

# Über Methyläthylloxalessigester und einige Derivate desselben

von

**Artur Mebus.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1905.)

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Weg zu finden, den Methyläthylacetaldehyd in guter Ausbeute darzustellen, da die bisherigen Methoden, die Reduktion des Tiglinaldehydes<sup>1</sup> oder die trockene Destillation des Calcium- oder Bariumsalzes der Methyläthylloxalessigsäure mit Calcium- oder Bariumformiat, ziemlich schlechte Ausbeuten lieferten.

Von der Tatsache ausgehend, daß  $\alpha$ -Ketonensäuren im allgemeinen und Brenztraubensäure im speziellen beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter gewissen Bedingungen in den entsprechenden Aldehyd übergehen,<sup>2</sup> versuchte ich auf Dr. Franke's Vorschlag zunächst den Methyläthylloxalessigester durch Einführung von Äthyl in den Methylloxalessigester darzustellen. Derselbe sollte durch Ketonspaltung in die Methyläthylbrenztraubensäure und diese durch Kohlendioxydabspaltung in den Methyläthylacetaldehyd übergeführt werden.

Tatsächlich wurden Methyläthylloxalessigester und Methyläthylbrenztraubensäure auf diesem Wege glatt erhalten, die Überführung der letzteren in Aldehyd gelang jedoch nicht.

---

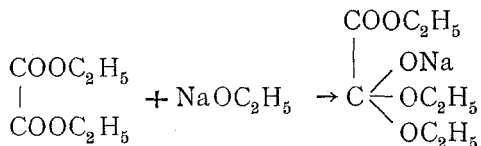
<sup>1</sup> A. Lieben und S. Zeisel, Monatshefte für Chemie, VII, 55 bis 57.

<sup>2</sup> F. Beilstein und E. Wiegand, Berl. Ber., 17, 841, 842.

### Methyloxalessigester.

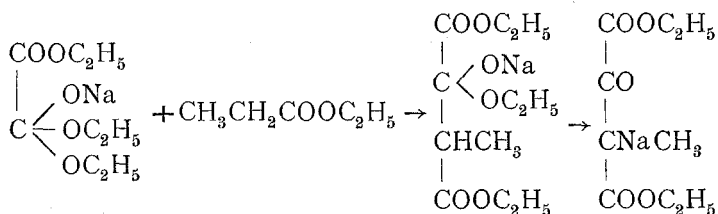
Zur Darstellung des Methyloxalessigesters hielt ich mich in allgemeinen an die Arbeit von E. Arnold.<sup>1</sup> Ich trug Natrium in zirka die zehnfache Menge wasserfreien Alkohols ein, befreite das Äthylat im Wasserstoffstrom vollständig vom überschüssigen Alkohol und übergieß dasselbe nach dem Erkalten mit der zirka 14fachen Menge wasserfreien, reinen Äthers. Nun setzte ich unter fortwährendem Schütteln Oxalsäurediäthylester in geringem Überschuß zu; um die Reaktion zu beschleunigen, kann man im Wasserbad unter dem Rückflußkühler gelinde erwärmen. Das Äthylat löst sich zu einer trüben, gelblichen Flüssigkeit.

Die Reaktion dürfte folgende sein:



Zu diesem Gemenge gab ich nun die auf Oxalester berechnete Menge Propionsäureäthylester und erwärmte zirka 10 Stunden im Wasserbad unter dem Rückflußkühler zum Sieden. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt infolge Ausscheidens eines goldgelben, flockigen Niederschlages.

Die Reaktion dürfte folgende sein:



Der Niederschlag wäre demnach die Natriumverbindung des Methyloxalessigesters.

Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser und bis zur sauren Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, die ätherische Schichte abgenommen und die wässrige Lösung mit frischem

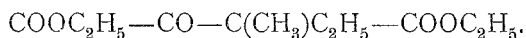
<sup>1</sup> E. Arnold, *Annalen*, 246, 329 ff.

