

Über das Aldol des synthetischen Isopropylacetaldehydes

von

J. Rainer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1904.)

Schon vor Jahren waren Arbeiten erschienen über ein eigentümliches Polymeres des Valeraldehydes aus Amylalkohol. So hatte Borodin (Berl. Ber., 5, 481; 6, 983) durch Kondensation mit festem Kali eine dicke, zähe Flüssigkeit erhalten, die, über Sodalösung aufbewahrt, Kristalle abschied. Bruylants (Berl. Ber., 8, 414) hatte gelegentlich beim Aufbewahren von Valeraldehyd über trockener Pottasche eine kristallinische Masse erhalten. Gäß und Hell (Berl. Ber., 8, 369) haben auch über ein dickes, zähes Kondensationsprodukt des Valeraldehydes berichtet. L. Kohn hatte nun, um die Widersprüche zu beseitigen, vor einigen Jahren¹ die Einwirkung verschiedener Agentien auf den genannten Aldehyd untersucht und den dicken, zähen Körper, den er dabei erhielt, als Aldol gekennzeichnet und beschrieben. Doch hat er ebenso, wie alle vor ihm, kein reines Ausgangsprodukt in Anwendung gezogen. Sie alle hatten den durch Oxydation des käuflichen Amylalkohols dargestellten Aldehyd in Händen. Dieser Amylalkohol ist aber ständig mit Isomeren gemengt, die durch Destillation sich nicht trennen lassen; und wenn auch die Polarisations ebene nur wenig oder gar nicht gedreht wird, so ist das kein Kriterium für die Reinheit, denn die optisch aktiven Amylalkohole können auch in racemischer Form vorliegen und sich dadurch der Beobachtung entziehen.

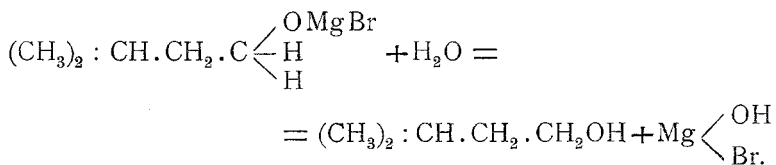
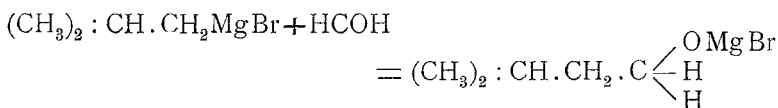
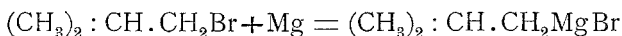
¹ Monatshefte XVII. 141, XVIII. 203.

Herr Hofrat Lieben machte es mir nun zur Aufgabe, die Ergebnisse bei Anwendung von synthetischem Isopropylaldehyd zu prüfen.

Diesen Aldehyd stellte ich mir zuerst durch trockene Destillation von valeriansaurem und ameisensaurem Kalk dar. Die Valeriansäure wurde dazu aus Isopropylmalonsäureester gewonnen. Die Ausbeute betrug dabei 10 bis 15%. Doch wurde ich bald auf eine andere Art der Darstellung gelenkt.

Grignard (Ann. d. Ch. et Ph., 1901) hatte gefunden, daß durch Einwirkung von Magnesium auf Halogenalkyle bei Gegenwart von Äther sich Magnesiumhalogenalkyl bildet. Tissier hatte nun (Comptes Rendus, Bd. 134, p. 107/108) darauf Formaldehyd einwirken lassen. Dieses addiert sich, wie er fand und bildet ein Produkt, das, mit Wasser zusammengebracht, den nächst höheren Alkohol liefert.

