

# Über ein Condensationsproduct aus Isobutyraldehyd und Benzaldehyd

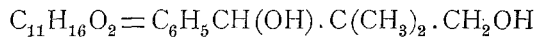
von

Milan Josef Stritar.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1899.)

Vor einigen Jahren haben Fossek<sup>1</sup> und Reik<sup>2</sup> durch die Einwirkung alkoholischen Kalis auf ein Gemenge von 2 Molekülen Isobutyraldehyd und 1 Molekül Benzaldehyd einen Glykol von der Formel:



erhalten.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben habe ich nun Versuche angestellt, um womöglich den diesem Glykol entsprechenden Aldol zu bereiten, da ein solcher bei den bisher bekannten derartigen Condensationen stets als Zwischenproduct aufgetreten ist.

Zu diesem Zwecke habe ich Anfangs ein Gemisch gleicher Moleküle Isobutyraldehyd und Benzaldehyd mit dem gleichen Volumen gesättigter Pottaschelösung zu condensiren versucht. Es schied sich nach ungefähr 36 Stunden ein Product von bald syrupöser, bald butter- oder käseartiger Consistenz ab, das jedoch sehr bedeutende Quantitäten unveränderten Benzaldehydes enthielt. Nachdem die im Folgenden angeführten Analysen dargethan hatten, dass im vorliegenden Falle 2 Moleküle Isobutyraldehyd mit einem Moleküle Benzaldehyd in Reaction getreten waren, habe ich meinen weiteren Condensationsversuchen dieses Verhältniss zu Grunde gelegt.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1890, 383.

<sup>2</sup> Dasselbst, 1897, 598.

### Darstellung und Verhalten der Verbindung $C_{15}H_{22}O_3$ .

Schüttelt man ein diesen Verhältnissen entsprechendes Gemenge der beiden Aldehyde<sup>1</sup> mit dem gleichen Volumen vollkommen gesättigter Pottaschelösung (andernfalls tritt die Reaction überhaupt nicht oder erst nach sehr langer Zeit ein), so beobachtet man nach etwa 24 Stunden an der Gefässwand Schlieren, und die Flüssigkeitsschichten trennen sich nur mehr langsam und schwierig; unter Bildung einer Emulsion wird schliesslich die Masse breiartig, wobei sie sich um ein Zehntel ihres Volumens zusammenzieht und gelinde erwärmt. Nicht lange darauf fällt das Condensationsproduct unter starker Erwärmung plötzlich aus in Form von Anfangs weichen, nach dem Erkalten aber ziemlich harten, schneeweissen Krumen. Man trennt sie von der Pottaschelösung, löst sie nach mehrmaligem Waschen mit Wasser in der zweieinhalbfachen Menge Benzol, wäscht mit Wasser und trocknet mit Chlorcalcium, um sodann das Lösungsmittel im Vacuum über Paraffin verdunsten zu lassen. Die Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren ungefähr 75% der berechneten Menge.

Durch mehrmalige Krystallisation kann das Product weiter gereinigt werden; es schmilzt dann zwischen 88 und 91°. Es kann zwar durch Waschen mit Petroläther und Aufbewahren über Paraffin von Benzaldehyd frei erhalten werden, doch gelingt es auf diesem Wege nicht, einen scharfen Schmelzpunkt zu erzielen. In diesem annähernd reinen Zustande erfolgt die Krystallbildung in benzolischer Lösung in dicken, concentrisch gruppirten Nadeln, die sich in fast allen gebräuchlichen organischen Solventien leicht lösen, am wenigsten noch in den niedrig siedenden Petrolkohlenwasserstoffen. In Wasser ist die Substanz unlöslich, doch wird sie noch von 50procentigem Weingeist aufgenommen. In Eisessig gelöst, fällt sie auf vorsichtigen Wasserzusatz in feinen Nadelchen aus, die einen Schmelzpunkt von 94° zeigen.