Äther gut durchgeschüttelt. Die ätherischen Schichten wurden vereinigt, mit Sodalösung und reinem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther, Alkohol und unveränderte Propionester wurden im Wasserbade möglichst vollständig abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Nach einem Vorlauf von unverändertem Oxalester ging bei 10 *mm* Druck, zwischen 114 bis 116°, die Hauptmenge des Methyloxalessigesters über, der schon im Jahre 1888 von E. Arnold dargestellt worden war. Es ergaben sich 70% der theoretischen Ausbeute, eine bessere Ausbeute zu erreichen scheint nicht möglich.

Bei längerem Stehen an der Luft zersetzt sich der Ester unter Abscheidung eines kristallinischen Körpers, wahrscheinlich Oxalsäure.

### Methyläthyloxalessigester.

Entgegen den bisherigen Versuchen,<sup>1</sup> im Oxalessigester ( $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) auch das zweite Wasserstoffatom der Gruppe  $-\text{CH}_2-$  durch Alkyl zu ersetzen, gelang es mir ziemlich leicht, neben der Methylgruppe eine Äthylgruppe einzuführen und so den Methyläthyloxalessigester zu erhalten.



Zur Darstellung desselben bereitete ich mir durch Eintragen von Natrium in zirka die 14fache Menge vollständig trockenen Alkohols Natriumäthylat, ließ völlig erkalten, setzte einen kleinen Überschuß von Methyloxalessigester und hierauf die auf diesen berechnete Menge Jodäthyl zu und erwärmte nun unter dem Rückflußkühler solange zum Sieden, bis sich aus einer kleinen Probe auf Wasserzusatz keine schwerere Schichte mehr absetzte, was nach zirka 18 Stunden der Fall war. Während der ganzen Operation ist das Reaktionsgemisch auf das sorgfältigste vor dem Zutritt feuchter Luft zu schützen. Der

<sup>1</sup> W. Wislicenus und M. Kiewewetter erhielten den Dimethyloxalessigester durch wochenlanges Stehen des Methyloxalessigesters mit einem großen Überschuß von Jodmethyl in ganz geringer Ausbeute. Berl. Ber., 31, 197.

Alkohol wurde nun aus dem Wasserbade vollständig abdestilliert, der Rückstand mit ziemlich viel Wasser und soviel verdünnter Schwefelsäure übergossen, daß die Lösung sauer reagierte, mit Äther gut ausgeschüttelt und die ätherische Schichte von der wässrigen Lösung getrennt. Ist der Äther von Jod gefärbt, so wird er mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen, hierauf mit Sodalösung und reinem Wasser über Natriumsulfat getrocknet und hierauf abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Nach einem Vorlauf ging die Hauptfraktion bei 12 *mm* Druck bei 129 bis 130° über; der harzige Rückstand war gering.

Bei nicht völligem Ausschluß von Feuchtigkeit wurde der Methyloxalessigester in Oxalester und Propionester zerlegt, die durch etwa entstandenes Ätznatron verseift wurden. Es schied sich dann in der ätherischen Lösung, nach dem Abdestillieren des Alkohols und nach dem Behandeln mit Wasser und Schwefelsäure, ein Körper ab, der, nachdem er abgesaugt, gewaschen und lufttrocken gemacht worden war, durch Titration mit kohlenstofffreier Kalilauge auf sein Molekulargewicht und mit Kaliumpermanganatlösung auf seine Oxydationsfähigkeit hin untersucht wurde. Auf Grund dieser Untersuchungen wurde er als Oxalsäure erkannt. Die entsprechende Propionsäure wurde von der übrigen Lösung nicht getrennt.

Der bei 12 *mm* Druck und 130° übergehende Körper wurde der Elementaranalyse unterworfen und es ergaben:

I. 0·2648 g Substanz 0·5543 g Kohlendioxyd und 0·1759 g Wasser,

II. 0·3353 g Substanz 0·7046 g Kohlendioxyd und 0·2362 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{16}O_5$
	I.	II.	
C . . . . .	57·09	57·31	57·38
H . . . . .	7·41	7·83	7·89
O . . . . .	35·5	34·86	34·73

Das Molekulargewicht des Körpers wurde nach Bleier und Kohn unter Verwendung von Anilin als Heizflüssigkeit

(Konstante 1060) bestimmt. Anfangsdruck zirka 15 *mm* Quecksilber.

