

Über die Condensation von Propion- und Formaldehyd

von

Hugo Koch und Theodor Zerner.

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

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

Eine Condensation des Propion- und Formaldehyds mit Ätzkalk im Verhältnisse von 1 Molecül Propion- mit 3 Molecülen Formaldehyd wurde bereits von Hosäus¹ ausgeführt, der hiebei das »Pentaglycerin« erhielt. Wir führten über Auforderung des Herrn Hofrathes Lieben mehrere Condensationen dieser Aldehyde mit anderen condensierenden Agentien — Pottasche und alkoholischem Kali —, und zwar in verschiedenen Verhältnissen durch, da sowohl der Eintritt von einem, als auch zwei Molecülen Formaldehyd in ein Molecül Propionaldehyd nicht ausgeschlossen erschien.

Aldol durch Condensation von 1 Molecül Propion- und 2 Molecülen Formaldehyd mit Pottasche.

In 55 g einer circa 38procentigen Formalinlösung wurden ungefähr 30 g wasserfreien Kaliumcarbonats eingetragen, wobei nach gänzlicher Lösung der Pottasche eine schwache Trübung der anfangs klaren Lösung eintrat, die wahrscheinlich durch Polymerisation des Formaldehyds verursacht wurde. Dieser Lösung wurden allmählich 20 g Propionaldehyd hinzugefügt. (Dies entspricht einem Verhältnisse von 1 Molecül Propion-

¹ Ann., 276, S. 76 ff.

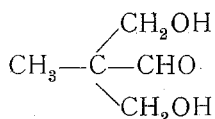
auf 2 Moleküle Formaldehyd.) Hierbei trat anfangs eine sehr starke Erwärmung ein, welche durch Kühlen mit Leitungswasser gemäßigt wurde. Das Gemenge wurde 3 bis 4 Tage lang geschüttelt, bis der Geruch nach den beiden Aldehyden völlig verschwunden war. Es sonderte sich nun über der wässerigen Pottaschelösung ein hellgelbes zähflüssiges Öl ab, das einen schwachen Geruch nach Methyläthylacrolein hatte. Wir ätherten das Reactionsproduct aus, trockneten über entwässertem Kaliumcarbonat und destillierten den Äther ab. Doch resultierte nur ungefähr die Hälfte der theoretischen Ausbeute. Deshalb wurde die wässrige Lösung längere Zeit mit Schacherlapparat ausgeäthert, wodurch wir nahezu das ganze restliche Aldol erhielten. Nach Abdunstung des Äthers blieb ein schwach gelbliches, fast geruchloses Öl zurück, das in Alkohol sehr leicht, in Äther schwer löslich war. In Wasser löst es sich ungefähr im Verhältnisse 1:10. Es gab einen schönen Silberspiegel. Vom Luftsauerstoffe scheint es nicht oxydiert zu werden. Versuche, diese Flüssigkeit zu destillieren, ergaben ein negatives Resultat. Auch im Vacuum begann sie sich bei 70 bis 80° zu zersetzen, wobei sich ein weißer Rauch — wahrscheinlich Trioxymethylen — entwickelte und das Vacuum sich stark verschlechterte. Auch zum Krystallisieren konnte diese zähe Masse nicht gebracht werden, obwohl wir sie mehrere Wochen im Vacuum über Schwefelsäure stehen ließen. Von diesem getrockneten Producte wurde eine Verbrennungsanalyse gemacht, welche folgendes Resultat ergab:

0·3330 g Substanz verbrannten zu 0·6262 g CO₂ und 0·2735 g H₂O.

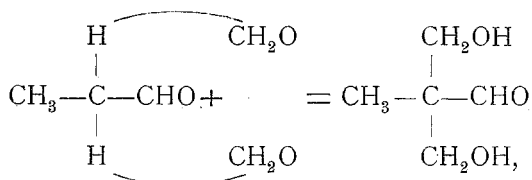
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₁₀ O ₃
C	51·28	50·85
H	9·12	8·47

Diese Analyse, sowie die im folgenden beschriebenen Versuche beweisen, dass der gefundene Körper — wenn auch verunreinigt — ein Aldol von der Formel:



vorstellt. Die Condensation erfolgt in der Weise, dass sich der Formaldehyd an das der Aldehydgruppe benachbarte Kohlenstoffatom des Propionaldehyds anlagert:



wie dies Lieben und Zeisel im allgemeinen für die Condensation von Aldehyden festgestellt haben.

