

Über die Condensation der Aldehyde

von

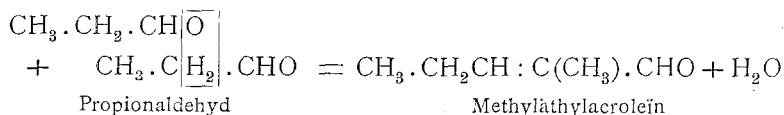
Ad. Lieben,

w. M. k. Akad.

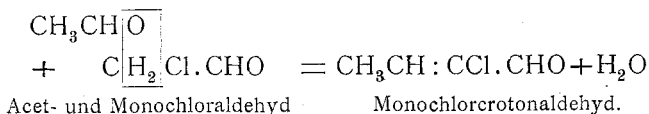
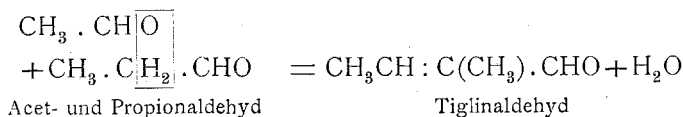
(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1901.)

Regel, nach der sich die Condensation zu ungesättigten Aldehyden oder zu Aldolen vollzieht.

Aus einer Reihe von Arbeiten, die ich gemeinsam mit S. Zeisel vor längerer Zeit ausgeführt habe, haben wir den Schluss abgeleitet, dass die Condensation von zwei Molecülen Aldehyd (mögen die zwei Molecüle demselben Aldehyd oder zwei verschiedenen Aldehyden angehören) zu einem Molecüle ungesättigten Aldehydes sich stets in der Weise vollzieht, dass der Sauerstoff des einen Aldehydmolecüls sich mit dem Wasserstoff der an CHO des anderen Aldehydmolecüls gebundenen CH₂-Gruppe als Wasser abspaltet und die beiden Reste sich zu einem Molecüle ungesättigten Aldehydes vereinigen.¹ Der Nachweis wurde, abgesehen von der Bildung des Crotonaldehydes, der zu solchem Nachweise nicht geeignet ist, insbesondere an der Bildung des Methyläthylacroleins aus Propionaldehyd und des Tiglinaldehydes aus Acet- und Propionaldehyd erbracht. Wir stellten damals folgenden Reactionsverlauf fest:



¹ Monatshefte für Chemie, 4, S. 11.



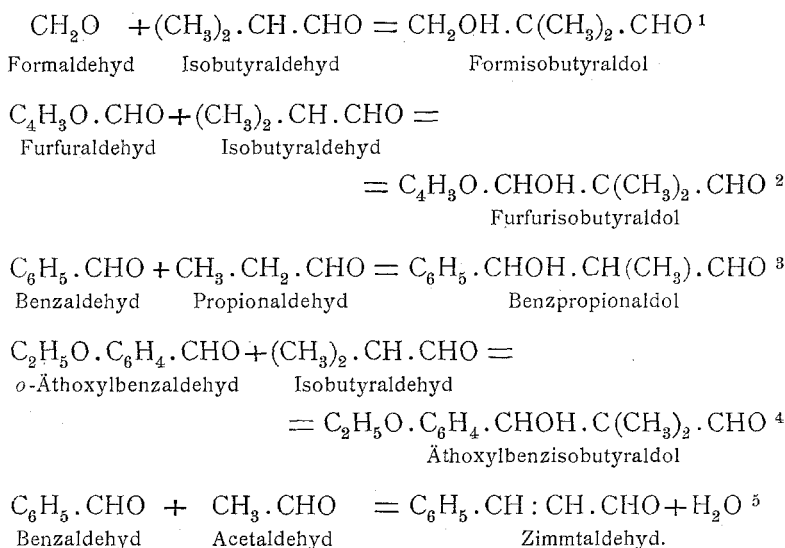
Es ist wohl naheliegend, diese Gesetzmäßigkeit auch auf die Bildung der Aldole aus zwei Aldehydmoleculen auszudehnen, umso mehr als die schon von Wurtz ausgesprochene Vermuthung, dass die Aldolbildung der Bildung der ungesättigten Aldehyde vorhergeht, durch die zahlreichen, in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen Bestätigung gefunden hat. Die Regel, nach der die Bildung der Aldole erfolgt, lässt sich so ausdrücken, dass von zwei in Reaction tretenden Aldehydmoleculen das eine Molecul jenes H, das bisher an das der Aldehydkette benachbarte C gebunden war, an den Aldehydsauerstoff des anderen Moleculs abgibt und dadurch dieses O in OH überführt, während die dabei frei werdenden Kohlenstoffvalenzen sich gegenseitig sättigen.

Die für die Condensation der Aldehyde zu ungesättigten Aldehyden oder zu Aldolen erkannte Gesetzmäßigkeit hat sich in allen den Fällen, in denen sie überhaupt anwendbar ist,¹ ausnahmslos bewährt, gilt aber auch darüber hinaus für alle ähnlich constituirten Körper, wie Ketone, Ketonsäureester etc. Auch für die Condensation von Aldehyden mit Nitroparaffinen scheint sie zu gelten, indem die Nitrogruppe die Stelle einer Aldehydkette vertritt.

Die Aldehyde, für welche die dargelegte Condensationsregel nicht gilt, wie Formaldehyd, Benzaldehyd etc., für deren Condensation untereinander nach anderen Regeln gesucht werden muss, sind gleichwohl fähig, sich mit Aldehyden, für

¹ Nicht anwendbar ist sie, wenn die Aldehydkette nicht an C gebunden ist (Formaldehyd), oder wenn das an die Aldehydkette gebundene C nicht an Wasserstoff gebunden ist (Benzaldehyd, Furfuraldehyd, Trimethylaldehyd etc.).

welche das Gesetz gilt und die daher CH, CH₂ oder CH₃ gebunden an CHO enthalten, im Sinne des entwickelten Gesetzes zu Aldolen oder ungesättigten Aldehyden zu condensieren, jedoch mit der Einschränkung, dass sie sich nur durch ihren Aldehydsauerstoff, der in Hydroxylsauerstoff übergeht (Aldolcondensation) oder sich als Wasser abspaltet (Bildung ungesättigter Aldehyde) an der Reaction betheiligen, während das andere Aldehydmolecül von seinem an α -C gebundenen Wasserstoff 1 H oder 2 H, oder unter Umständen 3 H abgibt, z. B.:



Wenn das an die Aldehydkette geknüpft C an zwei oder drei Wasserstoffatome gebunden ist, so kann der Fall eintreten, dass diese Wasserstoffatome sämmtlich an ebenso viele Molecüle des durch seinen Sauerstoff an der Reaction betheiligten Aldehydes herantreten, um ein Aldol zu bilden. Nach Versuchen, die noch nicht veröffentlicht sind, kommt dies namentlich bei der Condensation von Formaldehyd mit anderen Aldehyden

¹ Wessely, Monatshefte für Chemie, 21, S. 216.

² Lindauer, Monatshefte für Chemie, 21, S. 72.

³ Hackhofer, daselbst, 22, S. 95.

⁴ Herzog und Kruh, daselbst, 21, S. 1095.

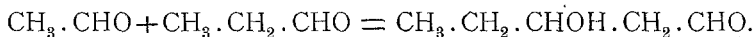
⁵ Chiozza, A., 97, p. 350.

vor, z. B.: $2 \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{CHO}$.
 Dies Verhalten steht übrigens durchaus nicht in Widerspruch mit der dargelegten Condensationsregel. Dass bei den von Tollens und seinen Schülern ausgeführten Condensationen von Formaldehyd mit anderen Aldehyden niemals Aldole, sondern immer nur Alkohole erhalten wurden, hat nicht in der Unfähigkeit des Formaldehyds zu Aldolcondensationen seinen Grund, sondern liegt nur an den von Tollens angewandten condensierenden Agentien.