0·0276 *g* Substanz ergaben eine Druckerhöhung von 128 *mm*.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_5$
Molekulargewicht. . .	228·6	230

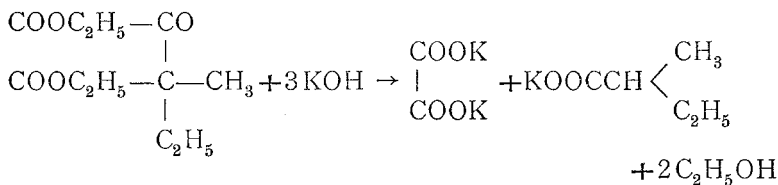
Nach diesen Zahlen sieht man, daß die Äthylierung tatsächlich gelungen ist. Bei sorgfältiger Vermeidung der geringsten Spur von Feuchtigkeit gelang es, 50% der Theorie zu erhalten.

Der Methyläthylloxalessigester ist ein sehr schwach grünlichgelbes, leicht flüssiges Öl mit schwachem Geruch, der dem des Methylloxalessigesters völlig gleich ist. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck zersetzt er sich. Im Vakuum läßt er sich ohne Zersetzung destillieren und ist sein Siedepunkt bei 14 *mm* Druck 134°. In Wasser fast unlöslich, löst er sich leicht in Alkohol und sehr leicht in Äther.

### Säurespaltung.

Die am Oxalessigester und Methylloxalessigester vorgenommene Behandlung mit Kalilauge, wobei dieselben in Oxalsäure und die entsprechende einbasische Fettsäure zerlegt wurden, ließ vermuten, daß auch der Methyläthylloxalessigester in gleicher Weise zerlegt wurde.

Die zu erwartende Reaktion wäre folgende:



Ich erhitzte 6 *g* des Esters mit einem kleinen Überschuß der theoretischen Menge möglichst konzentrierter, alkoholischer Kalilauge. Der sich bildende Niederschlag von oxalsaurem Kali und geringen Spuren kohlen-saurem Kali wurde abfiltriert, in verdünnter Essigsäure gelöst, etwas erwärmt, um von der

anhaftenden Kohlensäure zu befreien und mit kochender Calciumchloridlösung das Calciumsalz gefällt. Dieses wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet, im Platintiegel verbrannt und geglüht.

0·1052 g des Salzes ergaben 0·0458 g Calciumoxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ca
CaO . . . . .	43·54	43·75

Das Filtrat der alkoholischen Kalilauge wurde eingedampft, mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, sorgfältig neutralisiert und mit Silbernitrat das Silbersalz der Säure gefällt, dieses wurde abfiltriert, getrocknet und im Porzellantiegel geglüht.

0·1812 g des Salzes ergaben 0·0931 g metallisches Silber.

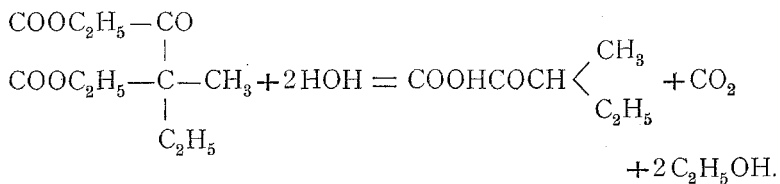
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Ag
Ag . . . . .	51·38	51·44

Das Silbersalz war das der Methyläthylelessigsäure, ein neuer Beweis, daß das Wasserstoffatom der Gruppe  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  durch die Methylgruppe ersetzt worden war.

### Ketonspaltung.

Um die gewünschte  $\alpha$ -Ketonsäure zu erhalten, mußte ich die Ketonspaltung meines Oxalessigesters durchführen.



Zu diesem Zweck erhitzte ich den Ester mit zirka der 20fachen Gewichtsmenge verdünnter Schwefelsäure von dem Verhältnisse 1:9 solange zum Sieden unter dem Rückflußkühler, bis aller Ester unter Kohlendioxydabspaltung in Lösung

ging, was nach zirka 15stündigem Kochen eintrat. Bei konzentrierterer Schwefelsäure tritt die Säurespaltung in größerem Maße ein, was übrigens nie vollständig zu vermeiden war. Die wässrige Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther über Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Nach einem geringen Verlauf ging bei 21 *mm* Druck und 90° ein Körper über, der schließlich in der Vorlage erstarrte; der harzige Rückstand war gering.