---

<sup>1</sup> Benzaldehyd frisch destillirt, Isobutyraldehyd durch Polymerisation gereinigt. Bei der Darstellung des letzteren aus Isobutylalkohol leistete das von Kahlbaum (B. B., 1896, 71) angegebene Siederohr vorzügliche Dienste.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

- I. 0·2260 g Substanz gaben 0·5925 g Kohlensäure und 0·1810 g Wasser.
- II. 0·2995 g Substanz gaben 0·7905 g Kohlensäure und 0·2370 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{11}H_{14}O_2$	$C_{15}H_{22}O_3$
C.....	71·50	71·98	74·16	72·00
H.....	8·89	8·79	7·87	8·80

Diese Analysenresultate sind nun eher mit der Formel  $C_{15}H_{22}O_3$  in Einklang zu bringen, die einem Producte der Condensation von zwei Molekülen Isobutyraldehyd und einem Molekül Benzaldehyd entsprechen würde. Einigermassen überraschend, steht dieses Ergebniss in Übereinstimmung mit der bereits oben erwähnten, nachträglich ermittelten Thatsache, dass bei Anwendung eines äquimolekularen Gemenges der beiden Aldehyde und genauer Einhaltung der angegebenen Reactionsbedingungen stets eine ansehnliche Menge Benzaldehyd nicht in Reaction tritt.

Behufs weiterer Bestätigung wurde die Moleculargewichtsbestimmung durchgeführt. Da der Körper bei einer versuchsweise vorgenommenen Destillation selbst unter einem Drucke von 14 mm nicht unverändert überging, sondern sich glatt in seine Componenten spaltete, musste auf eine Bestimmung der Dampfdichte verzichtet werden. Dagegen führten die Methoden von Raoult-Beckmann, sowohl die ebullioskopische als die kryoskopische zum gewünschten Ziele.

### I. Siedemethode.

(Lösungsmittel: Benzol; Siedepunkt  $80\cdot5^\circ$ ; Constante:  $26\cdot1$ .)

Gewicht des Lösungsmittels	Eingebrachte Substanz	Beobachtete Erhöhung	Daraus abgeleitetes Moleculargewicht	Berechnet
22·92	0·1605 g	$0\cdot068^\circ$	268·8	} 250
22·92	0·4135 g	$0\cdot175^\circ$	269·1	

## II. Gefriermethode.

(Lösungsmittel: Benzol; Schmelzpunkt: 6°; Constante: 50.)

Gewicht des Lösungsmittels	Eingebrachte Substanz	Beobachtete Erniedrigung	Daraus abgeleitetes Moleculargewicht	Berechnet
16·95	0·2445 g	0·301°	239·6	} 250
16·95	0·6041 g	0·660°	269·5	

Es erscheint sonach als bewiesen, dass in unserem Falle zwei Moleküle Isobutyraldehyd und ein Molekül Benzaldehyd unter Bildung eines Condensationsproductes in Reaction getreten sind.

Dasselbe Product entsteht auch in guter Ausbeute unter der Einwirkung festen Ätzkalis auf ein Gemenge der beiden Aldehyde.

16 g Isobutyraldehyd und 12 g Benzaldehyd wurden mit einem erbsengrossen Stück Ätzkali in luftdicht verschlossener Flasche unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Nach einigen Tagen schied sich eine geringe Menge Kaliumbenzoat am Boden ab. Es begannen kleine glänzende Krystalldrusen des Condensationsproductes am Kalistückchen anzuschliessen, deren Menge während eines Monates zunahm. Sodann wurden sie von der Flüssigkeit getrennt und ähnlich wie das früher durch Kaliumcarbonat erhaltene Product gereinigt. Die Flüssigkeit, welche noch intensiv nach Benzaldehyd und Isobutyraldehyd roch, blieb weitere zwei Monate (ohne Zusatz von Kalihydrat) sich selbst überlassen, wobei sich noch eine ziemliche Menge krustenförmig verwachsener, dicker Krystalltafeln abschied.

Die Eigenschaften des so erhaltenen Körpers waren dieselben, die bei dem nach früher beschriebener Methode mittelst Pottaschelösung erhaltenen beobachtet worden waren. Um jedoch diese Identität zweifellos nachzuweisen, habe ich auch diese Substanz der Elementaranalyse sowie der Moleculargewichtsbestimmung unterworfen.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0·2012 g Substanz gaben 0·5290 g Kohlensäure und 0·1560 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_3$
C.....	71·71	72·00
H.....	8·61	8·80

Auch die Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode mit Beckmanns Apparat (Lösungsmittel: Benzol; Siedepunkt: 80·5°; Constante: 26·1) steht hiermit in bester Übereinstimmung.