Die oben gemachte Unterscheidung zwischen der Rolle, welche die zwei verschiedenen Aldehyde angehörnden Molecüle bei der Condensation spielen, insofern das eine sich durch den Aldehydsauerstoff, das andere durch den an α -C gebundenen Wasserstoff an der Reaction theilnimmt, hat nicht nur für den oben betrachteten Fall, wo der eine Aldehyd keinen an α -C gebundenen Wasserstoff enthält, sondern auch in allen anderen Fällen Bedeutung, nur ist, wenn beide Aldehyde Wasserstoff an α -C gebunden enthalten, die Frage, welcher Aldehyd durch seinen Sauerstoff, welcher durch seinen Wasserstoff an der Reaction theilnimmt, schwieriger zu beantworten. So kann z. B. die Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd zu Aldol im Sinne der einen oder anderen der folgenden zwei Gleichungen verlaufen:



oder



Die Eigenschaften des entstandenen Aldoles und insbesondere die Bildung des Tiglinaldehydes aus dem Aldol durch Abspaltung von Wasser zeigen, dass die erste Gleichung den Reactionsverlauf richtig ausdrückt.¹

Im allgemeinen scheint die Regel zu gelten, dass eine an CHO gebundene CH-Gruppe leichter ihren Wasserstoff an den Aldehydsauerstoff des anderen Molecüles abgibt als eine CH_2 -Gruppe, und diese leichter als eine CH_3 -Gruppe, doch ist

¹ Schmalzhofer, Monatshefte für Chemie, 21, S. 671.

eine Ausnahme von dieser meist zutreffenden Regel bei der Condensation von Isobutyryl- mit Propionaldehyd beobachtet worden, indem nach M. Kohn dabei $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CHO}$ entsteht, also in diesem Falle der Isobutyraldehyd sich durch seinen Sauerstoff und der Propionaldehyd durch seinen Wasserstoff an der Reaction betheiligt.

Die condensierenden Agentien.

Obleich Condensation von Aldehyden auch durch Säuren bewirkt werden kann und ich in einigen Fällen mich der Salzsäure bedient habe, deren Anwendung bekanntlich Wurtz zur Entdeckung des ersten Aldols, des Acetaldols geführt hat, habe ich doch bei den Untersuchungen, die insbesondere im Laufe der letzten Jahre in meinem Laboratorium über Condensation von Aldehyden ausgeführt worden sind, vorzugsweise alkalisch reagierende Agentien in Anwendung gebracht, und zwar wässrige Lösungen von Alkalisalzen organischer Säuren (meist Natriumacetat), von Alkalibicarbonat oder Carbonat, endlich wässrige oder alkoholische Lösungen von kaustischen Alkalien.

Die Wirkung dieser Agentien ist wesentlich gleicher Art, aber in der Stärke verschieden. Natriumacetat wirkt am schwächsten condensierend, die kaustischen Alkalien (denen übrigens gewissen Aldehyden gegenüber eine noch zu besprechende besondere Art der Wirkung zukommt) am stärksten.

Niedrige Temperatur schwächt die condensierende Wirkung ab oder verhindert sie, höhere Temperatur steigert sie. Man kann daher in vielen Fällen durch Natriumacetat in der Wärme dieselben Condensationsproducte erhalten wie durch kaustische Alkalien bei gewöhnlicher oder bei noch niedrigerer Temperatur. Alkoholische Kalilösung wirkt, besonders auf Aldehyde, die mit Wasser nicht mischbar sind, stärker ein als wässrige Lösung.

Bei Aldehyden, die Wasserstoff gebunden an α -C enthalten und daher untereinander eher vergleichbar sind, nimmt im allgemeinen die Empfänglichkeit für Condensation mit steigendem Moleculargewicht ab.

Das erste Product condensierender Einwirkung sind die Aldole, natürlich nur dann, wenn die Möglichkeit ihrer Bildung gegeben ist, d. h. wenn von den zwei in Reaction tretenden Aldehydmoleculen wenigstens eines Wasserstoff gebunden an α -C enthält. Die Aldolbildung erfolgt durch Natriumacetatlösung bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst langsam, rascher bei etwa 40 bis 50°; sie kann auch durch verdünnte wässerige oder alkoholische Kalilösung erzielt werden, aber nur bei Temperaturen zwischen -10° und etwa $+15^\circ$ (je nach der Natur des Aldehydes), während bei höherer Temperatur die Einwirkung weiter geht. Am geeignetsten zur Bildung von Aldol hat sich die Lösung von Kaliumcarbonat oder in manchen Fällen von dem schwächer wirkenden Kaliumbicarbonat erwiesen, die man bei Temperaturen etwa zwischen 8 und 15° einwirken lässt.

Das zweite Product der Condensation sind die ungesättigten Aldehyde, deren Bildung freilich nur dann möglich ist, wenn von den zwei aufeinander reagierenden Aldehydmoleculen wenigstens eines die CH_2 - oder CH_3 -Gruppe gebunden an die Aldehydkette enthält. Ihrer Bildung geht wahrscheinlich in allen Fällen die Bildung des entsprechenden Aldoles voraus, aus dem sie durch Wasserabspaltung hervorgehen. Sie entstehen durch Einwirkung von Natriumacetatlösung auf Aldehyde bei Temperaturen etwa zwischen 90 und 150° (die anzuwendende Temperatur hängt von der Natur der zu condensierenden Aldehyde ab und beträgt z. B. bei Acetaldehyd etwa 97° , bei Isovaleraldehyd etwa 140°), durch länger dauernde Einwirkung von Kaliumcarbonatlösung bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur, durch verdünnte Alkalilösungen bei gewöhnlicher Temperatur. Sie können auch durch Wirkung von Säuren oder sauren Salzen auf Aldole oder Aldehyde, endlich durch bloßes Erhitzen von Aldolen entstehen.

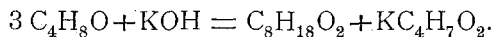
Erhöht man die Temperatur, bei der die genannten condensierenden Agentien zur Wirkung kommen, oder die Concentration und Menge der letzteren, endlich die Dauer der Einwirkung, so entstehen noch höhere Condensationsproducte, die aber bisher noch wenig untersucht sind. Nur eines derselben,

das viel Interesse bietet, mag hier erwähnt sein, nämlich der von Brauchbar und L. Kohn erhaltene isobuttersaure Ester des Octoglycols $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, der aus Isobutyraldehyd durch Einwirkung von Natriumacetatlösung bei 180° ¹ oder auch von wenig alkoholischem Kali oder Natron bei gewöhnlicher Temperatur² entsteht und an dessen Bildung drei Molecüle Isobutyraldehyd sich betheiligen.

Festes Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat, festes Ätzkali oder Ätznatron wirken ähnlich condensierend wie ihre Lösungen, nur ist mit Anwendung der letzteren die Condensation leichter zu regulieren.

Den großen Unterschied, den Michael und Kopp³ zwischen der condensierenden Wirkung auf Acetaldehyd von Kaliumverbindungen einerseits und Natriumverbindungen andererseits beobachtet haben, als ob lediglich nur die ersteren aldolbildend wirken würden, haben die in meinem Laboratorium angestellten Versuche nicht bestätigt. Die Kaliumverbindungen wirken allerdings energischer und rascher ein als die entsprechenden Natriumverbindungen, aber der Unterschied ist doch nur ein gradweiser und nicht von der Art, als ob der Reactionsverlauf im einen Falle ein wesentlich anderer wäre als im anderen.

Wie schon oben erwähnt wurde, üben kaustische Alkalien gewissen Aldehyden gegenüber eine besondere Art der Wirkung aus, die von der Wirkung der schwächer condensierenden, alkalisch reagierenden Salzlösungen (wenigstens scheinbar) nicht nur gradweise, sondern specifisch verschieden ist. Lässt man sie z. B. auf Isobutyraldehyd einwirken, so erhält man bei niederer Temperatur das Aldol, dagegen bei gewöhnlicher Temperatur das dem Aldol entsprechende Glycol neben Isobuttersäure. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Auch Isobutyraldol gibt mit Alkalien dieselben Producte.