Die Versuche, die ich daraufhin im Verein mit Lichtenstern und Ehrenfreund machte, fielen derart günstig aus, daß ich mir nur mehr auf diese Weise den Isobutylcarbinol und daraus durch Oxydation den zugehörigen Aldehyd erzeugte. Um den genannten Aldehyd zu erhalten, wurde vom Isobutylbromid, das von Kahlbaum bezogen war, ausgegangen. Für dieses stellen sich die Reaktionen folgendermaßen:



Da zum Gelingen der Reaktion völlig alkohol- und wasserfreier Äther benötigt wird, wurde der käufliche zehnmal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und über Phosphorpentoxyd abdestilliert. Weiters ist auch die Menge desselben maßgebend, denn je mehr Äther, desto mehr und

besser wird das Magnesium verbraucht. Auf 1 kg Isobutylbromid werden etwa $2\frac{1}{2}$ bis 3 l Äther benötigt. Zur Darstellung geht man nun am besten folgendermaßen vor: In einen Kolben, den die Flüssigkeit zur Hälfte füllt, bringt man sehr grob zerstückeltes, gereinigtes Magnesiumband in der berechneten Menge ein. Derselbe wird mit möglichst weitem Kugelkühler und mit Tropftrichter versehen, der Kork mit Wasserglas gedichtet. Alles muß peinlich trocken sein. Der Kühler wird durch ein Chlorcalciumrohr oben geschlossen. Man bringt nun auf das Magnesium ein Gemisch von gleichen Teilen Äther und Bromid, so daß abwechselnd gleiche Mengen des Gemisches und reinen Äthers zufließen gelassen werden. Nach der ersten Portion, etwa 100 cm^3 , muß etwas gewartet werden, denn die Einwirkung geschieht nicht sofort. Erst allmählich beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, weiße Flocken bilden sich, am Magnesium treten Bläschen auf, bis plötzlich lebhaftes Aufsieden eintritt. Die Reaktion wird nun so stürmisch, daß sich der Äther im Kühler zu stauen beginnt. Es hat sich herausgestellt, daß es nicht gut ist, da das Reaktionsgemisch zu kühlen. Man soll es womöglich vermeiden und den Äther durch Bespritzen der oberen Kolbenhälfte mit Wasser zur Kondensation bringen, denn je heftiger die Reaktion, um so vollständiger wird das Magnesium verbraucht, was für die Ausbeute sehr von Belang ist. Wenn die Reaktion sich soweit gemäßig hat, daß der Äther nicht mehr zum Sieden kommt, erwärmt man noch einige Stunden auf dem Wasserbade und trägt dann festes Trioxymethylen in der berechneten Menge ein. Anfangs ist auch hier die Reaktion ziemlich heftig. Man erwärmt nun 2 Tage auf dem Wasserbade, destilliert dann einen Teil des Äthers ab und erwärmt noch einen Tag, wobei der Rest des Trioxymethylens in Lösung geht. Das Produkt ist eine schmutzige zähe Flüssigkeit oder auch fest, wenn zu viel Äther abdestilliert wurde. Man gießt nun diese konzentrierte ätherische Lösung auf Eis, wobei unter Aufsieden des Äthers der Amylalkohol sich abscheidet. Das basische Magnesiumbromid wird durch Schwefelsäure in Lösung gebracht. Man hebt die schwimmende Schicht ab, äthert die wässrige Lösung aus und kann nun so durch öfteres Fraktionieren den

Alkohol erhalten. Sein Siedepunkt stimmt mit den vorliegenden Angaben überein; er ist 131° C.

Zur Verarbeitung wurde die Fraktion von 125 bis 135° C. verwendet. Der Aldehyd wurde nach der Lieben'schen Oxydationsmethode dargestellt. Sein Siedepunkt stimmt mit dem von Cihlar gefundenen überein. Für die Kondensationen wurde der von 90 bis 95° übergehende Anteil in Betracht gezogen. Die Ausbeute an Alkohol betrug 50% der aus dem Bromid berechneten Menge, die an Aldehyd 50 bis 55% der aus dem Alkohol berechneten Menge.

Das Aldol.

