

Über die Reduktion des Formisobutyraldol und sein Oxim

von

Rudolf Böhm.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Das Oxim des Formisobutyraldol wurde von Wessely (Monatshefte, 1900, Aprilheft) als eine farblose, dicke, wenig bewegliche Flüssigkeit dargestellt, die unter 18 *mm* bei 129° siedet und beim Erkalten zu einer großstrahligen Masse erstarrt. Auf Anregung des Herrn Hofrates Adolf Lieben wurde das Verhalten des Oxim bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geprüft.

Destillation des Oxim.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß sich das Oxim bei der Destillation gleich verhält, ob es nun fest und ganz trocken oder als mehr oder minder feuchtes Öl verwendet wird. Bei Wasserbadtemperatur bleibt es unverändert und erst bei ungefähr 120° beginnt die Reaktion. Nun wurde eine größere Menge des Oxim über freier Flamme gelinde erhitzt, so daß die Temperatur ganz allmählich stieg. Es trat sehr bald eine leichte Bräunung der früher farblosen Flüssigkeit ein und gleichzeitig wird der Geruch von Isobutyraldehyd wahrgenommen. In dem Maße als die Braunfärbung des Oxim zunimmt, geht ein farbloses, öliges Destillat über, das sich in der Vorlage in zwei Schichten trennt. Die Zersetzung des Oxim schreitet mit Zunahme der Temperatur fort, bis endlich bei ungefähr 220° ein braunes Öl übergeht, während die zähflüssige Masse im Kolben tief dunkel gefärbt ist.

Im Rohr des Fraktionierkolbens setzt sich auch jetzt eine kleine Menge eines in weißen Kristallen erstarrenden Körpers ab. Von dem anhaftenden Öle abgepreßt, bildet er große Prismen, die augenscheinlich dem rhombischen System angehören. Die Kristalle lösen sich in Wasser ungleich leichter als in Äther, schmelzen bei 117° und geben, mit Natraunlauge erhitzt, Ammoniak. Sie bilden sich in so geringer Menge, daß trotz mehrfacher Wiederholung der Versuche es nicht gelang, eine für die Untersuchung dieses Körpers notwendige Menge zu erhalten.

Nach beendigter Destillation bleibt im Kolben eine erhebliche Menge Kohle zurück.

Die schwerere Schichte des Destillats ist Wasser. Nach Entfernung desselben wurde die ölige Schichte nach sorgfältiger Trocknung mit Natriumsulfat durch wiederholte fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck in zwei Fraktionen zerlegt, die unter 34 mm bei 65° , beziehungsweise 120° sieden.

Die Ausbeute ist, namentlich was die letztere Fraktion anbelangt, eine geringe.

Nitril der α -Dimethylhydracrylsäure.

Die unter 34 mm bei 120° siedende Fraktion ist ein farbloses, schwach lauchartig riechendes Öl, das sich bei Luftzutritt leicht bräunt und unter 15 mm bei 103° , unter 11 mm bei 97° siedet. Es erstarrt nicht in einer Kältemischung.

Analyse.

$0\cdot2464\text{ g}$ Substanz gab $0\cdot5482\text{ g CO}_2$ ($0\cdot1495\text{ g C}$) und $0\cdot2030\text{ g H}_2\text{O}$ ($0\cdot0225\text{ g H}$).

$0\cdot1776\text{ g}$ Substanz gab $22\cdot86\text{ cm}^3\text{ N}$ (23° , 744 mm).

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$</u>	<u>Gefunden</u>
C	60·60	60·67
H	9·09	9·15
N	14·14	14·19

Die Analyse läßt erkennen, daß dieser Körper aus dem Oxim durch Verlust von einem Molekül Wasser entstanden ist. Der lauchartige Geruch deutet auf das Nitril hin. Die Verseifung müßte in diesem Falle die Oxy-pivalinsäure ergeben, was in der Tat der Fall ist. 5 g des Öles wurden mit 50 g 15prozentiger Salzsäure eine Stunde lang auf dem schwach siedenden Wasserbade erhitzt. Es trat bald Lösung des Öles ein. Nach dem Ausäthern und Verdampfen des Äthers wurden die bereits von Wessely gefundenen Kristalle der Oxy-pivalinsäure erhalten. Die Kristalle wurden an ihrer charakteristischen Gestalt, Prismen, die auf den Längsflächen gerieft sind, und an ihrem Schmelzpunkt 125° erkannt.