Gewicht des Lösungsmittels	Eingebrachte Substanz	Beobachtete Erhöhung	Daraus abgeleitetes Moleculargewicht	Berechnet
20·86	0·0826 °	0·038°	272·0	} 250
20·86	0·1699 g	0·085°	250·0	
20·86	0·2729 g	0·145°	235·5	

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen gelangte jedoch bloss die auf dem erstangegebenen Wege erhaltene Substanz zur Anwendung.

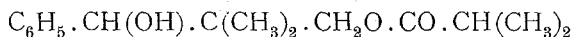
Eine gesättigte wässrige Lösung von Natriumacetat, während dreier Monate in Contact mit dem Gemisch der beiden Aldehyde, bewirkte hiebei keine Condensation.

Im Gegensatz zu den meisten bisher bekannten Aldolen zeichnet sich der Körper durch seine Beständigkeit gegen Luft- einwirkung sowie gegen Oxydationsmittel in der Kälte aus. Auch verträgt er in reinem Zustande mehrstündiges Erhitzen mit Wasser ohne nennenswerthe Zersetzung, wobei sich ein

Theil mit den Dämpfen verflüchtigt. Doch treten auch hier schon seine Spaltungsproducte, Isobutyraldehyd und Benzaldehyd, in noch wahrnehmbarer Menge auf. Indessen vermögen schon relativ sehr geringe Mengen von Verunreinigungen bei der erwähnten Operation den totalen Zerfall zu bewirken. Ähnlich wirkt verdünnte Essigsäure in der Wärme, leicht und vollständig; aber erfolgt die Spaltung beim Kochen mit zehnpromcentiger Schwefelsäure. Ich habe 5 g in dieser Weise behandelt und dann mit Wasserdampf abdestillirt. Die in dem nur sehr schwach sauren Destillat befindlichen Öltropfen wurden abgehoben und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei sie sich als ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Benzaldehyd erwiesen. Der Rest des Isobutyraldehydes konnte der wässrigen Flüssigkeit durch Äther entzogen werden. Ganz ähnlich, nur weit energischer wirkt verdünnte Kalilauge, doch wird in diesem Falle der abgespaltene Isobutyraldehyd sofort weiter verändert; sehr geringe Mengen des (an sich geruchlosen) Condensationsproductes verrathen sich durch den beim Erwärmen mit stark verdünnter Kalilauge auftretenden intensiven Geruch nach Benzaldehyd.

Auf ammoniakalische Silberlösung übt das vorliegende Präparat weder in der Kälte, noch beim Erhitzen eine reduzierende Wirkung aus; erst auf Zusatz einiger Tropfen Kalilauge beginnt die Abscheidung eines Silberspiegels. Gleichzeitig ist aber deutlicher Benzaldehydgeruch wahrzunehmen, weshalb die Entstehung des Spiegels wahrscheinlich auf Rechnung der als Spaltungsproducte gebildeten Aldehyde zu setzen ist.

Der Zerfall beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure beweist, dass meine Verbindung nicht die Constitution eines Esters, gemäss der Formel

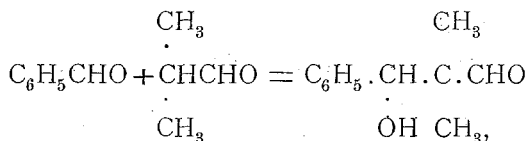


oder einer ähnlichen, analog dem von Brauchbar und Kohn<sup>1</sup> untersuchten Oktoglykolisobutytrat besitzen kann, da sonst im Destillat Isobuttersäure oder Benzoësäure als Verseifungsproduct in reichlicher Menge hätten vorhanden sein müssen.

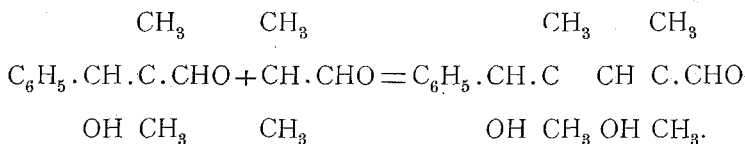
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1898, 16.

Eine »Paraldehydformel« mit drei Sauerstoffbindungen wäre wohl kaum in Betracht zu ziehen, da bisher wenigstens eine derartige Condensation durch alkalische Agentien nicht beobachtet worden ist.