Endlich geben Gemenge von zwei Molecülen Isobutyraldehyd mit einem Molecüle eines anderen Aldehydes (Form-

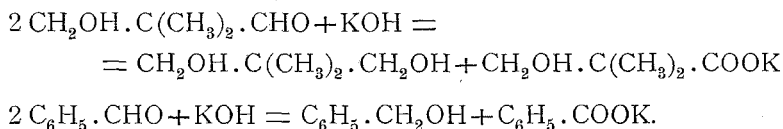
¹ Monatshefte für Chemie, 19, S. 31.

² Monatshefte für Chemie, 19, 361 (Franke und Kohn).

³ American Chem. Journal, 5, S. 182.

Acet-, Isovaler-, Furfur-, Benz-, *o*-Nitrobenz-, *o*-Äthoxylbenzaldehyd, aber nicht Propionaldehyd) mit Alkalien Isobuttersäure und zugleich das dem erst entstehenden Mischaldol entsprechende Glycol.

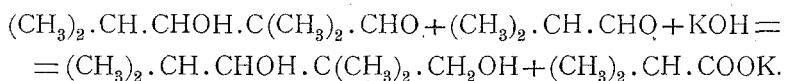
Diese auf den ersten Blick etwas befremdende Reaction, die dem Isobutyraldehyd eine Sonderstellung unter den Aldehyden zu geben scheint, ist, wie eine eingehendere Betrachtung zeigt, analog der längst bekannten, von Cannizzaro beobachteten Spaltung des Benzaldehydes unter dem Einflusse von Alkalien in Benzylalkohol und Benzoesäure. Dass beim Benzaldehyd, der einer Umwandlung durch Alkalien in Aldol oder ungesättigten Aldehyd nicht fähig ist, ein einwertiger Alkohol, beim Isobutyraldehyd dagegen ein zweiwertiger Alkohol entsteht, stört die Analogie der Reaction in keiner Weise, denn es ist ja nicht eigentlich der Isobutyraldehyd, sondern das daraus zunächst hervorgehende Aldol, also ein Oxyaldehyd, der die Spaltung erleidet und naturgemäß einen Oxyalkohol, d. h. ein Glycol liefert. Eher könnte man einen Mangel an Analogie in dem Umstande finden, dass, während Benzaldehyd bei der Behandlung mit Kali neben Benzylalkohol Benzoesäure liefert, das Isobutyraldol neben dem entsprechenden Glycol nicht die dem Aldol und Glycol entsprechende Oxysäure $C_8H_{16}O_3$, sondern Isobuttersäure gibt. Diese Thatsache ist allerdings auffallend und wird auch nicht bei allen derartigen Spaltungen, welche vom Isobutyraldehyd abgeleitete Aldole erleiden, beobachtet, z. B. erleidet das aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd erhaltene Aldol¹ die Spaltung in völlig analoger Weise wie der Benzaldehyd:



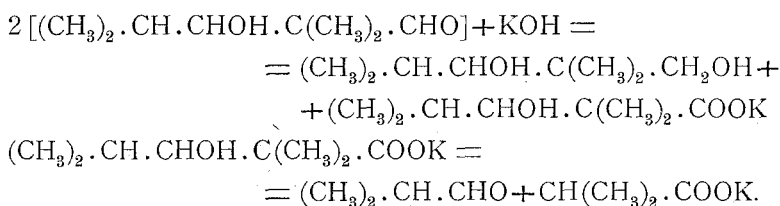
Wenn bei der Kalispaltung des Isobutyraldols statt der zu erwartenden Oxysäure Isobuttersäure auftritt, so kann dies entweder in dem außerordentlich leichten Übergange des

¹ Wessely, Monatshefte für Chemie (1900), 21, S. 216 und 22, S. 66.

Isobutyraldols in Isobutyraldehyd seinen Grund haben, oder vielleicht in leichter Spaltbarkeit der zuerst ephemere entstehenden Oxysäure in Isobuttersäure und Isobutyraldehyd, der neuer Condensation unterliegt. Im ersten Falle würde das Kali auf ein Gemenge von Isobutyraldol und Isobutyraldehyd zur Wirkung kommen:

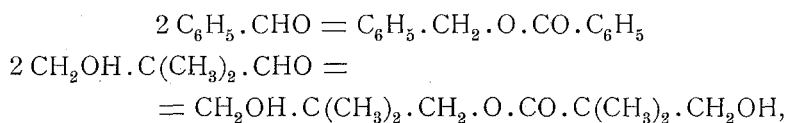


Im zweiten Falle, wenn man die ephemere Entstehung von Oxysäure annimmt, könnte die Reaction im Sinne der Gleichungen verlaufen:

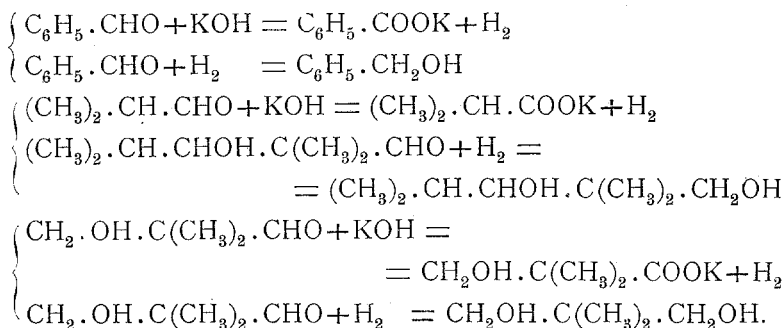


Versuche, die im Gange sind, werden vielleicht die Frage entscheiden.

Was den Mechanismus der durch Alkalien bewirkten Spaltungsreaction betrifft, so bieten sich zwei Arten der Erklärung dar. Entweder es entsteht unter dem Einflusse des Alkalis zunächst ein Ester (benzoesaure Benzylester beim Benzaldehyd, monoisobuttersaures Octoglycol beim Isobutyraldol, propan-(2-dimethyl)-3-olsaures Propan-(2-dimethyl)-1,3-diol beim Formisobutyraldol, z. B.:



welcher Ester dann der Verseifung unterliegt, oder das Alkali wirkt auf den Aldehyd so ein, dass ein Alkalisalz der entsprechenden Säure entsteht, indem OK an Stelle von H in die Aldehydkette eintritt, während die dabei frei werdenden H₂ ein anderes Aldehydmolecül in Alkohol, respective Oxyalkohol überführen:



Für die erste Erklärungsart, die ich für die wahrscheinlichere halte, spricht der Umstand, dass der isobuttersaure Octoglycolester aus Isobutyraldehyd nicht nur durch Natriumacetatlösung bei 180°, sondern, nach Franke und L. Kohn,¹ auch durch Einwirkung von wenig alkoholischem Natron bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden kann; bei Anwendung von mehr Natron wird nicht mehr der Ester, sondern nur Octoglycol und Isobuttersäure erhalten. Ob ein solcher Ester auch in allen anderen analogen Fällen sich bildet, bedarf noch des Nachweises.

Zugunsten der zweiten Erklärungsart kann vielleicht die alte Beobachtung von Dumas und Stas² angeführt werden, dass Acetaldehyd, als Dampf über erhitztem Kalikalk geleitet, Wasserstoff entwickelt und essigsäures Kali bildet.³

¹ Monatshefte für Chemie, 19, S. 361.

² Ann. de Chimie et de Phys. [2], 73, S. 151.