20 g des so gewonnenen Aldehydes wurden mit gleichem Volumen gesättigter Pottaschelösung versetzt, 4 Wochen stehen gelassen und dann einige Tage geschüttelt. Die Flüssigkeit hatte sich fast gar nicht kontrahiert und den Geruch nicht verändert. Sie wurde von der Pottaschelösung getrennt, gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei 18 mm Druck ging zuerst der größte Teil bei ganz niedriger Temperatur über; es war der unberührt gebliebene Aldehyd. Nach einem kleinen Anteil bei 80 bis 90° C. ging der Rest bei 110 bis 120° über, ohne Höhersiedendes im Kolben zu hinterlassen. Die Fraktion 80 bis 90° war, nach der Lage des Siedepunktes, nach dem Geruch und nach der Bromaddition zu schließen, der ungesättigte Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, der bei der Einwirkung von Pottasche auf den Isopropylacetaldehyd bei höherer Temperatur fast ausschließlich entsteht. Kohn gibt seinen Siedepunkt zu 86° C. bei 20 mm Druck an. Auch er, wie alle andern vor ihm hatten ihn immer bei Kondensationsversuchen nebenbei erhalten. Die Fraktion 110 bis 120° aber mußte das Aldol sein, wenn Kohn den Siedepunkt desselben, 120° bei 18 mm Druck, richtig angegeben hatte. Eine Analyse, für die die Substanz eben hinreichte, bestätigte die Vermutung.

0.1453 g Substanz gaben 0.3699 g CO_2 und 0.1510 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf Aldol $C_{10}H_{20}O_2$
C	69.43	69.68
H	11.55	11.73

Daß nicht der ganze Aldehyd in Reaktion getreten war, lag an der tiefen Temperatur, bei der kondensiert wurde, die höchstens 10° betrug. Das Aldol war dickflüssig und setzte nach längerer Zeit feine Nadeln ab. Es schien also Kristallform zu besitzen, was durch den folgenden Kondensationsversuch bestätigt wurde.

Derselbe wurde mit Kali unternommen. Doch wirkte festes Kali weder bei 0° , wie Borodin, noch bei gewöhnlicher Temperatur ein, wie Kohn behauptet. Selbst bei höherer Temperatur fand keine Kondensation statt. Erst wie einige Tropfen Wasser hinzugefügt wurden, wobei die Erwärmung, die auftrat, durch Kühlung hintangehalten wurde, trat allmählich Kontraktion ein. Die Flüssigkeit wurde dabei immer dicker, bis schließlich Kristalle sich abschieden und die ursprüngliche Flüssigkeit sich als Kristallbrei darstellte. Wie sich herausstellte, geht man dabei am besten folgendermaßen vor: Der Aldehyd wird mit wenig Wasser versetzt und festes Kali — auf 20 g Aldehyd 1 g KOH — nach und nach eingetragen. Jedesmal erwärmt sich die Flüssigkeit und es muß daher entsprechend gekühlt werden, denn ein zu starkes Abkühlen kann die Kondensation ganz verhindern. Das Temperatur-optimum liegt bei 20 bis 25° C. Steigt die Temperatur über 30° , so entsteht schon fast nur mehr ungesättigtes Aldehyd. Die Masse wird dabei immer dicker, bis schließlich Kristalle abgeschieden werden. Man nimmt in Äther auf, fügt Wasser hinzu und leitet CO_2 ein. Die ätherische Lösung wird dann isoliert, mit Wasser gut gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers schießen schöne Kristalle an, die aber in ziemlich viel Flüssigkeit eingebettet sind. Dieselbe wird an der Pumpe abgesaugt und die Kristalle zwischen Filtrierpapier gut abgepreßt. Diese abgesaugte Flüssigkeit ist, wie konstatiert werden konnte, eine Lösung von Aldol in einem Gemenge von ungesättigtem Aldehyd und wenig Valeraldehyd.

Die Kristalle sind zarte, weiße, seidenglänzende Nadeln von schwachem angenehmen Geruch und besitzen die Zusammensetzung des Aldols.

- I. 0·152 g Substanz gaben 0·3882 g CO₂ und 0·1566 g H₂O.
 II. 0·1792 g Substanz gaben 0·4572 g CO₂ und 0·1837 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet auf
	I.	II.	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
C.....	69·65	69·59	69·68
H.....	11·45	11·39	11·62

Mehrfach umkristallisiert schmolz der Körper bei 83 bis 84° C., was mit dem Schmelzpunkt, den Bruylants bei seinen Kristallen fand, sehr gut stimmt. Auch der Schmelzpunkt, den Borodin für sein Produkt fand, nämlich 70° C., dürfte nur durch Verunreinigungen so herabgedrückt sein. In Wasser ist das Aldol gar nicht löslich, aber sehr gut in Äther, Chloroform, Benzol, weniger in Alkohol, besonders wenn er nicht absolut ist.