Am nächstliegenden ist es vielmehr anzunehmen, dass in erster Phase ein Molekül Isobutyraldehyd mit einem Molekül Benzaldehyd zusammentritt unter Bildung eines normalen Aldols:



an welches sich sodann ein zweites Molekül Isobutyraldehyd anlagert:



### Verhalten gegen Hydroxylamin.

Um festzustellen, ob der vorliegende Körper freie Aldehydgruppen enthält, habe ich mich bemüht ein Oxim desselben darzustellen, allerdings mit negativem Erfolg.

3 g Substanz, in Weingeist gelöst, wurden mit der auf eine Carbonylgruppe berechneten Menge durch Natriumcarbonat in Freiheit gesetzten Hydroxylamins im Wasserbade während einiger Stunden nahe dem Sieden erhalten; dann wurde ungefähr die Hälfte des Weingeistes abdestillirt, wobei im Destillat kein Oxim, wohl aber Isobutyraldehyd in beträchtlicher Menge zu finden war; der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und im Schacherlischen Extractionsapparate mit Äther erschöpft. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb ein Syrup, der sich als ein, freien Benzaldehyd enthaltendes Gemenge der Oxime von Isobutyraldehyd und Benzaldehyd erwies.

Dieser offenbar eingetretene Zerfall des Productes konnte aber vielleicht durch etwas zu starkes Erwärmen der Lösung herbeigeführt worden sein. Ich habe es daher nicht unterlassen,

die Einwirkung bei sehr gelinder Wärme 48 Stunden hindurch vor sich gehen zu lassen, habe auch den Weingeist unter vermindertem Druck abdestillirt, ohne dass es mir gelungen wäre, neben freiem Isobutyraldehyd und Benzaldehyd und ihren Oximen (identificirt durch ihren Siedepunkt unter einem Drucke von 12 *mm*) ein Oxim des Condensationsproductes zu isoliren.

Da, wie aus dem Nachfolgenden ersichtlich, ein Phenylhydrazon mit Leichtigkeit zu erhalten war, habe ich die Versuche mit Hydroxylamin nicht weiter fortgesetzt.

### Einwirkung von Phenylhydrazin.

Eine alkoholische Lösung von 5 *g* der Substanz wurde mit der auf einen Oxosauerstoff berechneten Menge reinen, frisch destillirten Phenylhydrazins versetzt und zwei Stunden im Wasserbade unter thunlichstem Luftabschluss auf 60—70° erwärmt. Die schwach röthlichgelb gefärbte Flüssigkeit wurde im Kolben erkalten gelassen und sodann ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht.

Nach kurzem Stehen begannen sich Krystallblättchen auszuscheiden, die nach zwei Tagen eine harte, trockene, gelblich gefärbte Krystallkruste bildeten. Die Masse wurde mit Weingeist verrieben, abgesaugt, nach wiederholtem Waschen mit Weingeist auf eine Thonplatte gestrichen und endlich im Vacuum völlig getrocknet. Sie stellte jetzt ein weisses, an der Luft dunkler werdendes Krystallpulver vom Schmelzpunkte 117° dar und gab deutlich die Lassaignische Stickstoffreaction.

In völlig reinem Zustande scheint die Substanz luftbeständig zu sein. Doch gelang es nicht, die jedenfalls nur sehr unbedeutenden Verunreinigungen zu entfernen, da beim Umkrystallisiren aus warmem Alkohol statt eines krystallisirten Productes meistens ein dunkel gefärbter Syrup resultirte, der in keiner Weise zur Krystallisation zu bringen war.

Trotzdem waren die bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen vollkommen befriedigend.

I. 0·2028 *g* Substanz gaben 0·5654 *g* Kohlensäure und 0·1348 *g* Wasser.

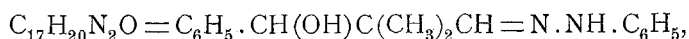


II. 0·2414 g Substanz gaben bei  $B = 751\cdot0$  mm und  $T = 19\cdot5^\circ$   
 C.  $22\cdot0$  cm<sup>3</sup> Stickstoff, abgelesen über 40procentiger Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
C . . . . .	76·04	—	76·12	74·12
H . . . . .	7·39	—	7·46	8·24
N . . . . .	—	10·49	10·45	8·23

Höchstwahrscheinlich liegt also hier das Hydrazon des dem Fosseck-Reikischen Glykols entsprechenden Aldols vor:



dessen Entstehung unschwer einzusehen ist.