³ Die oben und im folgenden Capitel über die durch Kali bewirkte Spaltung gewisser Aldehyde und Aldole in Säuren und Alkohole oder Glycole entwickelten Ansichten, die ich übrigens schon gelegentlich eines auf der Münchener Naturforscherversammlung 1899 gehaltenen Vortrages kurz dargelegt habe, hat kürzlich Franke, Monatshefte für Chemie, 21, S. 1122 im Anschluss an seine Arbeit über Brom- und Oxyisobutyraldehyd gleichfalls ausgesprochen. Ich würde infolge dieses Umstandes darauf verzichtet haben, sie hier zur Sprache zu bringen, wenn nicht meine obige Darlegung über Condensation von Aldehyden dadurch lückenhaft geworden wäre. Auch wollte ich der Ansicht Ausdruck geben, dass die Spaltung nach meiner Auffassung eine allgemeine Reaction der Aldehyde ist, die aber bei vielen Aldehyden nicht in Erscheinung tritt, weil bei ihnen andere Reactionen begünstigter sind und sich rascher vollziehen, ähnlich etwa wie eine mit Salzen und geeigneten stickstoffhaltigen Substanzen versehene Zuckerlösung unter dem Einflusse verschiedener

Eintheilung der Aldehyde in drei Gruppen.

Die vorstehende Darlegung lässt erkennen, dass das Verhalten der Aldehyde bei der Condensation wesentlich davon abhängt, ob das C, welches unmittelbar an die Aldehydkette CHO gebunden ist, mit H_2 (oder H_3), oder mit H, oder endlich gar nicht mit Wasserstoff in Verbindung steht.

I. Die erste Gruppe von Aldehyden, welche CH_2 oder CH_3 an CHO gekettet enthält, gibt als erstes Product der Condensation Aldole, welche aus der Vereinigung zweier Molecüle, sei es desselben Aldehydes, sei es zweier verschiedener Aldehyde hervorgehen. Im letzteren Falle kann das zweite in Reaction tretende Aldehydmolecül sowohl der ersten, als auch der zweiten oder dritten Gruppe von Aldehyden angehören, ohne dass die Aldolbildung gehindert wird.

Als zweites Product der Condensation (d. h. bei energischerer Einwirkung der condensierenden Agentien) treten ungesättigte Aldehyde auf, wie Crotonaldehyd, Tiglinaldehyd, Methyläthylacrolein etc., indem von dem erst entstehenden Aldol das (von der Aldehydkette als 1 gerechnet) in Stellung 2 befindliche H sich mit dem in Stellung 3 befindlichen Hydroxyl als Wasser abspaltet. Damit diese Reaction möglich ist, muss also in dem Aldol 1 H an Stelle 2 stehen. Dieser Bedingung wird nicht nur bei der Condensation von Aldehyden der ersten Gruppe untereinander, sondern auch bei der Condensation von Aldehyden der ersten mit denen der dritten Gruppe genügt, und werden ungesättigte Aldehyde, wie Zimmtaldehyd (aus Benz- und Acetaldehyd), Methylzimmtaldehyd (aus Benz- und Propionaldehyd) erhalten. Dagegen bei Condensationen von Aldehyden der ersten mit denen der zweiten Gruppe wird der Bedingung, dass das erst entstehende Aldol an Stelle 2 noch ein H enthalte, nur in einzelnen Fällen, z. B. bei der Condensation von Propion- mit Isobutyraldehyd genügt, und in diesem Falle wird auch ein ungesättigter Aldehyd

Gährungserreger verschiedener Gärungen fähig ist, aber wenn mehrere zugleich einwirken, lediglich nur die begünstigste Gärung erleiden wird, während die anderen, gleichfalls möglichen Gärungen sich nur in geringem Maße nebenher vollziehen.

entstehen können. Vollzieht sich dagegen die Condensation in der Weise, dass das entstehende Aldol an Stelle 2 kein H enthält, z. B. zwischen Isovaler- und Isobutyraldehyd zu $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CHO}$, so kann kein ungesättigter Aldehyd mehr sich bilden.

II. Die zweite Gruppe von Aldehyden enthält CH gebunden an die Aldehydkette und ist dadurch charakterisiert, dass sie unter dem Einflusse condensierender Agentien wohl Aldole, aber nicht ungesättigte Aldehyde bilden kann. Von Aldehyden dieser Gruppe ist bisher nur der Isobutyraldehyd Gegenstand eingehender Untersuchung gewesen. Da sein Aldol $(\text{CH}_3)_2.\text{CH}.\text{CHOH}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CHO}$ keinen Wasserstoff gebunden an das in Stelle 2 befindliche C enthält, so kann auch eine Abspaltung dieses Wasserstoffes mit dem an Stelle 3 vorhandenen Hydroxyl als Wasser nicht stattfinden. Man könnte freilich es für möglich halten, dass unter Umständen, z. B. unter dem Einflusse der condensierenden Agentien, das Hydroxyl aus Stelle 3 mit dem H aus Stelle 4 sich als Wasser abspalte, und dass auf diese Weise ein ungesättigter Aldehyd $(\text{CH}_3)_2.\text{C}:\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CHO}$ sich bilden könne. Aber die Erfahrung spricht gegen eine solche Annahme. Zwar liegen in der Literatur zahlreiche Angaben vor, die sich auf einen bei circa 150° siedenden, durch Condensation des Isobutyraldehyds erhaltenen Körper beziehen, dem bald die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$, bald $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ beigelegt wird, aber von den meisten dieser Angaben haben Franke und L. Kohn¹ bereits dargethan, dass sie auf die Condensationsproducte eines unreinen, stark acetonhaltigen Isobutyraldehydes sich beziehen und für die Derivate des reinen Isobutyraldehydes keine Geltung haben. Auch Fosseks Angabe² über einen ungesättigten Aldehyd $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, dem man die obige Constitution beilegen könnte, stammt aus einer Zeit, in der er den Isobutyraldehyd noch nicht durch die Überführung in das krystallinische Polymere zu reinigen gelernt hatte, und muss ich daher diese Angabe so lange für unsicher halten, als sie nicht durch neue, mit

¹ Monatshefte für Chemie, 19, S. 354.

² Idem., 2, S. 614.

ganz reinem Isobutyraldehyd durchgeführte Versuche unzweifelhafte Bestätigung gefunden hat.

Derzeit ist mir kein sicher festgestellter Fall bekannt, in dem sich aus einem Aldol unter dem Einflusse von condensierenden Agentien das in Stelle 3 befindliche Hydroxyl anders als mit einem H in Stelle 2 abgespalten hätte.

Von der Condensation eines Aldehydmolecüls der zweiten Gruppe mit einem Aldehydmolecül der ersten Gruppe ist bereits bei den Betrachtungen über die Aldehyde der ersten Gruppe die Rede gewesen und wurde erwähnt, dass ein so beschaffenes Aldol je nach Verlauf der Condensation, d. h. je nachdem sein an Stelle 2 befindliches C noch an Wasserstoff oder nur an Kohlenstoff gebunden ist, einen ungesättigten Aldehyd im ersten Falle zu liefern, im zweiten nicht zu liefern vermag.

Condensiert sich ein Aldehydmolecül der zweiten mit einem der dritten Gruppe, so kann wohl ein Aldol, aber niemals ein ungesättigter Aldehyd sich bilden, weil ein derartiges Aldol kein H gebunden an in Stelle 2 befindliches C enthält.

III. Die dritte Gruppe umfasst Aldehyde, in welchen CHO weder an CH , noch CH_2 oder CH_3 gebunden ist, und auf welche daher die eingangs aufgestellten Condensationsregeln nicht anwendbar sind. Meist ist das an CHO gebundene C ausschließlich an Kohlenstoff gebunden, wie in Benz-, Salicyl-, Furfuraldehyd, oder im Isobutyraldol, Formisobutyraldol etc., doch gehört auch der α -Oxyisobutyraldehyd,¹ in welchem das an CHO geknüpfte C an $(\text{CH}_3)_2$ und (OH) gebunden ist, hierher, und endlich kann man dieser Gruppe auch den Formaldehyd anschließen, der mit den übrigen Aldehyden dieser Gruppe nicht nur die negative Eigenschaft gemein hat, dass sein CHO nicht an CH , CH_2 oder CH_3 geknüpft ist, sondern mit ihnen auch im Verhalten gegen condensierende Agentien und gegen Aldehyde der ersten und zweiten Gruppe vielfache Übereinstimmung zeigt.