Molekulargewichtsbestimmungen gaben folgende Werte:

Kryoskopisch in Benzol = 12·09 g.

Substanz	Depression	Molekulargewicht
0·0478	0·72	276
0·0952	0·136	290
0·1398	0·194	296

Ebullioskopisch in Benzol = 17·04 g.

Substanz	Elevation	Molekulargewicht
0·1187	0·08	227
0·2617	0·17	236
0·4361	0·28	240

Ebullioskopisch in Chloroform = 23·79 g.

Substanz	Elevation	Molekulargewicht
0·1711	0·155	166
0·3181	0·295	162
0·4846	0·425	169

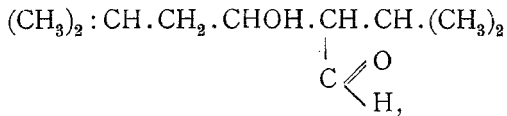
Molekulargewicht berechnet auf $C_{10}H_{20}O_2$ einfach 172, doppelt 344.

Die Bestimmungen in Benzol geben Mittelwerte zwischen einfachen und Doppelmolekeln und zeigen, daß in siedendem Lösungsmittel die Doppelmolekeln zur Hälfte, in gefrierendem zu einem Viertel in einfache zerfallen sind. Daß die Bestimmung in Chloroform einfache Werte liefert, liegt in der Natur des Lösungsmittels.

Eine Siedepunktsbestimmung des Aldols ergab bei 9 mm Druck $110^{\circ} C.$ und zeigte, daß es sich auch öfters vollständig unzersetzt destillieren läßt, entgegen der Behauptung L. Kohn's, der einen mehr oder minder großen Zerfall in Valeraldehyd konstatierte. Ja selbst bei gewöhnlichem Drucke geht es beiläufig zur Hälfte unzersetzt über, während der übrige Teil unter Wasserabspaltung ungesättigten Aldehyd liefert. Die Dämpfe besitzen da eine Temperatur von $200^{\circ} C.$ Interessant ist dabei, daß auf letztere Weise destilliertes Aldol schon einige Minuten nachher im Kühlrohr und der Vorlage Kristalle anzusetzen beginnt, während im Vakuum übergegangenes ölig ist, dann immer zäher wird, aber erst nach langem Stehen an der Luft farblose, derbe Kristallsäulen abscheidet, worauf es besonders bei Umrühren bald ganz erstarrt. Selbst Einimpfen von Kristallen bringt frisch im Vakuum übergegangenes Aldol nicht zum Erstarren; sie gehen einfach in Lösung. Auch Wurtz hat bei seinem Acetaldol ähnliche Erscheinungen beobachtet.

Was die Haltbarkeit anbelangt, so kann das Aldol, wenn es frei von anhaftenden Verunreinigungen ist, unbegrenzt an der Luft aufbewahrt werden. Ist es aber noch feucht von anhängendem $C_{10}H_{18}O$, so nimmt es rasch einen sauren Geruch an, backt zusammen und geht in eine saure Flüssigkeit über, die den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und seine Säure enthält. Im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt, zerfließt es ebenso. Alkalien haben die gleiche Wirkung, weshalb auch die Kondensation mit Kali rechtzeitig unterbrochen werden muß, soll die Ausbeute nicht leiden. Ich erhielt immer eine 30prozentige Ausbeute.

Deutet schon dieses Verhalten auf eine Konstitution:



so konnten noch andere Anhaltspunkte gefunden werden, die ich hiemit anführe.

Oximierung.

Aldol wurde in einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin, welche durch genaues Sättigen der berechneten Menge des Chlorhydrates mit Soda hergestellt worden war, gelöst, 12 Stunden stehen gelassen und 4 bis 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der Alkohol wurde abdestilliert, der etwas gelbliche Rückstand in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine zähe Flüssigkeit, die ohne Vorlauf unter 14 *mm* Druck bei 157° C. überging und sofort im Kühlrohr zu einer zähen Masse sich kondensierte. Sie war etwas gelblich gefärbt und hatte einen schwachen unangenehmen Geruch. Die Analyse zeigte, daß es das Oxim des Aldols war.