Hiedurch erscheint das Vorhandensein wenigstens einer Aldol-Kuppelung bewiesen und die Annahme gerechtfertigt, es habe sich zunächst ein Molekül Isobutyraldehyd mit einem Molekül Benzaldehyd zu einem Aldol condensirt. An dieses Condensationsproduct tritt sogleich ein zweites Molekül Isobutyraldehyd, was die Bildung des trimolecularen Körpers veranlasst. Dieses dritte Molekül steht aber mit den beiden anderen in einer ungleich loseren Bindung, weshalb es nicht unangebracht ist anzunehmen, dass ebendiese Bindung keine Kohlenstoffbindung sei. Vielmehr ist dieselbe meiner Meinung nach eine ätherartige und enthält das trimoleculare Product keine freie Aldehydgruppe.

Hiemit im Einklange steht das

### Verhalten des Körpers bei der Einwirkung reducirender Agentien.

8 g des Präparates, in ungefähr 500 cm<sup>3</sup> 50procentigem Weingeist gelöst, wurden mit dem Dreifachen der zur Reduction zweier Aldehydgruppen erforderlichen Menge amalgamirten Aluminiumbleches in üblicher Weise behandelt.

Nach einer Woche war das Aluminium vollständig verbraucht. Nunmehr wurde die Flüssigkeit von der abgeschiedenen

Thonerde durch Absaugen getrennt und durch Destillation im Vacuum stark eingengt. Der Kolbeninhalt trübte sich durch ausgeschiedene Öltropfen, die alsbald erstarrten und sich als ziemlich reines, unverändertes Ausgangsmaterial erwiesen. Das von dem letzteren getrennte Filtrat gab beim Schütteln mit Äther an denselben Isobutyraldehyd und Benzaldehyd ab, die nach dem Abdestilliren des Äthers an ihrem Siedepunkt erkannt wurden. Irgend wahrnehmbare Mengen eines (höher siedenden) Glykols hatten sich nicht gebildet, auch gelang es nicht, Isobutylalkohol oder Benzylalkohol mit Sicherheit nachzuweisen. Vom Ausgangsmaterial wurden im Ganzen 6 g rein und nahe an 1.5 g in ihre Spaltungsproducte zerlegt wiedergewonnen.

Da somit Aluminiumamalgam, trotz seiner günstigen Eigenschaft, die Neutralität der Lösungen nicht zu stören, unverwendbar war, musste ein anderes Reductionsmittel versucht werden. Als solches verwendete ich, ungeachtet mancher Bedenken, vierprocentiges Natriumamalgam.

Bei der ausserordentlichen Zersetzlichkeit des Condensationsproductes war es vollkommen unthunlich, das Reductionsmittel auf die Substanz etwa in wässerig-weingeistiger Lösung einwirken zu lassen, da das auftretende Alkali im Vereine mit der selbst durch vorzügliche Kühlung nicht zu vermeidenden localen Erwärmung unzweifelhaft spaltend eingewirkt hätte.

Es wäre zwar möglich gewesen, durch successiven Zusatz genau titrirter Säure die Flüssigkeit stets annähernd neutral zu halten, doch dauert es immerhin eine gewisse, wenn auch nur kurze Zeit, bis das eben entstehende Natriumhydroxyd abgestumpft wird.

Ich habe mich daher verdünnter Essigsäure als Lösungsmittel bedient. 2 g Substanz wurden in Eisessig gelöst und so lange Wasser zugesetzt, bis sich eine bleibende Trübung bemerklich machte, welche dann durch Zusatz von etwas Eisessig wieder beseitigt wurde. Das Natriumamalgam wurde sodann in erbsen- bis bohnergrossen Stücken unter guter Kühlung eingetragen. Nach dem vollständigen Verbräuche des Amalgams wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge genau neutralisirt und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther erschöpft.

Nach dem Verdunsten desselben wurde der Rückstand der fractionirten Destillation bei einem Drucke von 14—16 *mm* unterzogen, wobei Anfangs ein Weniges bei ungefähr 50° überging. Sodann folgte die Hauptmenge bei 72°, reichliche Quantitäten Benzaldehyd enthaltend. Es trat darauf wieder ein Stillstand in der Destillation ein, während das Thermometer auf 120° stieg. Nun destillirte wieder eine Fraction über, während gleichzeitig der Druck um einige Millimeter zunahm, ein Zeichen eingetretener Zersetzung. Auch dieser Antheil enthielt hauptsächlich Benzaldehyd neben wenig Isobutyraldehyd, wohl deswegen, weil derselbe unter einem so niedrigen Drucke nur schwierig zu verdichten ist. Der unbedeutende braungefärbte Rückstand roch gleichfalls ziemlich stark nach Bittermandelöl.