Die Aldehyde dieser Gruppe geben unter den Umständen, unter denen Aldehyde der ersten Gruppe Aldole und ungesättigte Aldehyde geben, weder Aldole, noch ungesättigte

¹ Franke, Monatshefte für Chemie, 21, S. 1122.

Aldehyde, was aus ihrer Constitution erklärlich ist. Wohl aber können sie mit Aldehyden der ersten oder zweiten Gruppe zu Aldolen, mit denen der ersten Gruppe zu ungesättigten Aldehyden¹ sich condensieren, wobei sie stets nur durch ihren Aldehydsauerstoff an der Condensation sich beteiligen.

Charakteristisch für die Aldehyde der dritten Gruppe ist ihr Verhalten zu alkoholischer oder auch wässriger Alkalilösung, wodurch in der im Capitel »Die condensierenden Agentien« schon besprochenen Weise eine Umwandlung in den isomeren Säureester, respective in Alkohol und Säure erfolgt. Am längsten bekannt ist die Spaltung des Benzaldehyds durch Alkali in Benzoesäure und Benzaldehyd (Cannizzaro). Dieselbe Spaltung erleidet Furfuraldehyd in Brenzschleimsäure und Furfuralkohol, Formisobutyraldol in Propan-3-ol-(2-dimethyl-)säure und Propan-(2-dimethyl)-1,3-diol u. s. f.

Dass in einigen Fällen einwertige, in anderen zweiwertige oder selbst noch höherwertiger Alkohole neben Säure aus der Reaction hervorgehen, thut der Gleichartigkeit der Reaction, wie schon früher erörtert wurde, keinen Eintrag. Auch Formaldehyd gibt mit Kali Ameisensäure und Methylalkohol und stimmt in dieser Hinsicht mit den übrigen Aldehyden dieser Gruppe überein.

Es schien mir von Interesse, den Verlauf dieser Reaction in einigen Fällen quantitativ zu verfolgen.

Formaldehyd. Von einer wässrigen Formaldehydlösung, welche 27·5 g Formaldehyd in 100 cm^3 enthielt, wurde in vier Fläschchen à 10 cm^3 Fassungsraum je 1 cm^3 eingetragen und je 5 cm^3 titrierter Kalilauge à 10·07% KOH (äquivalent 26·37 cm^3 meiner titrierten Salzsäure) zugefügt, die Fläschchen verkorkt und übersiegelt.

Fläschchen *a* wurde nach elftägigem Stehen bei circa 10° Temperatur geöffnet. Der Inhalt war farblos und sah ganz unverändert aus, nur der Geruch war ein anderer geworden. Zur Titration waren jetzt 14·07 cm^3 titr. Salzsäure erforderlich.

¹ Dass Formaldehyd sich mit Aldehyden der ersten oder zweiten Gruppe nicht nur zu Alkoholen, wie Tollens zuerst gezeigt hat, sondern auch zu Aldolen condensieren kann, ist sicher festgestellt; ob die Condensation auch zu ungesättigten Aldehyden führen kann, ist für Formaldehyd bisher nicht erwiesen.

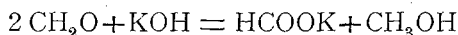
Somit ist so viel Kali als $26 \cdot 37 - 14 \cdot 07$, d. i. $12 \cdot 3 \text{ cm}^3$ Salzsäure entspricht, d. h. $0 \cdot 2349 \text{ g}$ KOH durch die Einwirkung von Formaldehyd auf Kali, d. h. durch die entstandene Ameisensäure, neutralisiert worden.

Fläschchen *b* blieb 12 Tage bei 10° , dann 17 Tage bei circa 15° und eine Stunde bei 30 bis 40° (im Wasserbade) stehen. Geöffnet, die farblose Flüssigkeit erforderte bei der Titration 13 cm^3 Salzsäure. Somit sind durch entstandene Ameisensäure, äquivalent $26 \cdot 37 - 13 = 13 \cdot 37 \text{ cm}^3$ titr. Salzsäure, $0 \cdot 2553 \text{ g}$ KOH neutralisiert worden.

Fläschchen *c* blieb 12 Tage bei circa 10° , dann 45 Tage bei 15° , endlich $3\frac{3}{4}$ Stunden bei 50 bis 60° (im Wasserbade) stehen. Bei der Titration erfordert $12 \cdot 76 \text{ cm}^3$ titr. Salzsäure. Die entstandene Ameisensäure ist daher äquivalent $26 \cdot 37 - 12 \cdot 76 = 13 \cdot 61 \text{ cm}^3$ titr. Salzsäure und hat $0 \cdot 26 \text{ g}$ KOH im Laufe der Zeit neutralisiert.

Fläschchen *d* blieb bei 8 bis 10° durch 57 Tage stehen. Bei der Titration wurden $13 \cdot 07 \text{ cm}^3$ titr. Salzsäure erfordert. Die Menge der entstandenen Ameisensäure ist daher äquivalent $26 \cdot 37 - 13 \cdot 07$, d. i. $13 \cdot 3 \text{ cm}^3$ Salzsäure und hat $0 \cdot 25403 \text{ g}$ KOH neutralisiert.

Im Sinne der Gleichung:



sollten aus $0 \cdot 275 \text{ g}$ Formaldehyd $0 \cdot 2108 \text{ g}$ Ameisensäure entstehen, welche $0 \cdot 2565 \text{ g}$ KOH neutralisieren.

Erhalten wurden:

- a) $0 \cdot 1925 \text{ g}$ Ameisensäure (äquivalent $0 \cdot 2349 \text{ g}$ KOH), d. i. $91 \cdot 32\%$ der theoretischen Menge.
- b) $0 \cdot 2092 \text{ g}$ Ameisensäure (äquivalent $0 \cdot 2553 \text{ g}$ KOH) d. i. $99 \cdot 24\%$ der theoretischen Menge.
- c) $0 \cdot 213 \text{ g}$ Ameisensäure (äquivalent $0 \cdot 26 \text{ g}$ KOH), d. i. $101 \cdot 04\%$ der theoretischen Menge.
- d) $0 \cdot 2081 \text{ g}$ Ameisensäure (äquivalent $0 \cdot 254 \text{ g}$ KOH), d. i. $98 \cdot 72\%$ der theoretischen Menge.

Man ersieht daraus, dass die Reaction sich sehr glatt und ohne Färbung vollzieht, dass sie auch ohne Erwärmung bei der

relativ niedrigen Temperatur von 8 bis 10° vollständig werden kann, dass aber 11 Tage dafür noch nicht ganz ausreichen, während bei Erwärmung die Reaction beschleunigt wird.

Dass die bei der Einwirkung von Kali auf Formaldehyd entstehende Säure Ameisensäure ist und dass gleichzeitig Methylalkohol sich bildet, habe ich mich durch besondere Versuche überzeugt und habe den Methylalkohol als solchen abgeschieden.

Isobutyraldehyd. Je $1.6 \text{ cm}^3 = 1.2674 \text{ g}$ Isobutyraldehyd wurden in vier Fläschchen à 10 cm^3 Fassungsraum eingetragen, die Fläschchen in Schnee gestellt und dann je 5 cm^3 einer mit Schnee gekühlten, titrierten, weingeistigen Kalilösung (äquivalent 19 cm^3 titrierter Salzsäure, somit 0.3629 g KOH enthaltend) eingetragen, darauf die Fläschchen verkorkt und übersiegelt. Der Isobutyraldehyd nahm alsbald eine sehr dicke Consistenz an (von Aldolbildung) und wurde durch Umschwenken möglichst gleichmäßig mit der überstehenden Flüssigkeit gemischt.