0·1728 g Substanz gaben 0·3715 g CO₂ und 0·1705 g H₂O.

0·150 g Substanz gaben bei 743 *mm* Barometerstand und 19° C. 10·3 *cm*³ N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf C ₁₀ H ₂₁ NO ₂
C	63·89	64·1
H	10·96	11·2
N	7·73	7·49

Zur Kristallisation konnte die Masse nicht gebracht werden. Gegenüber dem Aldol tritt die Zersetzung bei öfterem Destillieren im Vakuum hervor. Schon beim zweiten Male liegt der Siedepunkt tiefer, das Destillat ist dünnflüssiger und ein scharfer Oximgeruch verspürbar. Es bildet sich eben, was auch Kohn fand, das Oxim des ungesättigten Aldehydes, das

eine bewegliche Flüssigkeit vorstellt. Aus diesem Grunde wurde Abstand genommen, das Nitril darzustellen, weil ja mit Sicherheit anzunehmen ist, daß dabei unter Wasserabspaltung die ungesättigten Produkte entstehen würden.

Ich versuchte nun, durch Reaktion zum Glykol zu gelangen, doch schlugen alle diese Versuche fehl.

Reduktionsversuche.

Da das Aldol in Wasser nicht löslich ist, wurde es in Alkohol gelöst und soviel Wasser zugesetzt, daß sich die Lösung eben trübte. Dazu wurde nun Aluminiumamalgam in fünffachem Überschuß eingetragen. Das Amalgam hatte ich durch Behandeln der mit Kali gewaschenen Aluminiumblechstreifen mit metallischem Quecksilber hergestellt. Nach etwa 8 Tagen war das Aluminium verzehrt. Es wurde nun vom abgeschiedenen Hydroxyd abgesaugt, dasselbe mit heißem Alkohol gewaschen und der Alkohol verdampft. Das zurückgebliebene Öl, der Destillation unterworfen, ging ohne Vorlauf bei 13 *mm* Druck von 110 bis 120° über. Es reduzierte ammoniakalische Silberlösung und zeigte sich nach der Analyse als unverändertes Aldol.

0·1357 g Substanz gaben 0·3457 g CO₂ und 0·1423 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf	
		Aldol	Glykol
C.....	69·48	69·68	68·97
H.....	11·65	11·73	12·6

Zweiter Versuch. Feingepulvertes dreiprozentiges Natriumamalgam wurde in zehnfachem Überschuß in eine wässerig alkoholische Lösung von Aldol eingetragen und durch einen kräftigen Strom CO₂ das entstehende Alkali neutral gehalten. Die Lösung des Natriums erfolgte ziemlich rasch. Nach etwa 2 Tagen hatte das Amalgam aufgehört einzuwirken. Es wurde nun vom abgeschiedenen Bicarbonat abfiltriert, die Lösung mit Schwefelsäure genau saturiert. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, getrocknet

und der nach Verdampfen des Äthers hinterbliebene Rückstand destilliert. Bei 10 *mm* Druck ging von 110 bis 114° ein Teil über, der als Aldol angesehen wurde. Das Thermometer stieg nun bis 125° C. Die Fraktion von 120 bis 125° hätte möglicherweise das Glykol sein können und wurde deshalb verbrannt.

0·185 g Substanz gaben 0·4715 g CO₂ und 0·1932 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf	
		Aldol	Glykol
C	69·51	69·68	68·97
H	11·6	11·73	12·6

Außerdem reduzierte diese Fraktion Silbernitratlösung ebenso wie das Aldol, wonach also kein Zweifel bestehen konnte, daß sie nur durch Überhitzung höher übergegangenes Aldol war.