Die Substanz scheint somit auch diesmal entweder gar nicht oder doch erst nur nach vorhergegangener Zerlegung in ihre Bestandtheile angegriffen worden zu sein. Nachweisbare Mengen des Reikischen oder eines anderen, dem trimolecularen Condensationsproduct entsprechenden Glykols hatten sich nicht gebildet.

### Verhalten bei der Oxydation.

Ich habe schon früher hervorgehoben, dass das in mancher Beziehung so ausserordentlich zersetzliche Präparat der Einwirkung von Oxydationsmitteln in der Kälte in hohem Grade widersteht. Verdünnte wässrige Chromsäurelösung zum Beispiel bleibt sogar bei nicht allzulänglichem Kochen so gut wie ohne jede Einwirkung, was auch von einer ziemlich concentrirten Auflösung von Chromsäure in Eisessig bei Zimmertemperatur behauptet werden kann.

Auch einprocentige Kaliumpermanganatlösung übt beim Stehen und Schütteln in der Kälte auf die in Wasser vertheilte Substanz kaum einen Einfluss aus. Erst beim Erwärmen auf ungefähr 70° tritt plötzlich eine Reaction ein. Hingegen greift angesäuerte Kaliumpermanganatlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur an:

Ich habe 10 g meiner Verbindung in fester Form auf diesem Wege zu oxydiren versucht. Zu der in Wasser aufgeschwemmten Substanz wurde absatzweise eine mit 6 g concentrirter Schwefel-

säure versetzte Lösung von 6 g  $\text{KMnO}_4$  in der hundertfachen Menge Wasser gefügt und unter zeitweiligem Umschütteln sich selbst überlassen. Nach zwei bis drei Tagen konnte der ausgeschiedene Braunstein nebst der unveränderten Substanz abfiltrirt werden. Nachdem der erstere mittelst schwefliger Säure entfernt worden war, hinterblieb eine grauweisse Materie (7·8 g), unveränderte Substanz. Beim Aufarbeiten der vom Braunstein abfiltrirten trüben Flüssigkeit trat neben geringen Quantitäten von Isobutyraldehyd und Benzaldehyd, die sich wohl erst beim Abdestilliren des Reactionsproductes im Wasserdampfstrom gebildet haben mochten, sowie von Kohlensäure, Essigsäure, Isobuttersäure und Benzoësäure ein neutrales, in Wasser unlösliches Öl von deutlich aromatischem Geruche zu Tage; seine nur geringe Menge gestattete jedoch keine weitere Reinigung, zumal da es unmöglich war, eine Krystallisation zu erzielen. Ich habe es daher auch nicht näher untersucht.

Diese Methode leidet an dem Übelstande, dass die zu oxydirende Substanz sich leicht zusammenballt, in diesem Zustande von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd umschlossen und so vor der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels geschützt wird, daher der unvollständige Verlauf der Reaction, die aber anderseits theilweise zu weit geht.

Auch wurde dieser Versuch nicht weiter fortgesetzt, da es mir gelungen ist, durch Anwendung eines mit Wasser mischbaren, gegen übermangansaures Kali widerstandsfähigen Lösungsmittels befriedigende Resultate zu erreichen. Zu diesem Zweck eignete sich ganz vorzüglich das von Herrn Prof. Zeisel mir freundlichst angerathene Pyridin. Zur Verwendung gelangte ein bei 114—116° übergehendes Handelsproduct, das durch mehrstündiges Erhitzen mit 5% seines Gewichtes an Kaliumpermanganat unter Zusatz von etwas Wasser gereinigt worden war.