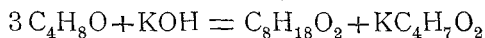
Fläschchen *a*. Nach 24stündigem Stehen bei 15° erforderte der Inhalt des Fläschchens 4.6 cm^3 titrierter Salzsäure zur Neutralisation. Daher ist hier so viel Kali als $19 - 4.6$, d. i. 14.4 cm^3 Salzsäure entspricht, somit 0.275 g KOH durch 0.4314 g in der Reaction entstandener Isobuttersäure neutralisiert worden, d. i. 83.57% der theoretischen Menge Isobuttersäure.

Fläschchen *b*. Nach 23stündigem Stehen bei 15° und einer Stunde bei 30 bis 40° wurden zur Neutralisation erfordert 4.24 cm^3 titrierter Salzsäure. Daher sind hier 0.2819 g KOH durch 0.4422 g in der Reaction entstandener Isobuttersäure neutralisiert worden, d. i. 85.66% der theoretischen Menge.

Fläschchen *c*. Nach 14tägigem Stehen bei 15° wurden zur Neutralisation erfordert 2.6 cm^3 titr. Salzsäure. Hier sind im Laufe der Einwirkung 0.3132 g KOH durch 0.4913 g entstandener Isobuttersäure neutralisiert worden, d. i. 95.18% .

Fläschchen *d*. Nach 30 Tagen Stehen bei 15° und $3\frac{3}{4}$ -stündigem Erhitzen auf 50 bis 60° wurden zur Neutralisation erfordert 1.95 cm^3 titr. Salzsäure. Daher sind 0.3257 g KOH durch 0.5107 g Isobuttersäure neutralisiert worden, es sind also 98.93% der theoretischen Menge Isobuttersäure entstanden.

Nach der Gleichung:



sollten 1·2674 g Isobutyraldehyd 0·5162 g Isobuttersäure liefern, welche 0·3295 g KOH neutralisieren.

Man sieht aus Vorstehendem, dass die Reaction sich im Sinne der Gleichung, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur schon im Laufe eines Tages zu mehr als vier Fünftel vollzieht. Von da ab schreitet die Reaction nur sehr langsam vorwärts, so dass sie selbst nach 14 Tagen noch nicht ganz vollständig ist. Vielleicht würde, abgesehen von Temperaturerhöhung, auch ein größerer Überschuss von Kali beschleunigend auf die Reaction wirken.

Dass durch die condensierende Wirkung des Kalis neben Isobuttersäure auch das Glycol $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$ sich bildet, steht wohl von vornherein außer Zweifel, doch habe ich mich auch in obigen Versuchen davon überzeugt, indem ich nach der Titration die neutrale Flüssigkeit mit Äther extrahierte. Die ätherische Lösung wurde dann abdestilliert und der Rückstand über Schwefelsäure in das Vacuum gestellt. Es hinterblieb eine sehr dicke, schwach gelbliche Flüssigkeit, die aber erst dann, und zwar dann vollständig, zu Krystallen erstarrte, als ich ein Splitterchen der Krystalle dieses Glycols in die Flüssigkeit säete.

Acetaldehyd. Durch Vermischen von eiskaltem Wasser mit einem gemessenen Volum stark gekühlten Acetaldehydes, wobei starke Contraction eintritt, wurde eine Lösung hergestellt, die in 44 cm^3 20 g Acetaldehyd enthielt. Von dieser wässrigen Lösung wurden je 5 cm^3 , enthaltend 2·27 g Aldehyd, in acht vorbereitete Glasröhrchen mit ausgezogenem Hals von etwas über 15 cm^3 Fassungsraum, die auf etwa -5° abgekühlt waren, eingetragen und je 10 cm^3 titrierter wässriger Kalilauge (äquivalent 52·74 cm^3 titrierter Salzsäure) zufließen lassen. Die Röhren, die größtentheils mit Flüssigkeit angefüllt waren und nur sehr wenig Luft enthielten, wurden zugeschmolzen. Der Röhreninhalt blieb anfangs farblos, nur wurde die aufschwimmende Aldehydschicht dicklich von Aldolbildung. Die Röhren wurden durchgeschüttelt und anfangs in

kaltem Wasser, später bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Allmählich trat Trübung und Gelbfärbung, später Rothfärbung ein, und am folgenden Tage war ein Niederschlag von rothgelbem bis rothbraunem Aldehydharz ausgeschieden.

Die schließlich nach Öffnen der Röhren vorzunehmende Titration war durch die Färbung der Flüssigkeit und das darin suspendierte Harz sehr erschwert, so dass weder mit Phenolphthaleïn, noch mit in die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit eingebrachten Stückchen Lackmuspapier der Farbenumschlag deutlich zu erkennen war.

Präcise Resultate ließen sich in folgender Weise erzielen: Die zu titrierenden alkalischen Flüssigkeiten sammt dem darin suspendierten Harze wurden mit einer abgemessenen Menge titrierter Salzsäure deutlich sauer gemacht und über Nacht stehen gelassen, wobei das Harz mit einem Glasstabe möglichst zerstoßen und zertheilt wurde. Am folgenden Tage stand eine klare hellgelbe Flüssigkeit über dem Harzniederschlage. Sie wurde abfiltrirt und der Niederschlag so lang gewaschen, bis das Waschwasser vollkommen neutral abfloss, wozu wenig Waschwasser genügte. Das klare, hellgelbe, saure Filtrat konnte nun ohne Schwierigkeit und mit aller Schärfe titriert werden. Gewöhnlich führte ich die Titration zunächst mit Anwendung von Lackmuspapier als Indicator aus und ließ eine Titration mit Anwendung von Phenolphthaleïn darauf folgen. Die beiden Indicatoren stimmen in ihren Angaben bezüglich der sauren oder alkalischen Beschaffenheit der zu prüfenden Flüssigkeit zwar annähernd, aber nicht ganz scharf überein, und zwar in dem Sinne, dass die Flüssigkeit für Phenolphthaleïn sauer und zugleich für Lackmuspapier alkalisch reagieren kann. Man muss daher, um die Röthung des Phenolphthaleïns zu erzielen, etwas mehr Lauge zusetzen, als zur Bläuung des Lackmuspapiers erforderlich ist. Die kleine Differenz kommt übrigens bei den in Rede stehenden Versuchen nicht in Betracht, da das Abmessen des Aldehydes und seiner wässerigen Lösung, wobei kleine Temperaturschwankungen eine störende Rolle spielen, größere Unsicherheit, als die eben erwähnte mit sich bringt.

Röhre *a* nach sechstägigem Stehen erforderte zur Neutralisation einen Zusatz von 45 cm^3 titrierter Salzsäure.

Röhre *b* nach zwölfartigem Stehen erforderte 44.9 cm^3 titrierte Salzsäure.

Röhre *c* nach 252artigem Stehen erforderte 44.8 cm^3 titrierte Salzsäure.

Röhre *d* nach 278artigem Stehen erforderte 45.16 cm^3 titrierte Salzsäure.

Röhre *e* nach 282artigem Stehen erforderte 45.23 cm^3 titrierte Salzsäure.

Die Resultate sämtlicher fünf Versuche stimmen untereinander überein, da die kleinen Differenzen in die Fehlergrenze fallen.

Es folgt daraus, dass die Einwirkung der Kalilösung auf den Aldehyd sich schon in den ersten sechs Tagen (wahrscheinlich in noch kürzerer Zeit) vollständig vollzogen hat, und dass selbst sehr lange Dauer der Einwirkung keine Änderung mehr bewirkte.

