für die mögliche Constitution des Körpers gegeben waren, versuchten wir, denselben mit einem großen

Überschusse von Permanganat (5 Atome Sauerstoff auf 1 Molecül Säure) in alkalischer Lösung zu oxydieren.

Als es sich jedoch herausstellte, dass unser Product keine Säure, sondern ein Lacton sei, unterbrachen wir sofort die Oxydation. (Das Permanganat, von welchem erst die halbe Menge hinzugefügt worden war, hatte ungefähr drei Wochen lang eingewirkt.) Den abgeschiedenen Braunstein und das überschüssige Oxydationsmittel entfernten wir mit schwefliger Säure. Nach der Neutralisation wurde ausgeäthert. Es fanden sich jedoch keine neutralen Producte in der ätherischen Lösung. Nach dem Einengen der Flüssigkeitsmenge und Ansäuern fiel ein rein weißer, krystallinischer Körper aus, der sich als eine Säure erwies. Durch Ausäthern wurde der restliche Theil, der noch in wässriger Lösung verblieb, gewonnen. In kaltem Wasser ist die Säure ziemlich schwer löslich und krystallisiert aus der heißgesättigten Lösung in kurzen Prismen, die theilweise zu kugeligen Aggregaten verwachsen sind.

Mit Calciumchlorid erfolgt in der Kälte keine Fällung; beim Erhitzen der Lösung scheidet sich das Kalksalz in Blättchen aus, welche auch in viel kaltem Wasser schwer löslich sind.

Die Elementaranalyse der Säure ergab folgende Zahlen: 0·205 g Substanz lieferten 0·4979 g CO₂ und 0·1239 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnete Formel
		<u>C₁₃H₁₆O₄</u>
C	66·24	66·10
H	6·72	6·78

Die Substanz schmilzt in gereinigtem Zustande bei 169° und gibt schon einige Grade ober dem Schmelzpunkte, energisch erst bei 210° Wasser ab.

Die Säure war, aus der Formel zu schließen, allem Anscheine nach zweibasisch. Zur Ermittlung dieses Umstandes lösten wir eine gewogene Menge der Substanz in überschüssiger Natronlauge von bekanntem Gehalte in einem Messkolben. Das unverbrauchte Alkali wurde durch Titration bestimmt.

0·3508 g Säure verbrauchten 0·09761 g NaOH.

In 100 Theilen Natriumsalz der zweibasischen Säure finden sich daher:

	Gefunden	Berechnet
Na	16·0	16·4

Anhydrid der zweibasischen Säure $C_{13}H_{16}O_4$.

Die Säure wurde der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen. Nach erfolgter Wasserabspaltung destillierte das Anhydrid bei 243° C. unzersetzt über. Es krystallisierte sofort im Destillat und gab ohne weitere Reinigung stimmende Analysenresultate.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

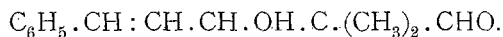
0·1773 g Substanz lieferten 0·4639 g CO_2 und 0·1028 g H_2O .

In 100 Theilen:

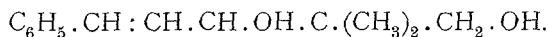
	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$
C	71·30	71·56
H	6·44	6·42

Das Säureanhydrid ist in Äther schwer löslich und krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in gut ausgebildeten vierseitigen Prismen. Die Krystalle schmelzen scharf bei 111·5° C. Durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser wird das Anhydrid in die Säure zurückverwandelt (Schmelzpunkt 169°).

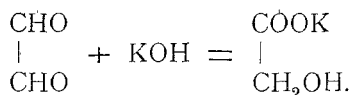
Dem Aldol der beiden Aldehyde, welches sowohl durch Pottaschelösung, wie auch durch alkoholisches Kali erhalten werden kann, dürfte in Anbetracht der zahlreichen Analogiefälle, welche für ähnliche Vorgänge existieren, folgende Constitutionsformel zukommen:



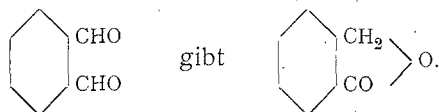
Dementsprechend dem Glycol:



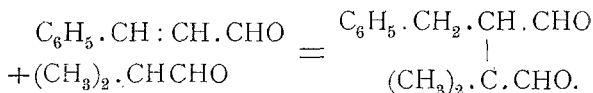
Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge der beiden Aldehyde entsteht ferner eine Oxysäure, die ein Lacton gibt. Bedenkt man, dass ein Lacton nichts anderes ist als ein intramoleculärer Ester, so erinnert die Entstehung dieses Körpers naturgemäß an die sogenannte Estercondensation, welche bei andern Aldehyden und auch beim Isobutyraldehyd selbst beobachtet wurde. Eine solche Condensation, bei der, wie in unserm Falle, ein Lacton, beziehungsweise eine Oxysäure mit primärer Alkoholgruppe entsteht, involviert die intermediäre Bildung eines Dialdehydes, der durch das Kali zunächst zu einer Oxysäure »condensiert« wird, wie dies etwa beim Glyoxal stattfindet:



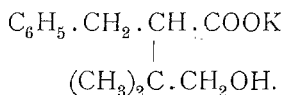
Befinden sich die beiden Aldehydgruppen zueinander in γ -Stellung, so resultiert eine γ -Oxysäure, beziehungsweise deren Lacton. So wird *o*-Phtalaldehyd zu Phtalid condensiert:



In unserem Falle könnte nun dieser hypothetische Dialdehyd so entstehen, dass sich der Isobutyraldehyd an die doppelte Bindung des Zimmtaldehyds anlagert:

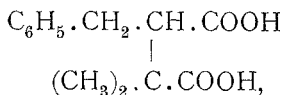


Mit alkoholischem Kali dürfte nun dieser Dialdehyd in ähnlicher Weise wie bei den angeführten Analogiefällen das Kalisalz einer γ -Oxysäure geben, etwa



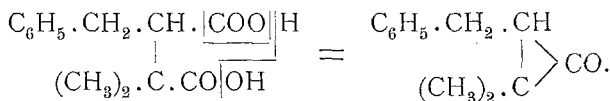
Wie das Lacton, respective der angeführte Dialdehyd aus dem Aldol hervorgehen könnte, ist vorläufig noch unaufgeklärt.

Die zweibasische Säure, welche aus der Oxysäure durch Oxydation resultiert (Schmelzpunkt 169°) stellt wahrscheinlich eine Benzyl dimethylbernsteinsäure dar,



steht aber als solche in Widerspruch mit einer Säure Bischoff's,¹ welche ebenfalls auf diese Constitution Anspruch erhebt und den Schmelzpunkt 140° aufweist. Es sei uns diesbezüglich gestattet, darauf hinzuweisen, dass einerseits die Wahrscheinlichkeit der angegebenen Structur für unsere Säure ziemlich groß ist, und dass anderseits für die Säure Bischoff's kein eigentlicher Structurnachweis geliefert wurde. Ein Versuch, einen Einblick in die Constitution unserer Oxydationssäure zu erhalten, verlief nicht in der gewünschten Weise.

Wir versuchten, unsere Säure mit Kalk zu destillieren, um durch Abspaltung von zwei Molecülen Kohlensäure zu dem (bekannten) Kohlenwasserstoff $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ zu gelangen. Bei der Fractionierung des Destillates erhielten wir eine Fraction, die bei 193 bis 195° C. übergieng. Die Analysenresultate stimmen jedoch nicht für den erwarteten Kohlenwasserstoff, nähern sich aber den Werten, welche sich für ein Benzyl-Dimethyl-Keto-trimethylen berechnen. Es hätte sich also bei der Destillation mit Kalk ein Molecül CO_2 und ein Molecül H_2O abgespalten, und es wäre ein Körper von folgender Constitution entstanden:



Bei der Elementaranalyse lieferten 0·1214 g Substanz 0·3641 g CO_2 und 0·0830 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$
C	81·8	82·7
H	7·6	8·0

¹ Bischoff, Berliner Berichte, 24, 1060.

Es stand uns bei den schlechten Ausbeuten, welche die Destillation der Säure mit Kalk lieferte, leider zu wenig Substanz zur Verfügung, so dass es vorläufig nicht möglich war, den Körper einer weiteren Reinigung und Untersuchung zu unterziehen.

Wir erfüllen eine angenehme Pflicht, wenn wir unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, für das lebhafteste Interesse, mit welchem er unsere Arbeit förderte und unterstützte, den wärmsten Dank aussprechen.