10 g des Condensationsproductes wurden in 100  $\text{cm}^3$  Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 3 g Kaliumpermanganat (der auf eine Aldehydgruppe berechneten Menge) in 60  $\text{cm}^3$  Wasser unter Kühlung vermischt. Schon nach kurzer Zeit begann die Reaction, die innerhalb weniger Stunden beendet war. Doch konnte der Braunstein wegen seines anfänglich

colloidalen Zustandes erst nach zwei Tagen abfiltrirt werden. Er wurde sodann mit Weingeist gewaschen und diese Waschflüssigkeit, mit dem Filtrate vereinigt, im Vacuum bei einer  $50^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur zum allergrössten Theile abdestillirt. Der Rückstand wurde mit  $100\text{ cm}^3$  Wasser übergossen und ein gleiches Flüssigkeitsquantum abdestillirt. Durch eine nochmalige Vornahme dieser Operation gelang es, einen von Pyridin völlig freien Destillationsrückstand zu erhalten. Derselbe stellte eine Anfangs durch ausgeschiedene Öltröpfchen stark getrübe Flüssigkeit dar, aus der beim Erkalten ein krystallisirter Körper ausfiel, wie sich bei der Untersuchung herausstellte, unveränderte Substanz, im Gewichte von  $6.6\text{ g}$ . Das Filtrat will ich der Kürze halber mit *A* bezeichnen.

Das Pyridin enthaltende Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden des Geruches übersättigt und im Wasserdampfstrom destillirt. Die übergegangene Flüssigkeit wurde, da sie deutlich den Geruch des Pyridins zeigte, mit Schwefelsäure in reichlichem Überschuss versetzt und mit Äther erschöpft. Nach dem Abdunsten desselben hinterblieb eine geringe, zur Untersuchung nicht ausreichende Menge (kaum  $0.25\text{ g}$ ) desselben Öles, dessen ich bereits bei der Beschreibung des Oxydationsversuches mit saurer Permanganatlösung Erwähnung gethan habe.

Zur Gewinnung der allenfalls gebildeten flüchtigen Säuren wurde das oben erwähnte Filtrat *A* mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und alles Flüchtige mit Wasserdampf abgeblasen. (Der Rückstand sei = *B*.) Das Destillat verbrauchte bei der Titration  $30\text{ cm}^3$  Natronlauge, entsprechend ungefähr  $0.3\text{ g}$  Natriumhydroxyd. Die getrockneten Natronsalze (sie wogen  $0.9\text{ g}$ ) wurden zur Abscheidung der Säure mit einer der früher angewandten Lauge äquivalenten Menge titrirter Schwefelsäure zerlegt und die Säuren mit Wasserdampf übergetrieben. Aus der wässrigen Lösung konnte durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff Benzoësäure, mit etwas Isobuttersäure verunreinigt, gewonnen und auf mikroskopischem Wege durch ihre charakteristischen Formen identificirt werden. Die dergestalt von Benzoësäure befreite Flüssigkeit gab an Äther Isobuttersäure ab, welche durch ihr Silbersalz erkannt wurde.

Es hatte sich ungefähr doppelt soviel Isobuttersäure als Benzoesäure gebildet.

Aus dem nunmehr von allen flüchtigen Säuren freien Retortenrückstand *B* schied sich nach dem Einengen ein Körper in weissen Flocken aus, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unscharf bei 123—124° schmolz. Eine weitere Quantität desselben Productes konnte der Mutterlauge mit Hilfe von Äther entzogen werden. Beide Partien (zusammen ungefähr 1 g) zeigten ein vollkommen übereinstimmendes Verhalten und gaben sich als eine nur wenig verunreinigte Säure von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{14}O_3$  zu erkennen. Hier die Ergebnisse der Elementaranalyse:

0·1639 g Substanz gaben 0·4083 g Kohlensäure und 0·1070 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{11}H_{14}O_3$	$C_{15}H_{22}O_4$
C.....	67·94	68·04	66·13
H.....	7·25	7·21	8·27

Eine Säure von gleicher Zusammensetzung, Phenyloxy-pivalinsäure, haben Fittig und Jayne<sup>1</sup> nach der Perkin'schen Reaction aus Benzaldehyd, Natriumisobutytrat und Isobuttersäureanhydrid erhalten, während Ott<sup>2</sup> dieselbe genauer untersucht und einige Derivate derselben dargestellt hat. Mit den von den genannten Autoren angegebenen Eigenschaften dieser Säure stimmen die von mir an der meinigen beobachteten vollkommen überein.