Um die Constitution unseres Aldoles zu beweisen, führten wir zunächst die Reduction durch.

Reduction.

10 g Aldol wurden in möglichst wenig Alkohol und Wasser gelöst, 5 g amalgamiertes Aluminiumblech (etwas mehr als das Dreifache der berechneten Menge) eingetragen und 4 Tage stehen gelassen, bis das ganze Blech zerfressen war. Es wurde nun von der Thonerde abgesaugt und mehrmals mit Wasser nachgewaschen. Vom Filtrate wurden Wasser und Alkohol im Vacuum abdestilliert. Es blieb ein dicker Syrup zurück, der in Alkohol aufgenommen wurde. Nach seiner Abdunstung im Vacuum verblieb eine mit viel Syrup durchsetzte Krystallmasse. Diese wurde auf eine Thonplatte aufgestrichen — sie zerfließt dabei an der Oberfläche — und im Vacuum über Schwefelsäure völlig getrocknet. Die Krystalle wurden nun öfters mit Äther auf einer Thonplatte verrieben, sodann aus Alkohol umkrystallisiert und dieser Process so lange wiederholt, bis der Schmelzpunkt constant blieb. Er betrug 198° (uncorr.). Darin, wie in allen anderen Eigenschaften, die wir prüften, insbesondere in seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol und Wasser und seiner außerordentlichen Schwerlöslichkeit in Äther, stimmt dieser Körper mit dem von Hosäus auf oben

erwähntem Wege erhaltenen Pentaglycerin vollkommen überein (Schmelzpunkt 199°).

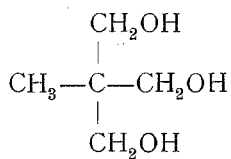
Bekräftigt wurde dieser Schluss durch eine Verbrennungsanalyse, die folgendes Resultat ergab:

0·2439 g Substanz verbrannten zu 0·4459 g CO₂ und 0·2205 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₁₂ O ₃
C	49·86	50·00
H	10·05	10·00

Hosäus hat nun für das Pentaglycerin die Formel



bewiesen, indem er ein Triacetat und Tribenzoat dieser Substanz darstellte und sie mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Essigsäure oxydierte. Somit ist dadurch, dass das Pentaglycerin das Reductionsproduct unseres Aldols ist, die oben aufgestellte Strukturformel dieses Körpers erwiesen.

Oxim und Nitril des Aldols.

16 g Rohaldol wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und eine Lösung von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat in 40 cm³ Wasser, in welche allmählich 8 g frisch entwässerter Soda eingetragen worden waren, hinzugefügt. (Sowohl NH₂OH·HCl, als auch Na₂CO₃ wurden in geringem Überschusse genommen.) Wir ließen einen Tag stehen und erwärmten dann mehrere Stunden lang gelinde auf dem Wasserbade. Hierbei trat eine schwache Verfärbung und Geruchsänderung ein. Wir ätherten aus und trockneten den ätherischen Extract mit entwässertem Natriumsulfat. Der erhaltene Körper ließ sich nicht destillieren. Auch zum Krystallisieren konnten wir ihn nicht bringen, obwohl wir ihn drei Wochen lang im Vacuum über Schwefelsäure stehen

ließen. Eine von diesem Product nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·2881 g Substanz gaben bei der Verbrennung 17 cm^3 N, bei 21·5° C. und 757·5 mm Druck gemessen.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{11}O_3N$
N	6·68	10·53

Der analysierte Körper war, falls er überhaupt das gesuchte Oxim enthielt, mit einer anderen Substanz sehr stark verunreinigt, wahrscheinlich mit dem nicht in Reaction getretenen Aldol.