Von der Säure wurde das Kalziumsalz dargestellt. Die heiße Lösung der Säure wurde mit CaCO_3 in geringem Überschuß versetzt, bis das Aufbrausen aufhört und dann eine halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Beim Eindunsten der Lösung schieden sich schwach gelb gefärbte, körnige Kristalle ab, die sich in Alkohol schwer lösen. Sie sind bei 230° noch nicht geschmolzen. Behufs Analyse wurde das Salz im Toluolbade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0·2316 g Substanz gab 0·0477 g CaO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6 \text{ Ca}$	Gefunden
CaO	20·43	20·58

Anhydrid.

Die unter 34 mm bei 65° siedende Fraktion des aus dem Oxim erhaltenen Destillats ist ein farbloses, leicht flüchtiges Öl mit angenehmem, ätherischem Geruche. Es siedet unter 9 mm bei 57° und ist bei gewöhnlichem Druck unzersetzt, bei 137° flüchtig.

Analyse.

0·1887 g Substanz gab 0·4181 g CO_2 (0·1140 g C) und 0·1551 g H_2O (0·0172 g H).

0·1565 g Substanz gab 20·4 cm^3 N (22½°, 745·5 mm).

In 100 Teilen:

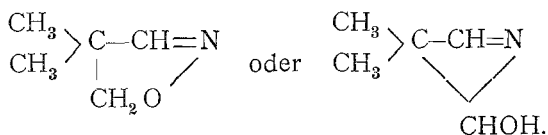
	Berechnet für <u>C₅H₉NO</u>	<u>Gefunden</u>
C	60·60	60·41
H	9·09	9·13
N	14·15	14·41

Die Analyse gibt also wieder einen Körper an, der aus dem Oxim durch Verlust eines Moleküls Wasser entstanden ist. Es kann nur das Isonitril oder ein Anhydrid sein. Gegen die erste Annahme spricht schon der angenehme Geruch. Die Untersuchung ergab unzweifelhaft die Anhydridnatur.

Bei der Verseifung mußte das Öl, falls es das Anhydrid ist, unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser in das Formisobutyraldol und Hydroxylamin gespalten werden.

Es wurden 3 g desselben mit 30 g 10prozentigem HCl am Rückflußkühler zwei Stunden erhitzt. Allmählich trat Lösung ein. Nach dem Ausäthern, Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers blieb ein Öl zurück, das sehr bald zu einem weißen, kristallinischen Körper erstarrte, der alle Eigenschaften des Formisobutyraldol hatte. Er schmolz bei 90° und gab einen Silberspiegel. Die nach dem Ausäthern zurückbleibende Flüssigkeit wurde auf ihr Verhalten Fehling'scher Lösung gegenüber geprüft. Es trat sogleich Abscheidung von Cu₂O ein.

Über die Konstitution des Körpers geben die beiden möglichen Arten der Wasserabspaltung Aufklärung. Es kann entweder der Hydroxylwasserstoff der Gruppe CH₂OH oder, ohne daß die Hydroxylgruppe angegriffen wurde, ein anderes Wasserstoffatom derselben Gruppe bei der Wasserabspaltung verwendet worden sein. Die beiden Strukturmöglichkeiten werden durch folgende Formeln ausgedrückt:



Da nun Natrium unter sofortiger Wasserstoffentwicklung auf den Körper einwirkt und auch Essigsäureanhydrid unter bedeutender Wärmeentwicklung in Reaktion tritt, wodurch ein unter gewöhnlichem Druck bei 103° siedendes Öl mit ausgesprochenem Estergeruch erhalten wurde, so gibt ohne Zweifel die zweite Formel die Konstitution des Anhydrids an.

Essigsäureester des Nitril der α -Dimethylhydracrylsäure.