Sie ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem dagegen schwer löslich und wird unter Benützung dieses Umstandes in Form von feinen Nadeln erhalten. Zur weiteren Reinigung habe ich einen Theil aus einem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Äther umkrystallisirt, wie dies auch Fittig und Jayne gethan haben; nach dieser Behandlung

<sup>1</sup> Annalen, 216, 115.

<sup>2</sup> Dasselbst, 227, 61.

zeigte sie den Schmelzpunkt von  $133^{\circ}$ , welcher mit dem in der Literatur angegebenen ( $134^{\circ}$ ) genügend übereinstimmt.

Zum Nachweise der Identität habe ich ein Silbersalz und ein Baryumsalz dargestellt.

### Silbersalz.

Die Säure wurde in etwas Wasser vertheilt und die berechnete Menge Ammoniak zugegeben. Ein geringer Rückstand wurde durch ein Baumwollfilterchen entfernt und das klare Filtrat mit der theoretischen Menge fünfprocentiger Silbernitratlösung versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Ammoniakreaction gewaschen und nach dem Trocknen im Vacuum zur Analyse verwendet. Um die Säure wiedergewinnen zu können, habe ich das Silber mit Salzsäure als Chlorsilber ausgefällt, dieses zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, mit Äther und wieder mit Alkohol durch Decantation gewaschen, endlich den auf das Filter gebrachten Rückstand in der üblichen Weise behandelt.

0·2701 g Substanz lieferten 0·1260 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{11}H_{13}O_3Ag$
Ag . . . . .	35·11	35·52

Obschon sich hieraus ziemlich zweifellos ergibt, dass meine Säure mit der von Fittig und Jayne sowie von Ott erhaltenen identisch ist, habe ich noch nach der von Letzterem befolgten Methode ein

### Baryumsalz

dargestellt.

Dasselbe krystallisirte aus heissem Wasser in dünnen, glänzenden Blättchen und gelangte in lufttrockenem Zustande zur Analyse.

0·1032 g Substanz verloren, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, 0·0192 g Wasser und lieferten 0·0368 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba+6H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O . . . . .	18·60	17·12
Ba . . . . .	20·97	21·71

Es würde sich hieraus der Krystallwassergehalt mit 6 Molekülen berechnen, wogegen Ott nur 4 Moleküle gefunden hat. Eine Wiederholung der Analyse ist mir mangels genügender Substanzmengen nicht möglich gewesen, und muss daher diese Frage als gegenwärtig noch ungelöst bezeichnet werden.

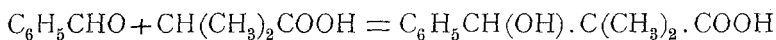
Sieht man übrigens von der Wasserbestimmung ab, so ergibt sich als Gehalt der trockenen Substanz:

In 100 Theilen:

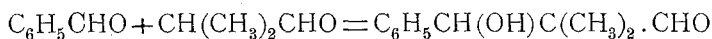
	Gefunden	Berechnet für (C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba
Ba . . . . .	25·76	26·19,

welches Resultat in Anbetracht der geringen angewendeten Substanzmenge wohl noch befriedigend ist.

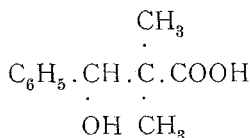
Berücksichtigt man noch, dass die Entstehung der Fittig-Ott'schen Phenyloxypivalinsäure nach der Gleichung



der Entstehungsweise eines Aldols nach der Würtzischen Synthese, in unserem Falle:



vollkommen analog ist, so kann darüber wohl kein Zweifel bestehen, dass die durch Oxydation meines Condensationsproductes mit Kaliumpermanganat erhaltene Säure wirklich Phenyloxypivalinsäure darstellt und die in der Formel



ausgedrückte Constitution besitzt.



Damit erscheint nun aber auch bewiesen, dass das genannte Condensationsproduct wenigstens elf direct aneinander gebundene Kohlenstoffatome enthält; wie die übrigen vier des zweiten Isobutyraldehydmoleküles an den ersten Complex gebunden sind, ist fürs Erste noch ungewiss und sollen die Versuche in dieser Richtung von anderer Seite fortgesetzt werden, da mir die Fortführung derselben aus äusseren Gründen erschwert ist.

---

Es obliegt mir nun noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, für die ausserordentliche Liebenswürdigkeit zu danken, mit der er mich bei der Ausführung obiger Versuche unterstützt und gefördert hat.

---