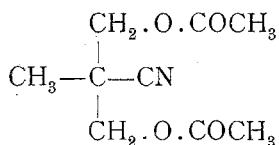
Um nun die etwaige Existenz dieses Oxims in dem Gemenge, das wir vor uns hatten, zu erweisen, wurde dasselbe (5 g) mit dem vierfachen Gewichte frisch destillierten Essigsäureanhydrids einen Tag lang gekocht — hiebei trat eine ziemliche Verfärbung ein —, das Product sodann in viel Wasser gegossen und mehrere Stunden lang unter öfterem Aufrühren so stehen gelassen, um alles Anhydrid in Essigsäure überzuführen. Es schied sich am Boden ein dunkles Öl ab, dann wurde mit Soda bis zur alkalischen Reaction versetzt, ausgeäthert und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert, der Rückstand im Vacuum fractioniert. Nach einem geringen Vorlauf gieng ein Öl bei einer Temperatur von 145 bis 147° und einem Drucke von 14 mm über. Eine zweite Fractionierung konnte wegen der geringen Ausbeute nicht vorgenommen werden. Die Analysen ergaben folgende Resultate: -

- I. 0·2819 g Substanz gaben 16·6 cm^3 N, gemessen bei 21·5° C. und 758 mm Barometerstand.
- II. 0·2971 g Substanz verbrannten zu 0·5948 g CO_2 und 0·1813 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_9H_{13}NO_4$	$C_5H_9NO_2$
N	6·67	7·04	12·17
C	54·60	54·27	52·17
H	6·77	6·53	7·83

Dieser Körper, der eine schwach bräunliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche darstellt, ist ein Nitril, das aus dem Oxim durch Wasserabspaltung und gleichzeitige Acetylierung seiner beiden Hydroxylgruppen entsteht, also die Structur



besitzt. ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$ ist für ein Nitril berechnet, das aus dem Oxim durch bloße Wasserabspaltung entsteht.)

Dieses Nitril wurde auch auf einem anderen Wege erhalten und durch Verseifung zur Säure seine Constitution erwiesen, wie später gezeigt werden wird.

Acetylierung des Aldols.

Zu diesem Zwecke wurden 20 g Aldol mit 70 g frisch destillierten Essigsäureanhydrids gemischt — sie lösen sich völlig darin auf — und ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt. Hierbei trat starke Erwärmung und Braunfärbung ein. Zur Vollendung der Reaction wurde ungefähr eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt, wobei sich ein wenig schwefelige Säure entwickelte. Dann wurde abkühlen gelassen, das Product in viel Wasser gegossen, mehrere Stunden stehen gelassen, mit Soda bis zur alkalischen Reaction versetzt, ausgeäthert und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation im Vacuum gieng nach einem sauer reagierenden Vorlaufe die Hauptmenge bei einem Drucke von 17 mm bei 168 bis 174° über. Bei einer zweiten Fractionierung destillierte die Substanz bei einem Drucke von 18 mm bei 170 bis 174°. Das Thermometer schwankte stets zwischen diesen Grenzen, eine weitere Fractionierung war nicht möglich. Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

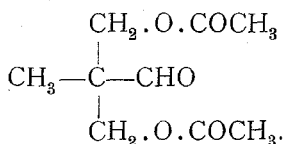
I. 0.2900 g Substanz verbrannten zu 0.5642 g CO_2 und 0.1828 g H_2O .

II. 0.2314 g Substanz verbrannten zu 0.4491 g CO_2 und 0.1430 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für		
	I	II	$C_9H_{14}O_5$	$C_9H_{16}O_6$	$C_{13}H_{20}O_8$
C	53·06	52·93	53·46	49·09	51·31
H	7·00	6·87	6·93	7·27	6·58

Der analysierte Körper stimmt auf die Formel $C_9H_{14}O_5$, entsteht also durch Acetylierung der beiden Hydroxylgruppen des Aldols. Seine Strukturformel ist:



(Die Formel $C_9H_{16}O_6$ ist für einen Körper berechnet, der durch Anlagerung von Anhydrid an die Aldehydgruppe des Aldols entsteht, $C_{13}H_{20}O_8$ für eine Verbindung, die durch beide Reactionen entsteht.)

Das Diacetat des Aldols stellt eine farblose Flüssigkeit von etwas an Essigsäure erinnerndem Geruche dar, ist schwerer als Wasser und darin unlöslich, gibt, mit Silberoxyd und Wasser gekocht, einen sehr schönen Silberspiegel. Um die freie Aldehydgruppe im Acetylderivat zu erweisen, wurde dieses oximiert.

Oximierung des Aldoldiacetats.