Es ließ sich vermuten, daß der Körper die erwartete

### Methyläthylbrenztraubensäure

sei. Bei der Elementaranalyse ergaben:

0·289 g Substanz 0·5872 g Kohlendioxyd und 0·1935 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
C .....	53·43	55·38
H .....	7·44	7·69
O .....	37·13	36·93

Das Molekulargewicht der Säure wurde durch Titration bestimmt.

1·4833 g Säure verbrauchten 57·43 *cm*<sup>3</sup> einer  $\frac{1}{5}$  kohlenstoffsaurefreien Kalilauge (Indikator: Phenolphthaleïn).

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
Molekulargewicht .	129·55	130

Danach ist es wohl kein Zweifel, daß wir die erwartete  $\alpha$ -Ketonsäure vor uns hatten.

In ganz reinem Zustand ist sie ein weißer, kristallinischer Körper, der bei 30·5° schmilzt. Es ist sehr schwer, die Säure rein zu erhalten, da sie von der zugleich entstehenden Methyläthyllessigsäure infolge der Nähe ihrer Siedepunkte äußerst schwer zu trennen ist. Bei 21 *mm* Druck siedet sie bei 90°. Sie besitzt einen durchdringenden Geruch nach Süßholzextrakt, sie

ist ziemlich flüchtig, besonders mit Wasserdampf und in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich.

Bei einem Versuch, den Methyläthylloxalessigester mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 150° zu erhitzen, entstand zum größten Teil Methyläthyllessigsäure.

### Salze der $\alpha$ -Ketonsäure.

Silbersalz. Die Säure wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und das Salz mit konzentrierter Silbernitratlösung gefällt. Das Salz wurde abgesaugt, getrocknet und im Porzellantiegel geglüht.

0·2786 g des Salzes ergaben 0·1254 g metallisches Silber.

In 100 Teilen	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9O_3Ag$
Ag.....	45·01	45·33

Das Silbersalz besteht aus weißen, kristallinen Blättchen, die durch den Sauerstoff der Luft schnell verfärbt werden. In Wasser ist es schwer löslich.

Calciumsalz. Es wurde erhalten, indem ich die wässrige Lösung der Säure in der Wärme mit reinem Calciumcarbonat digerierte. Die wässrige Lösung wurde am Wasserbad eingeeengt und hierauf über Schwefelsäure im Vakuum bis zur feuchten Masse getrocknet. Das Kalksalz schied sich in weißen, kristallinen Blättchen ab, die in heißem Wasser leichter löslich waren als in kaltem, dagegen in Alkohol und Äther fast gar nicht. Ein Teil des Salzes wurde abgesaugt, zwischen Filtrierpapier möglichst von Feuchtigkeit befreit und im Toluoltrockenschrank bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0·2302 g des Salzes erlitten einen Gewichtsverlust von 0·0255 g.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für	
$H_2O$ .....	$(C_6H_9O_3)_2Ca + 2H_2O$	$(C_6H_9O_3)_2Ca + 3H_2O$
11·08	10·78	15·34



Das im Toluolschrank getrocknete Salz wurde im Platintiegel bis zum konstanten Gewicht geblüht.

0·2047 g des Salzes ergaben 0·0287 g Calciumoxyd.

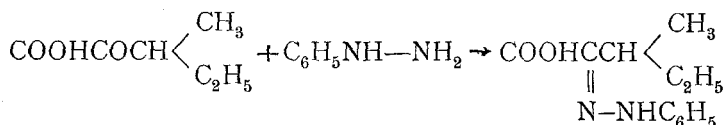
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca
CaO . . . . .	14·02	13·83

Das Calciumsalz der Methyläthylbrenztraubensäure kristallisiert demnach mit zwei Molekülen Kristallwasser.

### Phenylhydrazon der Methyläthylbrenztraubensäure.

Die wässrige Lösung der Säure wurde mit einem Überschuß von Phenylhydrazinacetat versetzt, wobei nach einer milchigen Trübung ein gelber, flockiger Niederschlag von Phenylhydrazon der Methyläthylbrenztraubensäure ausfiel.