Es wurde auch versucht, das Nitril der α -Dimethylhydracrylsäure aus dem Oxim des Formisobutyraldol durch Wasserentziehung mittels Essigsäureanhydrid zu gewinnen. Zu dem Behufe wurden 10 g Oxim, 10 g entwässertes Natriumazetat und 35 g frisch destilliertes Essigsäureanhydrid in Reaktion gebracht. Es trat sogleich eine sehr starke Erwärmung ein. Nach beendeter Reaktion wurde auf dem Rückflußkühler fünf Minuten erhitzt und das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Es schied sich ein braunes, esterartig riechendes Öl ab, das nach dem Ausäthern bei 11 mm, beziehungsweise 15 mm destilliert wurde. Es ging bei $91\frac{1}{2}^{\circ}$, beziehungsweise 97° ein farbloses Öl über, das einen sehr angenehmen esterartigen und gleichzeitig schwach lauchartigen Geruch hatte.

Analyse.

0·2104 g Substanz gab 0·4549 g CO_2 (0·1240 g C) und 0·1583 g H_2O (0·0176 g H).

0·1608 g Substanz gab 14·35 cm^3 N (21° , 745·8 mm).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Gefunden
C	59·57	58·99
H	7·80	8·36
N	9·93	9·97

Eine Verseifung zur weiteren Begründung der chemischen Natur dieses Körpers auszuführen, schien mir kaum notwendig zu sein, da die analytischen Daten und seine physikalischen Eigenschaften ihn zweifelsohne als Ester charakterisieren.

Da ich zur Zeit, als ich den Ester dargestellt hatte, das Nitril der α -Dimethylhydracrylsäure noch nicht durch Destillation des Formisobutyraldoloxim erhalten hatte, so versuchte ich, durch Abspaltung der Azetylgruppe das Nitril daraus zu gewinnen. Allerdings war ja die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Verseifung die Nitrilgruppe unangegriffen bleibt, sehr gering. Die Versuche bestätigten dies, denn die verschiedenartigsten verseifenden Mittel führten stets zur Oxipivalinsäure. Ich versuchte daher die Gruppe $\text{CH}_2\text{O.O.C.CH}_3$ durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die Gruppe COOH zu verwandeln. Dadurch hätte ich das bisher unbekannte Halbnitril der Dimethylmalonsäure erhalten, einen Körper, den bekanntlich Markownikoff¹⁾ vergeblich versuchte aus Bromisobuttersäure darzustellen und der auch aus Cyanisobutyraldehyd nicht zu erhalten ist.

Oxydation.

5.7 g reiner Nitrilester, der im Wasser suspendiert war, wurde tropfenweise mit der berechneten Menge (10 g) Kaliumpermanganat in fünfprozentiger Lösung versetzt. Es trat unter Bildung von Braunstein sogleich eine Entfärbung ein, anfangs rasch, später immer langsamer, so daß nach einem kleinen Zusatz von Kaliumpermanganat schon stundenlanges Warten nötig war, damit unter heftigem Umschütteln eine neu zugesetzte, geringe Menge des Oxydationsmittels entfärbt wurde. Später trat sogar nach mehrtägigem Stehen in der Kälte keine Entfärbung ein. Die Oxydation wurde daher in der Wärme fortgesetzt, indem das Gefäß anfangs in Wasser von 40° eingetaucht wurde, später längere Zeit darin stehen blieb. Da trat wieder dieselbe Erscheinung ein wie vorher in der Kälte. Die Entfärbung erfolgte im Anfange rasch, später immer langsamer, endlich nur nach tagelangem Warten. Der Estergeruch nimmt aber immer mehr ab, während gleichzeitig Lösung des Öles eintritt, insofern als die ganze Flüssigkeit einen immer mehr

5

¹ A. 182, 336. Die in Beilstein III. Auflage, 1893, p. 667, angeführte Darstellung der Dimethylmalonsäure aus Cyanisobuttersäure mit dem Hinweise auf Markownikoff's Arbeiten beruht somit auf einem Irrtum.

homogenen Charakter annimmt. Als endlich nach längerer Zeit der Geruch vollständig verschwunden und die Flüssigkeit ganz gleichartig war, wurde vom abgeschiedenen Braunstein abgesaugt, derselbe ausgekocht, die Lösung ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Es blieb ein Öl zurück von esterartigem Geruch, wahrscheinlich von geringen Mengen unveränderten Esters, das zu einer großstrahligen Masse erstarrte. Von dem daranhängenden Öle auf einer Tonplatte abgepreßt, bildet es große, weiße Kristallblätter. Die Kristalle sind in Wasser leicht löslich und schmelzen bei 56 bis 57°.