10 g Diacetat wurden in wenig Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 4 g frisch entwässerter Soda in Wasser, der dann Alkohol zugesetzt wurde, um das entstehende Kochsalz auszufällen, vereinigt. ($NH_2OH \cdot HCl$ und Na_2CO_3 wurden in $1\frac{1}{2}$ mal so großer Menge als berechnet war, genommen.) Da ein früherer Versuch uns gezeigt hatte, dass die Oximierung des Diacetats nicht leicht vollständig vor sich geht und das Diacetat und sein Oxim ihres fast identischen Siedepunktes wegen durch fractionierte Destillation sich nicht trennen lassen, so wurde das Gemisch der beiden Lösungen lange Zeit stehen gelassen und noch am

Rückflusskühler einen Tag lang gekocht, der Alkohol abdestilliert, etwas Wasser hinzugefügt, nach Schacherl ausgeäthert, der ätherische Extract mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und im Vacuum fractioniert. Bei einem Drucke von 19 *mm* gieng bei 169° eine farblose, etwas dicke Flüssigkeit über, die bei der Rectification in gleicher Weise destillierte. Die Analyse ergab die Zahlen:

- I. 0·2221 *g* Substanz verbrannten zu 0·4075 *g* CO₂ und 0·1410 *g* H₂O.
 II. 0·2545 *g* Substanz gaben 13·5 *cm*³ N, gemessen bei 13·5° C. und 759 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₅ NO ₅
C	50·01	49·77
H	7·05	6·91
N	6·26	6·45

Der Analyse nach war also der uns vorliegende Körper das gesuchte Oxim des Aldoldiacetats.

Aus diesem Oxim mussten wir durch Wasserabspaltung das gleiche Nitril wie das früher beschriebene erhalten. Der Versuch wurde in gleicher Weise wie oben durchgeführt und wir erhielten einen Körper, der in Siedepunkt, Geruch und Aussehen mit dem zuerst gefundenen Nitril völlig übereinstimmte. Dieses Nitril wurde nun verseift.

Verseifung des Nitrils.

3 *g* Nitril wurden mit rauchender Salzsäure im Überschuss versetzt — sie lösten sich darin auf, wobei ein Geruch nach Essigsäure auftrat —, dieses Gemenge stehen gelassen und dann gelinde (auf 50 bis 60°) auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser verdünnt und zwei Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde mit Schacherlapparat ausgeäthert und mit entwässertem Natriumsulfat¹ getrocknet. Die erste Partie

¹ Dieses Trocknen ist sehr wichtig, weil dadurch die Säure leichter auskrystallisiert.

wurde im Vacuum bei sehr niedriger Temperatur destilliert. Es gieng Essigsäure über, wie sich dem Geruch nach zeigte. Bestätigt wurde diese Annahme durch die Analyse des Kalksalzes.

0·2437 g Kalksalz gaben, bis zur Gewichtsconstanz geglüht, 0·0857 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₆ O ₄ Ca
Ca	25·11	25·33

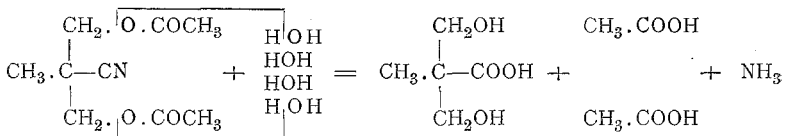
Der Rückstand, der bei der Destillation blieb, sowie die übrigen Partien der ausgeätherten Säure wurden im Vacuum über Schwefelsäure auskrystallisieren gelassen. Die Säure erstarrte alsbald zu einer faserigen Krystallmasse, die auf eine Thonplatte zur Befreiung von der Mutterlauge aufgestrichen wurde. Die Krystalle wurden mit kaltem Äther, in dem sie fast unlöslich sind, auf einer Thonplatte öfters verrieben und aus heißem Äther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt betrug nun constant 163 bis 164° (uncorr.). Eine Verbrennungsanalyse ergab die Zahlen:

0·1317 g Substanz verbrannten zu 0·2147 g CO₂ und 0·0869 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₁₀ O ₄
C	44·47	44·78
H	7·35	7·46

Somit verlief die Reaction nach folgender Gleichung:



Das letztere vereinigte sich mit HCl zu NH₄Cl.