Dasselbe wurde aus einem Gemenge von Wasser und Alkohol, das ebensoviel Alkohol enthielt, um den Niederschlag zu lösen, umkristallisiert. Bei langsamem Erkalten setzte sich das Phenylhydrazon in feinen gelben Nadelchen ab. Diese wurden abgesaugt und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Bei einer Dumas'schen Stickstoffbestimmung ergaben 0·474 g Substanz 52 cm<sup>3</sup> Stickstoff, bei 775·1 mm Barometerstand und +24° C. Temperatur.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
N . . . . .	12·56	12·73

Bei der Elementaranalyse ergaben 0·1997 g Substanz 0·478 g Kohlendioxyd und 0·1314 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_3N_2$
C. . . . .	65·3	65·45
H . . . . .	7·31	7·27

Der Schmelzpunkt des Hydrazons war nach acht Minuten erhitzen bei 130°.

### Behandlung der $\alpha$ -Ketonsäure mit Schwefelsäure.

Mein Versuch, den Methyläthyloxalessigester im geschlossenen Rohr mit 10prozentiger Schwefelsäure zu erhitzen, hätte, nach einer Arbeit von Beilstein und Wiegand<sup>1</sup> mit Brenztraubensäure, erwarten lassen, daß dabei auch eine nachweisbare Menge von Methyläthylacetaldehyd entstanden wäre, was jedoch nicht der Fall war, sondern es entstand, wie schon erwähnt, größtenteils Methyläthylelessigsäure.

Um die Wirkung nun zu erhöhen, erhitze ich die Keton-säure mit der zirka 20fachen Gewichtsmenge verdünnter Schwefelsäure von dem Verhältnisse 1 : 1 mehrere Stunden im Kohlensäurestrom unter dem Rückflußkühler. Da sich nicht die geringste Veränderung zeigte, destillierte ich solange im Kohlensäurestrom ab, bis sich der Kolbeninhalt zu färben begann, hierauf leitete ich heißen Wasserdampf durch. Das wässrige Destillat jedoch zeigte keine Aldehydreaktion und es gelang mir, aus demselben fast die ganze verwendete Menge der  $\alpha$ -Ketonsäure zurückzugewinnen.

Es zeigte sich also, daß auch 50prozentige und noch stärkere Schwefelsäure selbst bei längerem Kochen die gewünschte Kohlendioxydabspaltung nicht bewirken konnte.

### Reduktion der $\alpha$ -Ketonsäure.

Die Reduktion der Trimethylbrenztraubensäure zur Trimethyläthylidenmilchsäure<sup>2</sup> ließ vermuten, daß auch die

<sup>1</sup> F. Beilstein und E. Wiegand, Berl. Ber., 17, 841, 842.

<sup>2</sup> Glücksmann, Monatshefte für Chemie, X, 779.

Methyläthylbrenztraubensäure bei der Reduktion mit Natriumamalgam glatt in die entsprechende  $\alpha$ -Oxysäure übergehen würde.

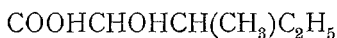
Zu diesem Zwecke wurde die wässrige Lösung der Ketonsäure mit der doppelten theoretischen Menge vierprozentigem, reinem Natriumamalgam versetzt, auf 10 g Säure 180 g Amalgam und bei fortwährendem Durchleiten eines Kohlendioxidstroms längere Zeit stehen gelassen. Schon nach drei Stunden ergab die wässrige Lösung mit Phenylhydrazinacetat nicht die geringste milchige Trübung, so daß die Reduktion als vollständig angesehen werden konnte. Die Lösung wurde in Schacherl's Extraktionsapparat ausgeäthert, um neutrale Produkte zu entfernen, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die Säure nun von neuem ausgeäthert und der Äther im Vakuum über Schwefelsäure zum Verdunsten gebracht, wobei ein stark säuerlich riechender Körper zurückblieb, der fast vollständig der theoretisch zu erwartenden Menge der Oxysäure entsprach.

Bei der Elementaranalyse ergaben 0·2473 g Substanz 0·4915 g Kohlendioxyd und 0·2035 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_6H_{12}O_3$	$C_6H_{10}O_3$
C . . . . .	54·21	54·54	55·38
H . . . . .	9·14	9·09	7·69
O . . . . .	36·65	36·37	36·93

Die Säure ist demnach die Methyläthyläthylidenmilchsäure



Sie ist ein weißer kristallinischer Körper, zerfließt schnell an der Luft und schmilzt bei Handwärme.