Dritter Versuch. Da die Reduktion mit Natriumamalgam resultatlos verlief, wurde ein Versuch mit Natrium unternommen, bei sorgfältiger Neutralisation mit Schwefelsäure. In die alkoholische Aldollösung wurden kleine Mengen Natrium zugleich mit der dafür berechneten Menge Schwefelsäure eingetragen. Um die bei der Reaktion eintretende Erwärmung hintanzuhalten, wurde gekühlt. Nachdem das Natrium — es war zehnfacher Überschuß angewendet worden — eingetragen war, zeigte die Flüssigkeit neutrale Reaktion. Es wurde vom abgeschiedenen schwefelsauren Natron abfiltriert, der Alkohol abdestilliert und das zurückgebliebene Öl destilliert. Bei 19 *mm* Druck ging alles von 80 bis 100° über. Das konnte kein Glykol sein. Die Temperatur entspricht vielmehr dem Siedepunkt des ungesättigten Aldehydes, der, gemengt mit seinen Reduktionsprodukten, sich gebildet hatte. Dafür sprach auch die rasche Entfärbung von Bromwasser und der charakteristische Geruch.

Es wurde noch ein letzter Versuch mit Zink in essigsaurer Lösung gemacht. Es war von vornherein zu erwarten, daß das Aldol in saurer Lösung nicht beständig sein werde, was sich auch bestätigte. Die alkoholwässrige Lösung wurde mit einem

großen Überschuß von Zinkspänen und verdünnter Essigsäure versetzt. Als nach zweiwöchentlichem Stehen der größte Teil des Zinks in Lösung gegangen war, wurde vom abgeschiedenen Zinkacetat abfiltriert, mit Soda neutralisiert und die Lösung wie früher verarbeitet. Das erhaltene Produkt verhielt sich in allen Stücken ebenso wie das bei dem Versuch mit Natrium erhaltene. Es waren auch hier die ungesättigten Produkte entstanden.

Kohn gibt an, er hätte auch bei Aluminium- und Natriumamalgam den ungesättigten Aldehyd erhalten. Das ist wohl nur auf die Verunreinigungen zurückzuführen, die seinem Aldol anhafteten und wodurch dasselbe sehr viel an Beständigkeit einbüßte. Die bei den letzten zwei Versuchen von mir gemachten Erfahrungen stimmen mit seinen überein. Warum sich aber das Aldol der Reduktion widersetzt, wo doch andere sich ganz leicht reduzieren lassen, dafür konnte keine Erklärung gefunden werden. Tatsächlich tritt ja mit steigender Kohlenstoffkette der Charakter der einzelnen Gruppe zurück, was schon daraus gesehen werden kann, daß das Aldol an der Luft unverändert aufbewahrt werden kann, während die niedrigeren Aldehyde dabei sehr rasch der Oxydation unterliegen. Möglicherweise ist hierin die Ursache zu suchen.

Nachdem also ein Konstitutionsbeweis auf Grund des Glykols nicht ausgeführt werden konnte, wurden Oxydationsversuche in Angriff genommen.

Oxydation mit Silberoxyd.

Die auf 5 g berechnete Menge Silberoxyd, auf 1 Molekül Aldol $1\frac{1}{2}$ Moleküle Ag_2O , wurde in Wasser aufgeschlämmt und das Aldol in Pulverform zugefügt. Unter häufigem Umschwenken wurde diese Mischung auf dem Wasserbade erwärmt bei etwa 80°C . Bald begann sich ein immer dichter werdender Silberspiegel abzuscheiden, bis nach etwa 3 Stunden vom Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser nachgewaschen wurde. Hierauf versuchte ich, die Lösung so rasch wie möglich auf dem Wasserbad einzuengen, um so das Silbersalz zu erhalten. Doch färbte sich die Flüssigkeit bald von

kolloidalem Silber braunrot und wurde immer dunkler, bis sich ein Anflug auf der Schale bildete. Da auf diese Weise kein analysenreines Salz zu erhalten war, wurde die freie Säure dargestellt, indem das Silber mit Alkali gefällt wurde. Vom Niederschlag abfiltriert, wurde die Lösung ausgeäthert, um neutrale Oxydationsprodukte zu entfernen, hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, wobei die Flüssigkeit von fein vertheilten Tröpfchen sich trübte. Mit Äther geschüttelt klärte sich die Lösung. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine sirupöse Flüssigkeit, die intensiv nach Valeriansäure roch und, im Vakuum über Kali aufbewahrt, über Nacht zu zierlichen Kristallaggregaten erstarrt war. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äther stellte das Produkt weiße, nadelförmige, geruchlose Kristalle dar, die sehr an das Aldol erinnern. Sie wurden einer Schmelzpunktsbestimmung unterzogen, der bei 81 und 82° C. gefunden wurde. Die Verbrennungsanalyse stimmt auf die aus dem Aldol sich ergebende Säure.