Wir erhielten also eine Dioxysäure mit 5 Kohlenstoffatomen, die isomer ist zu den von Penschuck¹ gefundenen Säuren, der Anglicerin- und Tiglicerinsäure. Wir schlagen für sie den Namen »Methyldimethylolessigsäure« oder »Dioxy-pivalinsäure« vor, analog dem von Wessely² für seine Oxy-säure: $(\text{CH}_3)_2 : \text{C} \begin{cases} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ gewählten Namen »Oxypivalin-säure«.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Aldol.

Von Wessely³ und Franke⁴ (auch schon früher beim Glyoxal und bei der Glyoxylsäure) wurde gezeigt, dass die Reaction von Cannizzaro nicht nur den aromatischen Aldehyden, wie dem Benzaldehyd, zukommt, sondern auch den aliphatischen Aldehyden, wofern diese nach Frankes⁵ Annahme kein Wasserstoffatom, direct am α -Kohlenstoffatom gebunden, enthalten. Zur Bestätigung dieser Annahme untersuchten wir über Aufforderung des Herrn Hofrathes Lieben die Einwirkung von Alkali auf unser Aldol, das ja der von Franke gestellten Bedingung entsprach. Wir führten den Versuch folgendermaßen aus:

7 g Aldol wurden mit einer sechsprocentigen Kalilösung in Alkohol — die berechnete Menge (1.7 g mit Alkohol gereinigtes KOH) wurde in 28 g absolutem Alkohol gelöst — gemengt, einige Tage stehen gelassen, dann gelinde auf dem Wasserbade bis circa 40° mehrere Stunden lang erwärmt, wobei Gelbfärbung eintrat. Der Alkohol wurde im Vacuum sorgfältigst abdestilliert, etwas Wasser hinzugefügt und im Schacherlapparat mit Äther extrahiert. Anfangs gieng etwas unverändertes Aldol in Lösung, die Hauptmenge war jedoch ein krystallinischer Körper, der sich nach der Reinigung als Pentaglycerin in allen seinen Eigenschaften erwies, also identisch mit dem Reductionsproducte unseres Aldols war.

¹ Ann., 283, 109.

² Monatshefte für Chemie, Februar 1900, S. 99.

³ Ebenda, Februar 1900, S. 109 und December 1900, S. 999 ff.

⁴ Ebenda, November 1900, S. 897 ff.

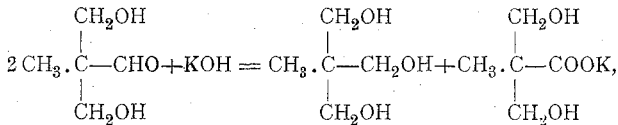
⁵ Ebenda, November 1900, S. 898.

Die bei der Reaction entstandene Säure wurde mit verdünnter Schwefelsäure freigemacht, mit Schacherlapparat ausgeäthert, der ätherische Extract mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers im Vacuum über Schwefelsäure verblieb ein Syrup. Als wir einen Krystall unserer Dioxysäure einsäeten, erstarrte dieser zu einem Krystallbrei. Dieser erwies sich, nach der früher beschriebenen Methode gereinigt, in seinem Schmelzpunkte und Aussehen als identisch mit der von uns gefundenen »Methyldimethylolessigsäure«. Überdies bestimmten wir noch das Moleculargewicht dieser Säure durch Titration.

0·0875 g Säure verbrauchten, in Wasser gelöst, zur Neutralisierung 6·6 *cm*³ KOH einer $\frac{1}{10}$ -Normallösung; daraus berechnetes Moleculargewicht.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O_4$
<i>m</i>	132·6	134

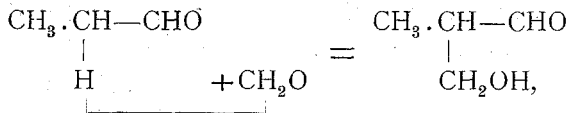
Es spielte sich also folgende Reaction ab:



was die Annahme von Franke bestätigt.

Condensation von Propion- und Formaldehyd in äquimolecularen Mengen mit Pottasche.