#### Salze der $\alpha$ -Oxysäure.

Silbersalz. Die wässrige Lösung der Säure wurde sorgfältig neutralisiert und mit konzentrierter Silbernitratlösung das Silbersalz gefällt. Dasselbe wurde abgesaugt, auf einer

Tonplatte über Schwefelsäure getrocknet und im Porzellantiegel geglüht.

0·197 g des Salzes ergaben 0·0882 g metallisches Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_6H_{11}O_3Ag$	$C_6H_9O_3Ag$
Ag.....	44·77	44·96	45·33

Das Silbersalz ist ein weißer kristallinischer Körper, der sich, dem Licht ausgesetzt, schnell verfärbt.

Zinksalz. Die Säure wurde mit in Wasser aufgeschlemmtem Zinkcarbonat am Wasserbad längere Zeit digeriert und hierauf warm filtriert und mit warmem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde über Schwefelsäure bis zur feuchten Konsistenz eingeengt, das Salz durch Abdrücken mit trockenem Filtrierpapier möglichst von Feuchtigkeit befreit und im Toluoltrockenschrank bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0·2129 g des Salzes erlitten einen Gewichtsverlust von 0·0227 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$(C_6H_{11}O_3)_2Zn+2H_2O$	$(C_6H_{11}O_3)_2Zn+3H_2O$
H <sub>2</sub> O.....	10·66	9·9	14·15

Das im Toluoltrockenschrank bei 105° getrocknete Salz wurde im Porzellantiegel verbrannt und geglüht.

0·1902 g des Salzes ergaben 0·0482 g Zinkoxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$(C_6H_{11}O_3)_2Zn$
ZnO.....	25·29	25·13

Das Zinksalz der Methyläthyläthylidenmilchsäure kristallisiert demnach in Blättchen mit zwei Molekülen Kristallwasser.

### Behandlung der $\alpha$ -Oxysäure mit Schwefelsäure.

Gleichwie Erlenmeyer bei der Behandlung der Äthylidenmilchsäure mit Schwefelsäure Acetaldehyd erhielt, konnte man erwarten, bei der Behandlung meiner  $\alpha$ -Oxysäure mit Schwefelsäure den Methyläthylacetaldehyd zu erhalten. Ich hielt mich dabei an die ähnliche Arbeit von Glücksmann<sup>1</sup> und erwärmte die Säure mit 3 bis 4 Teilen 90prozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbad unter dem Rückflußkühler solange auf 70° bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Das entweichende Gas war nicht Kohlensäure, sondern wohl ohne Zweifel wie bei Glücksmann Kohlenoxyd.

Der Kolbeninhalt, der sich im Verlauf der Reaktion etwas verfärbte, wurde mit der zirka 20fachen Menge Wasser verdünnt und die Hälfte der Lösung abdestilliert. Mit dem ersten Teil des überdestillierten Wassers ging ein braunes Öl über, das auf dem Wasser schwamm. Das Öl zeigte die Eigenschaften der Aldehyde nicht, doch reduzierte es ammoniakalische Silberlösung, was aber möglicherweise etwas mitübergegangener Oxysäure zuzuschreiben ist. Die zurückgebliebene wässrige Lösung wurde ausgeäthert. Der nach dem Vertreiben des Äthers zurückgebliebene Rückstand reagierte sauer und hatte genau denselben Geruch wie die Oxysäure. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß auch noch unveränderte Säure zurückgeblieben war. Es scheint danach, daß auf diese Weise der erwartete Aldehyd nicht erhalten wird.

Die  $\alpha$ -Oxysäure auch mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, mußte ich leider unterlassen, da mir keine Oxysäure mehr zur Verfügung stand.

Am Ende meiner Ausführungen ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Adolf Lieben für das freundliche Interesse, mit der er meine Arbeit verfolgte, sowie den Herren Dr. Franke und Dr. Hochstetter für die Anregungen und Ratschläge, die sie mir in reichlichem Maße zu teil werden ließen, wärmstens zu danken.

---

<sup>1</sup> Glücksmann, Monatshefte für Chemie, XII, 356.