I. 0·1198 g Substanz gaben 0·2820 g CO₂ und 0·1075 g H₂O.

II. 0·1762 g Substanz gaben 0·4145 g CO₂ und 0·1652 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet auf
	I.	II.	C ₁₀ H ₂₀ O ₃
C	64·21	64·15	64·37
H	10·8	10·42	10·64

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure in verdünntem Ammoniak gelöst, stark eingedampft, bis die alkalische Reaktion verschwunden war, erkalten gelassen und Silbernitrat zugesetzt, worauf das Silbersalz in weißen käsigen Flocken ausfiel. Der Niederschlag wurde mit Wasser gut gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Silberbestimmung gab:

I. 0·1973 g Substanz 0·0718 g Ag.

II. 0·213 g Substanz 0·0779 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet auf
	I.	II.	$C_{10}H_{19}O_5Ag$
Ag	36·39	36·5	36·61

Beim Versuche, das Silbersalz kristallisiert zu erhalten, entstand zwar beim Konzentrieren der Lösung an der Oberfläche eine faltige Haut, die aber ebensowenig wie das beim Abkühlen sich abscheidende Salz kristallinische Struktur zeigte. Es hatte sich nur wenig verfärbt, zum Unterschied von der Lösung des rohen Salzes, bei dem es wahrscheinlich nur durch mitgerissenes Aldol bedingt war. Das Silbersalz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem aber schwerer löslich. In Alkohol ist es in der Hitze etwas löslich.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Zerriebenes Aldol wurde mit wenig Wasser aufgeschwemmt und eine zweiprozentige neutrale Lösung von Kaliumpermanganat in der berechneten Menge zugesetzt. Die Lösung wurde in kleinen Portionen zugegeben, wobei gewartet wurde, bis immer die vorhergehende Menge verbraucht war. Anfangs geschah dies rasch, doch wurde die Einwirkung langsamer, bis schließlich mit dem Rest über Nacht stehen gelassen wurde. Es wurde dann noch eine Weile auf dem Wasserbad erhitzt, wodurch sich der Braunstein in kompakterer Form abschied. Man sah jetzt schon, daß nicht das ganze Aldol verbraucht worden war, denn der Niederschlag war reichlich mit kristallinischem Pulver durchsetzt. Nach dem Abfiltrieren wurde die neutrale Lösung ausgeäthert, dann etwas eingedampft und mit Schwefelsäure angesäuert und die nun freigemachte Säure, die sich milchig abschied, in Äther aufgenommen. Derselbe wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb, ebenso wie bei der Oxydation mit Silberoxyd, eine sirupöse Flüssigkeit, die ebenso wie dort stark nach Valeriansäure roch. Nach zwölfstündigem Stehen über Kali war sie erstarrt. Mehrmals umkristallisiert, ergab das Produkt den Schmelzpunkt 81 bis 83° und hatte dasselbe Aussehen wie das mit Silberoxyd

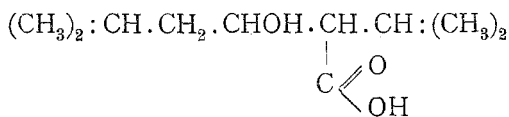
erhaltene. Um ganz sicher zu gehen, wurde eine Verbrennung gemacht.

0·1572 g Substanz gaben 0·3706 g CO₂ und 0·1487 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₂₀ O ₃
C	64·29	64·37
H	10·51	10·64

Die Oxydation war also in beiden Fällen im selben Sinne verlaufen, und zwar so, daß die Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe wurde. Es entstand die Säure von der Konstitution:



An Spaltungsprodukten entstand in beiden Fällen nur Valeriansäure und die nur in geringer Menge. Es war die Kohlenstoffkette bei der sekundären Alkoholgruppe gesprengt worden unter Bildung von Valeriansäure und Valeraldehyd, welcher letzterer sofort zu einem zweiten Molekül Säure oxydiert wurde. Dieser Umstand ist ein Beweis dafür, daß die für die Säure und daher auch die für das Aldol angenommene Formel richtig ist.