Es war nicht ausgeschlossen, dass bei einer Condensation der Aldehyde in äquimolecularen Mengen mit Pottasche die Reaction sich folgendermaßen abspiele:



also ein Aldol mit nur einer Oxygruppe entstände. Dann müsste wohl dieser Körper bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke, vielleicht schon bei der Condensation, Wasser abspalten nach der Gleichung:

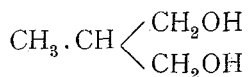
der Oberfläche ziemlich zerfließlich. Im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, erwies er sich identisch mit dem Reductionsproduct des ersten Aldols, dem Pentaglycerin, sowohl im Schmelzpunkt, als auch in seinen anderen Eigenschaften. Dies bestätigte die Elementaranalyse, die folgende Zahlen ergab:

0·2274 g Substanz verbrannten zu 0·4158 g CO₂ und 0·2030 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₁₂ O ₃
C	49·87	50·00
H	9·92	10·00

Es war also bei der zweiten Aldolcondensation jedenfalls das bereits früher beschriebene Aldol entstanden. Das überschüssige Propionaldehyd condensierte sich zu Methyläthylacrolein. Um zu versuchen, ob sich das dem gesuchten Aldol entsprechende β -Glycol von der Formel:



fassen ließe, führten wir eine Condensation dieser Aldehyde mit alkoholischem Kali durch.

Condensation von 1 Molecül Propion- und 2 Molecülen Formaldehyd mit alkoholischem Kali.

10 g Propionaldehyd und 27 g Formalinlösung wurden in eine zehnpcentige alkoholische Kalilösung — 12 g KOH waren in 120 g Alkohol gelöst, also ein 20procentiger Überschuss an KOH verwendet — eingetragen. Hiebei trat eine Erwärmung bis auf 60° ein. Wir ließen einen Tag stehen, leiteten Kohlensäure ein zur Entfernung des überschüssigen Kalis, saugten von dem ausgefallenen Kaliumcarbonat ab, destillierten den Alkohol ab, verdünnten den Rückstand mit Wasser und extrahierten mit Äther im Schacherlapparate. Der

ätherische Extract wurde mit frisch entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert, wobei ein Rückstand verblieb, der eine dicke, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit darstellte. Dieselbe wurde einer fractionierten Destillation im Vacuum unterzogen. Nach einem kleinen Vorlauf destillierte die Hauptmenge als farblose, dicke Flüssigkeit bei einem Drucke von 15 *mm* bei 135 bis 137° C. Bei der Rectification gieng die Flüssigkeit in gleicher Weise über. Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

- I. 0·1965 *g* Substanz verbrannten zu 0·4072 *g* CO₂ und 0·1893 *g* H₂O.
 II. 0·1742 *g* Substanz verbrannten zu 0·3631 *g* CO₂ und 0·1673 *g* H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	C ₄ H ₁₀ O ₂	C ₇ H ₁₆ O ₃
C	56·52	56·84	53·33	56·76
H	10·70	10·67	11·11	10·81

Die Analyse stimmt nicht auf das erwartete Glycol C₄H₁₀O₂, sondern es berechnet sich daraus ein Körper C₇H₁₆O₃. Um die Constitution dieses Körpers aufzuklären, führten wir eine Acetylierung des Körpers aus.

5 *g* Substanz wurden mit der sechsfachen Menge frisch destillierten Essigsäureanhydrids einen halben Tag lang gekocht. Hierbei trat eine schwache Gelbfärbung ein. Das Product wurde in Wasser gegossen und längere Zeit stehen gelassen. Es setzte sich am Grunde ein schweres Öl ab. Hierauf wurde mit Soda bis zur alkalischen Reaction versetzt, ausgeäthert, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rest in Vacuum fractioniert. Nach einem geringen Vorlauf gieng die Hauptmenge bei 136° unter einem Drucke von 14 *mm* über. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0·3152 *g* Substanz verbrannten zu 0·6615 *g* CO₂ und 0·2370 *g* H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für		3
		$C_8H_{14}O_4$	$C_{13}H_{22}O_6$	
C.....	57·23	55·17	56·93	
H.....	8·35	8·05	8·03	

Das Acetylderivat wurde einer Rectification unterzogen und gieng wieder bei 14 *mm* Druck scharf bei 136° über. Bei der Analyse fanden wir die Zahlen:

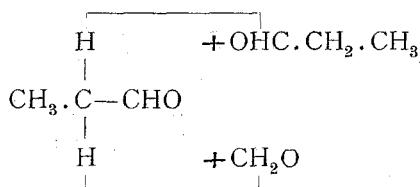
- I. 0·2423 g Substanz gaben 0·1751 g H₂O.
- II. 0·2023 g Substanz verbrannten zu 0·4232 g CO₂ und 0·1478 g H₂O.