Analyse.

0·1634 g Substanz gab 0·3196 g CO₂ (0·0872 g C) und 0·0939 g H₂O (0·0104 g H).

0·1638 g Substanz gab 18·2 cm³ N (21°, 746 mm).

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₅ H ₇ NO ₂	Gefunden
C	53·09	53·34
H	6·19	6·38
N	12·38	12·47

Der Analyse nach ist dieser Körper das Halbnitril der Dimethylmalonsäure.

Die Cyanisobuttersäure mußte aber auch durch Oxydation des Nitril der α -Dimethylhydracrylsäure, bekanntlich eines der Destillationsprodukte des Formisobutyraldoloxim, entstehen. Es wurde auch diese Oxydation ausgeführt, um den Verlauf derselben zu studieren und größere Mengen der Cyanisobuttersäure behufs Konstitutionsbestimmung zu erhalten.

2 g Nitril, im Wasser suspendiert, wurden mit einer vierprozentigen Lösung von der berechneten Menge (4 g) Kaliumpermanganat tropfenweise unter Umschütteln versetzt. Die Lösung entfärbte sich anfangs sofort unter Braunsteinabscheidung und ganz bedeutender Temperaturerhöhung, so daß das Gefäß abgekühlt werden mußte. Auch noch später zugesetzte

Mengen des Oxydationsmittels entfärben sich leicht. Die Oxydation des Nitril verläuft also lebhafter als die des Ester. Nachdem ungefähr die Hälfte der berechneten Menge Kaliumpermanganat zugesetzt worden war, ließ die Heftigkeit der Reaktion nach; es dauerte geraume Zeit, bis neue Mengen entfärbt wurden und auch eine Temperaturerhöhung war nicht mehr wahrzunehmen. Immerhin tritt aber bei genügend langem Stehen in der Kälte vollständige Entfärbung ein. Da ich mich durch die Kürze der Zeit genötigt sah, die Reaktion zu beschleunigen, tauchte ich das Gefäß in Wasser von 40°. Die Reduktion trat unter ganz bedeutender Temperaturerhöhung sogleich wieder ein. Der Geruch des Nitril schwindet allmählich ganz. Nach dem Absaugen und Auskochen, Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausäthern, Trocknen und Verdampfen blieb ein Öl zurück, das sehr deutlich den Geruch nach Isobuttersäure hatte und erst nach längerem Stehen im Exsikkator über Kaliumhydroxyd teilweise zu denselben Kristallen erstarrte, die bei der Oxydation des Ester erhalten wurden. Die Identität der Kristalle wurde an ihrem gleichen Schmelzpunkte erwiesen. Die beschleunigte Oxydation hatte also die Abspaltung eines Atoms Kohlenstoff und die Bildung der Isobuttersäure zur Folge. Die erhaltenen geringen Mengen von Cyanisobuttersäure genügten zum Konstitutionsnachweise nicht. Ich werde nächstens darüber berichten, sobald ich die bereits begonnene Untersuchung beendet habe.

Reduktion des Formisobutyraldol.

I. Reduktion mit Natriumamalgam.

Das Formisobutyraldol wurde bereits von Wessely (Monatshefte, XXI. B. 1900) mit Aluminiumamalgam und mit Eisen und Essigsäure reduziert und in beiden Fällen wurde das Penta-glyköl erhalten. Da Formisobutyraldol durch auffallende Analogie mit dem Benzaldehyd verknüpft ist, lag es nahe, diejenigen Reduktionsmittel einwirken zu lassen, die Benzaldehyd in Hydrobenzoin verwandeln. Als erstes wurde Natriumamalgam verwendet.