Ein Zusatz von 45 cm^3 titrierter Salzsäure hat, nachdem die Einwirkung des Aldehydes stattgefunden hatte, genügt um jene 10 cm^3 titrierte Kalilauge zu neutralisieren, die ursprünglich 52.74 cm^3 Salzsäure zur Neutralisation gebraucht hatten. Es ist also durch die Einwirkung der in jeder Röhre enthaltenen 2.27 g Acetaldehyd soviel Kali neutralisiert worden, als $52.74 - 45 = 7.74 \text{ cm}^3$ titrierter Salzsäure, enthaltend $0.0124 \text{ g HCl pro } 1 \text{ cm}^3$, entspricht. Nimmt man (nur für den Zweck der Rechnung) an, dass die Neutralisation des Kalis durch aus dem Acetaldehyd entstandene Essigsäure erfolgt wäre, so wären dazu 0.158 g Essigsäure (äquivalent den 7.74 cm^3 titrierter Salzsäure) erforderlich, die aus 0.116 g Acetaldehyd entstanden wären. Es wären also von den 2.27 g Acetaldehyd 5.11% in Essigsäure übergeführt worden.

Propionaldehyd lieferte bei Behandlung mit wässrigem oder alkoholischem Kali ähnliche Resultate wie Acetaldehyd. Der große Unterschied im Verhalten gegen Kali von Formaldehyd, von welchem 50% , oder von Isobutyraldehyd, von welchem 33% in Säure übergeführt werden, und andererseits von Acetaldehyd oder Propionaldehyd, von denen nur circa 5% in Säure sich verwandeln, ist augenfällig.

Jedenfalls dienen die angeführten quantitativen Versuche zur Bestätigung für das wesentlich andere Verhalten der Aldehyde der dritten Gruppe von dem der ersten Gruppe. Den Aldehyden der dritten Gruppe schließen sich übrigens auch die Aldole an, die aus Aldehyden der zweiten Gruppe oder durch Condensation von solchen mit Aldehyden der dritten Gruppe, häufig auch von Aldehyden der zweiten mit denen der ersten Gruppe hervorgehen.

Worauf beruht nun die Eigenthümlichkeit des Verhaltens von Aldehyden der dritten Gruppe gegenüber Kali?

Sie kann nicht darauf beruhen, dass das an CHO gebundene C nur an Kohlenstoffatome gebunden ist, denn wenn dies auch beim Benzaldehyd und der Mehrzahl der Aldehyde dieser Gruppe zutrifft, so gilt es doch nicht für Formaldehyd und auch nicht für den α -Oxyisobutyraldehyd. Vielmehr muss das Gemeinsame des Verhaltens darin liegen, dass die CHO-Gruppe nicht an CH , noch an CH_2 oder CH_3 gebunden ist. Man wird so zu der Ansicht geführt, dass die an Aldehyden der dritten Gruppe beobachtete Spaltbarkeit in Säure und Alkohol, oder von derselben Gruppe zugehörigen Aldolen in Säure und Glycol zu den Eigenschaften der Aldehydkette CHO selbst gehört, daher eigentlich allen Aldehyden zukommen sollte. Wenn die Spaltung bei Aldehyden der ersten Gruppe nicht oder nur in geringem Maße eintritt, so liegt dies darin, dass diese Aldehyde, weil sie CH_2 gebunden an CHO enthalten, in der Regel durch Kali so rasch in Aldole und weiterhin in ungesättigte Aldehyde übergeführt werden, dass die Spaltung in Säure und Alkohol nicht Zeit hat, sich zu vollziehen.

Bei den Aldehyden der zweiten Gruppe tritt, weil sie CH gebunden an CHO enthalten, unter dem Einflusse von Kali die Aldolbildung viel rascher ein als die Spaltung in Säure und einwertigen Alkohol. Ist aber einmal das Aldol, welches selbst zu den Aldehyden der dritten Gruppe gehört, entstanden, so vollzieht sich die Spaltung in Säure und Oxyalkohol (Glycol).

Wenn es gelingt, die Aldolbildung hintanzuhalten, so scheint es mir durchaus nicht ausgeschlossen, dass auch bei Aldehyden, die nicht zur dritten Gruppe gehören, eine Spaltung in Säure und Alkohol sich erzielen lassen wird.

Aldole.

Bis vor wenig Jahren war nur ein einziges Aldol, das von Wurtz entdeckte Acetaldol bekannt.

Seitdem ist im hiesigen Laboratorium eine größere Anzahl neuer Aldole durch Condensation entweder zweier Molecüle desselben Aldehydes oder zweier Molecüle verschiedener Aldehyde dargestellt und untersucht worden. Zur Charakteristik dieser Körperklasse mögen die folgenden Bemerkungen dienen.

Wenn man die Stellung der Aldehydkette im Aldolmolecül mit 1 bezeichnet, so nimmt die Alkoholkette (CHOH eventuell CH_2OH) die Stellung 3 ein. Sie zerfallen leicht, oft selbst bei der Destillation im Vacuum, in die beiden Aldehydmolecüle, aus denen sie durch Condensation hervorgegangen sind (ein bemerkenswertes Beispiel, wie leicht in gewissen Fällen Kohlenstoffbindungen gesprengt werden), oder wofern das in Stellung 2 befindliche C an Wasserstoff gebunden ist, in Wasser und ungesättigten Aldehyd. Beide Spaltungen schließen sich übrigens nicht gegenseitig aus, sondern können nebeneinander verlaufen.

Die Aldole sind, wenn frisch destilliert, nur mäßig dickflüssig, nehmen aber beim Aufbewahren eine sehr zähflüssige Beschaffenheit an und verwandeln sich in einzelnen Fällen in Krystalle (so das zähflüssige Acetaldol in Krystalle, die von Wurtz als Paral dol bezeichnet wurden, aber meines Erachtens mit dem zähflüssigen Acetal dol identisch sind und sich von ihm durch nichts als höchstens durch größere Reinheit unterscheiden). Wahrscheinlich würde es öfter gelingen, die Aldole fest und krystallisiert zu erhalten, wenn nicht die höchst dickflüssige Beschaffenheit und Verunreinigungen, die oft schwer ganz zu beseitigen sind, die Krystallisation erschweren würden.

Die zähflüssigen oder krystallisierten Aldole haben das doppelte Moleculargewicht im Vergleiche zu denselben Aldolen in dünnflüssigem Zustande. Der durch Erhitzen im Vacuum erhaltene Dampf der zähflüssigen Aldole, dessen Dichte dem Doppelmolecül entspricht, zeigt bei mäßiger Erhöhung der Temperatur oder auch, wenn die ursprüngliche Temperatur durch längere Zeit einwirkt, nur mehr die halbe Dichte, indem die Doppelmolecüle sich in einfache Aldolmolecüle spalten. In

chemischer Hinsicht ist zwischen den zwei im Moleculargewichte verschiedenen Modificationen desselben Aldols kein wesentlicher Unterschied beobachtet worden.¹ Sämmtliche Aldole enthalten ein asymmetrisches C, was mit der Eigenthümlichkeit derselben, in einer monomolecularen und einer dimolecularen Form auftreten zu können, vielleicht zusammenhängt.

Die Aldole werden durch reducirende Agentien, von denen Aluminiumamalgam sich am besten bewährt hat, in 1, 3-Glycole übergeführt. Bei Oxydation (meist mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt) liefern sie 1, 3-Oxysäuren und weiterhin, unter Abspaltung von Kohlensäure, Ketone; zugleich entstehen auch Fettsäuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalte. Sie oxydieren sich übrigens minder leicht als sonst Aldehyde. Meist gelingt es, Oxime der Aldole und aus ihnen Nitrile darzustellen, die dann bei Verseifung dieselben Oxysäuren liefern, welche durch Oxydation aus denselben Aldolen hervorgehen.