In 100 Theilen:

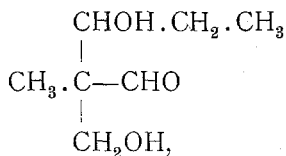
	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_8H_{14}O_4$	$C_{13}H_{22}O_6$
C.....	—	57·05	55·17	56·93
H.....	8·03	8·12	8·05	8·03

$C_8H_{14}O_4$ war für das Acetylderivat des gesuchten Glycols $C_4H_{10}O_2$ berechnet. Wiederum stimmte die Analyse nicht mit den von der Theorie für diesen Körper geforderten Werten überein, sondern innerhalb der Fehlergrenzen berechnete sich daraus ein Körper $C_{13}H_{22}O_6$.

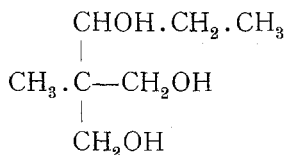
Nimmt man an, dass der Körper $C_7H_{16}O_3$, der sich oben aus der Analyse des vermeintlichen Glycols berechnete, ein Glycerin ist, also drei Hydroxylgruppen besitzt, dann muss er bei der Acetylierung den Körper $C_{13}H_{22}O_6$ geben, also den gleichen, den wir bei der Verbrennung fanden. Somit stellt $C_7H_{16}O_3$ thatsächlich ein Glycerin dar. Da man nun die Lieben-
Zeisel'sche Regel für Aldehydcondensationen, der kein einziger gegentheiliger Fall gegenübersteht, als giltig auch für diese Condensation annehmen darf, so ergibt sich für die Verbindung $C_7H_{16}O_3$ ohneweiters als einzig mögliche Constitutionsformel folgende:



condensierten sich zu dem Aldol:



das durch das anwesende Formalin und Kali zu dem Glycerin:



reduciert wurde, das also ein Pentan-3-ol (2-Dimethylol) ist. Übrigens behalten wir uns vor, die Constitution dieses Körpers durch geeignete Reactionen noch klarer zu beweisen.

Dieses Glycerin war aber nicht das einzige Condensationsproduct des Propion- und Formaldehyds mit alkoholischem Kali. In den letzten Theilen des im Schacherlapparate gewonnenen ätherischen Extractes blieb nach Abdunsten ein krystallinischer Körper zurück, der sich nach der Reinigung mit dem schon öfters beschriebenen Pentaglycerin identificieren ließ.

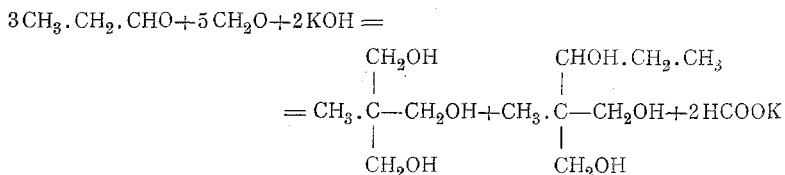
Um die bei der Condensation entstandene Säure zu fassen, wurde der Rückstand, der beim Extrahieren mit Äther geblieben war, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit gespanntem Wasserdampf destilliert, solange die übergelende Flüssigkeit noch saure Reaction zeigte. Wir bereiteten das Kalksalz, krystallisierten es um. Die Analyse ergab:

0·3015 g im Toluolbad getrocknetes Kalksalz gaben, bis zur Gewichtsconstanz geglüht, 0·1294 g Ca O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Ca C ₂ H ₂ O ₄
Ca	30·65	30·77

Die bei der Condensation entstandene Säure war also Ameisensäure. Somit spielte sich die Condensation wahrscheinlich nach folgender Gleichung ab:



Ebensowenig wie das Aldol $\text{CH}_3\cdot\overset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CHO}$ gelang es uns das Glycol $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ zu erhalten. Es scheint also, dass diese Verbindungen unter den obigen Umständen sich nicht bilden.

Es erübrigt uns noch die angenehme Pflicht, unserem verehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, sowie Herrn Dr. C. Pomeranz für die außerordentliche Liebenswürdigkeit, mit welcher sie uns jederzeit unterstützten, unseren wärmsten und herzlichsten Dank auszusprechen.