Es wurde nun versucht, die Säure zu destillieren, um wenn möglich ihren Siedepunkt festzustellen oder ihre Zersetzungsprodukte zu erfahren, die sich dabei bilden. Die Säure könnte da entweder in Valeriansäure und Valeraldehyd zerfallen oder unter Wasserabspaltung ungesättigte Säure liefern. Der Versuch zeigte, daß die Säure im Vakuum sich unzersetzt destillieren läßt. Sie ging bei einem Drucke von 18 mm bei 163° C. über, kondensierte sich sofort im Kühlrohr zu einer zähen Flüssigkeit, welche rasch Kristalldrüsen anzusetzen begann, worauf sie bald ganz erstarrte. Selbst bei viermaligem Destillieren blieben die Verhältnisse gleich. Das Destillat hatte einen Schmelzpunkt von 81° C. Unter diesen Verhältnissen

ist also die Säure beständig. Ich ging nun daran, sie bei gewöhnlichem Drucke zu destillieren. Die Dämpfe gingen da bei einer Temperatur von 240 bis 244° über. Ein Teil blieb im Kühlrohr zurück als zähe Flüssigkeit, ein anderer Teil hatte sich in der Vorlage angesammelt. Die Flüssigkeit im Kühlrohr erstarrte ganz, es war unzersetzt gebliebene Säure, wie eine Schmelzpunktsbestimmung ergab. Die Flüssigkeit in der Vorlage war ziemlich leicht beweglich, ungefärbt, reagierte stark sauer, reduzierte ammoniakalische Silberlösung nicht und entfärbte Bromwasser rasch; alles Eigenschaften, die einer ungesättigten Säure zukommen. Die Säure hatte sich zur Hälfte etwa zersetzt, und zwar verlief die Spaltung analog der des Aldols beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck; es spaltet sich Wasser ab.

Was die Oxysäure noch anbelangt, so ist sie in Äther und Alkohol gut löslich, in kaltem Wasser wenig, besser in heißem. Nach Erkalten der heißen Lösung kristallisiert sie in zierlichen Büscheln aus. Erhitzt man die Säure über den Schmelzpunkt, so besitzt sie schon einen bedeutenden Dampfdruck, indem sich die gebildeten Dämpfe an den kälteren Partien kristallinisch kondensieren, was wie Sublimation anzusehen ist. Die Ausbeute, die man an Säure erhält beim Oxydieren, ist beiläufig 15%, doch kann das unangegriffene Aldol immer wieder verwendet werden.

L. Kohn hatte eine auf ähnlichem Wege erhaltene, aber aus Valeraldehyd des Gährungsamylalkohols, respektive aus dessen Aldol herstammende und daher notwendigerweise unreine Säure in Händen vom Schmelzpunkt 56° C. Derselbe dürfte nur durch Verunreinigungen so stark herabgedrückt worden sein; sagt doch Kohn, die Säure wäre erst nach Monaten fest geworden und er habe nur den gut abgepreßten Kuchen zur Bestimmung herangezogen. Die Säure, die Hantzsch und Wohlbrück fanden und der sie dieselbe Formel zuschrieben, mit dem Schmelzpunkt 120° C., dürfte wohl ein anderer Körper sein, denn schon mehrere Autoren sind mit der Arbeit in Widerspruch gestanden.

Durch das Verhalten der Säure ist, glaube ich, die Konstitution genügend festgelegt. Denn die oxydative Spaltung

einerseits in Valeriansäure, andererseits die Bildung der ungesättigten Säure beim Destillieren, eine Eigenschaft aller β -Oxysäuren, lassen wohl kaum eine andere Deutung zu.

Zum Schluß erlaube ich mir noch, Herrn Hofrat Lieben für das große Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegen brachte, und auch Herrn Dr. Pomeranz meinen Dank auszusprechen.