In den folgenden zwei Tafeln sind nebst dem von Wurtz entdeckten Acetaldol und seinem Glycol die neuen Aldole und die ihnen entsprechenden Glycole zusammengestellt. Die angeführten Siedepunkte der Aldole können freilich auf große Genauigkeit nicht Anspruch machen, denn wenn schon die in der Literatur vorfindlichen Angaben über Siedepunkte, die bei gewöhnlichem Drucke bestimmt wurden, mitunter nicht unerheblich differieren, so muss man bei Siedepunktbestimmungen im Vacuum (wie es bei Aldolen erforderlich ist) auf noch größere Differenzen gefasst sein. Erstens ist es nicht ganz leicht, den Druck während einer Destillation ganz constant zu erhalten, zweitens sind die verwendeten Manometer oft nicht genau, und endlich ist es gerade bei den Aldolen im allgemeinen schwer, sie ganz rein darzustellen. So hat sich z. B. die Angabe von Wurtz über den Siedepunkt des Acetaldols, 90 bis 105° bei 20 *mm* Druck, als zu hoch erwiesen.

¹ Eine ausführlichere Darlegung über die Eigenschaften der Aldole und insbesondere über ihr Auftreten mit einfachem oder doppeltem Moleculargewichte, sowie über die experimentelle Bestimmung ihrer Dampfdichten hat L. Kohn gegeben (Monatshefte für Chemie, 21, S. 80).

Aldole.

- C₄ Acetaldol CH₃.CHOH.CH₂.CHO
 C₅ Acetpropionaldol CH₃.CHOH.CH(CH₃).CHO
 Formisobutyraldol CH₂OH.C(CH₃)₂.CHO, krystallisiert, schmilzt 90°
 C₆ Propionaldol CH₃.CH₂.CHOH.CH(CH₃).CHO
 Acetisobutyraldol CH₃.CHOH.C(CH₃)₂.CHO
 C₇ Isobutypropionaldol (CH₃)₂.CH.CHOH.CH(CH₃).CHO
 Acetisovaleraldol CH₃.CHOH.CH[CH(CH₃)₂].CHO
 C₈ Isobutyraldol (CH₃)₂.CH.CHOH.C(CH₃)₂.CHO
 Crotonisobutyraldol $\left. \begin{array}{l} (CH_3)_2.CH.CHOH.C : CH.CH_3 \text{ oder} \\ CH_3.CH : CH.CHOH.C(CH_3)_2.CHO \end{array} \right\}$
 C₉ Isobutyrisovaleraldol (CH₃)₂.CH.CH₂.CHOH.C(CH₃)₂.CHO
 Furfurisobutyraldol C₄H₃O.CHOH.C(CH₃)₂.CHO
 C₁₀ Isovaleraldol (CH₃)₂.CH.CH₂.CHOH.CH[CH(CH₃)₂].CHO
 Benzpropionaldol C₆H₅.CHOH.CH(CH₃).CHO
 C₁₁ Benzisobutyraldol C₆H₅.CHOH.C(CH₃)₂.CHO + (CH₃)₂.CH.CHO
 Salicylisobutyraldol HO.C₆H₄.CHOH.C(CH₃)₂.CHO
 C₁₃ o-Äthoxybenzisobutyraldol C₂H₅O.C₆H₄.CHOH.C(CH₃)₂.CHO, krystallisiert

Siedepunkt sub Druck	20 mm	Halpern
78—82°	20	Schmalzhofer
92°	20	Wessely
68	14	Thalberg
94—96°	23	Lilienfeld und Taus
88—90	22	M. Kohn
98—100	20	Wogrinz
100—110	25	Brauchbar
104—109	17	
zerfällt		Plattensteiner
»		Lilienfeld und Taus
»		Lindauer
120°	18	L. Kohn
zerfällt		Hackhofer
»		Stritar
»		Herzog und Kruh
»		Herzog und Kruh

Glycole.

		Siedepunkt sub Druck	
C_4	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ex Acetaldol: Butan-1, 3-diol} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 114^\circ \\ 204 \end{array} \right\}$ 20 <i>mm</i> gewl.	Halpern
C_5	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ex Isobutyryl-Formaldehyd: Propan-1, 3-diol-(2-dimethyl)} \\ \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH, krystallisiert, schmilzt } 127^\circ \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 206 \\ 203-204^\circ \end{array} \right\}$ 747 738	Just Wessely
C_6	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ex Acetpropionaldol: Butan-1, 3-diol-(2-Methyl)} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 112-115 \\ 200 \end{array} \right\}$ 20 gewl.	Schmalzhofner
C_6	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ex Propionaldol: Pentan-1, 3-diol-(2-Methyl-)} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 214 \end{array} \right\}$ gewl.	Thalberg
C_6	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ex Acetisobutyraldol: Butan-1, 3-diol-(2-dimethyl)} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 208 \\ 118 \end{array} \right\}$ gewl. 21	Fossek Lilienfeld und Tauss
C_7	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ex Isobutyrypropionaldol: Pentan-1, 3-diol-(2, 4-dimethyl)} \\ (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH, krystallisiert, schmilzt } 59^\circ \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 215 \\ 117 \end{array} \right\}$ gewl. 16	M. Kohn
C_8	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ex Isobutyraldehyd: Pentan-1, 3-diol-(2-dimethyl-4-Methyl)} \\ (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH, krystallisiert, schmilzt } 52^\circ \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 223 \end{array} \right\}$ gewl.	Fossek Franke
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ex Croton- + Isobutyraldehyd: } (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{oder } \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH.} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 127-134 \\ 18 \end{array} \right\}$	Plattensteiner

C ₉	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ex Isobutyraldehyd: Hexan-1, 3-diol-(2-dimethyl-5-Methyl)} \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{.CH. CH}_2\text{. CHOH. C(CH}_3\text{)}_2\text{. CH}_2\text{OH, krystallisiert, schmilzt } 80^\circ \end{array} \right\}$	135° 231—232	16 mm gewl.	Fossek Lilienfeld und Tauss
C ₁₀	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ex Furfur- + Isobutyraldehyd: Propan-1, 3-diol-(2-dimethyl-3-Furfuryl)} \\ \text{C}_4\text{H}_5\text{O. CHOH. C(CH}_3\text{)}_2\text{. CH}_2\text{OH, krystallisiert, schmilzt } 64^\circ \\ \text{ex Benzpropionaldol: Propan-1, 3-diol-(2-Methyl-3-Phenyl)} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{. CHOH. CH(CH}_3\text{). CH}_2\text{OH} \end{array} \right\}$	159 257 171 280	17 gewl. 14 gewl.	Lindauer Hackhofer
C ₁₁	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ex Benz- + Isobutyraldehyd: Propan-1, 3-diol-(2-dimethyl-3-Phenyl)} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{. CHOH. C(CH}_3\text{)}_2\text{. CH}_2\text{OH, krystallisiert, schmilzt } 81 \text{ bis } 82^\circ \end{array} \right\}$	177 286—287	14. gewl.	Fossek Reik
C ₁₂	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ex } o\text{-Nitrobenz- + Isobutyraldehyd: Propan-1, 3-diol-(2-dimethyl-3-}o\text{-Nitro-} \\ \text{phenyl) NO}_2\text{. C}_6\text{H}_4\text{. CHOH. C(CH}_3\text{)}_2\text{. CH}_2\text{OH, krystallisiert, schmilzt } 75^\circ \\ \text{ex Methyläther des Salicylaldehydes + Isobutyraldehyd:} \\ \text{CH}_3\text{O. C}_6\text{H}_4\text{. CHOH. C(CH}_3\text{)}_2\text{. CH}_2\text{OH, Propan-1, 3-diol-(2-dimethyl-} \\ \text{3-}o\text{-Methoxyphenyl)} \end{array} \right\}$	185	16	Herzog und Kruh Herzog und Kruh
C ₁₃	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ex Äthyläther des Salicylaldehydes + Isobutyraldehyd:} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O. C}_6\text{H}_4\text{. CHOH. C(CH}_3\text{)}_2\text{. CH}_2\text{OH, Propan-1, 3-diol-(2-dimethyl-} \\ \text{3-}o\text{-Äthoxyphenyl)} \end{array} \right\}$	203—205	16	Herzog und Kruh