5 g Aldol in wässriger Lösung wurden mit 70 g vierprozentigem Natriumamalgam (diese Menge entspricht der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge des berechneten Wasserstoffes) in Berührung gebracht. Als nach drei Tagen die Wasserstoffentwicklung fast ganz aufgehört hatte, war äußerlich keine Veränderung wahrzunehmen. Die Lösung wurde mit Kohlendioxyd neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äther blieb ein Öl zurück, das nach kurzer Zeit zu langen weißen Nadeln erstarrte, die noch mit wenig Öl durchtränkt waren. Nach dem Entfernen des Öles wurden 2 cm lange, seidenglänzende Nadeln erhalten, die nach dem süßen Geschmacke, Schmelzpunkt 127° , Siedepunkt unter 740 mm bei 205° , sich als Pentaglykol erwiesen. Zur vollständigen Identifizierung wurden die Kristalle noch verbrannt.

Analyse.

0·1735 g Substanz gab 0·3656 g CO_2 (0·0997 g C) und 0·1781 g H_2O (0·0198 g H).

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$</u>	<u>Gefunden</u>
C	57·69	57·47
H	11·53	11·41

Durch Natriumamalgam wird also Formisobutyraldol im Gegensatz zu Benzaldehyd nur zu seinem entsprechenden Alkohol reduziert.

II. Reduktion mit Zink und Salzsäure.

Die Reduktion mit Zink und Salzsäure verläuft in anderer Weise als die soeben beschriebene Reduktion. Die zahlreich angestellten Versuche zeigten indessen, daß der Verlauf der Reduktion wesentlich von den Versuchsbedingungen abhängt und durch Temperaturverhältnisse modifiziert werden kann. Fügt man zur Lösung des Aldol, in der sich die berechnete Menge Zink befindet, sogleich die ganze Menge Salzsäure

dazu, so verläuft die Reaktion in anderer Art, als wenn man die Säure tropfenweise, in dem Maße, als das Zink verbraucht wird, zufließen läßt, und auf diese Weise einen Überschuß von Salzsäure in der Lösung stets vermeidet. Im ersten Falle erhält man ein kristallisiertes und ein sehr schwer erstarrendes ölartiges Reduktionsprodukt; im zweiten Falle nur das ölartige. Der Verlauf der ersten Reduktion ist folgender: Löst man 5 g Aldol in der 25fachen Menge Wasser, gibt dazu 4·9 g Zink und 14 g Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1·190 (diese Mengen entsprechen dem dreifachen der berechneten Wasserstoffmenge) und vermindert die entstehende Reaktionswärme durch Abkühlen, so bemerkt man sehr bald eine durch ein gebildetes Öl hervorgerufene Trübung der Flüssigkeit. Nach einigen Tagen bildet sich an der Oberfläche der Lösung eine Kristallhaut und bald darauf ist das ganze Öl zu einem deutlich kristallisierten Körper erstarrt. Saugt man die Kristalle ab und läßt die Lösung stehen, so kann man sogleich wieder eine Trübung wahrnehmen, der sehr bald die Abscheidung desselben Körpers folgt. Man kann dies zweimal und öfter wiederholen und auf diese Art immer neue, allerdings sehr kleine Mengen der Kristalle erhalten. Die Menge des auf diese Weise abgeschiedenen kristallisierten Körpers betrug 2 g. Wird die Lösung im Schacherlapparat ausgeäthert, so erhält man ein Öl, das außerordentlich schwer erstarrt. Mitunter ragen aus dem Öle 3 cm lange Spieße heraus, die mit einem Bestandteil des kristallisierten Reduktionsproduktes identisch sind. Die Menge des ölartigen Körpers betrug etwa 2 g. Dieses ölartige Produkt allein ohne den kristallisierten Körper erhält man aber, wenn man die Säure zur Lösung des Aldol (1 : 30), in der sich das Zink befindet, tropfenweise in dem Maße als sie verbraucht wird, zufließen läßt. Allerdings bleibt dabei eine größere Menge des Aldol unverändert zurück. Die Untersuchung dieses ölartigen Reduktionsproduktes ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, die ihren Hauptgrund darin haben, daß dieser zähe, leimartige Körper außerordentlich schwer zum Erstarren zu bringen ist. Nach monatelangem Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure wurde ein allmähliches Festwerden zu kleinen, büschelförmig gruppierten Nadeln wahrgenommen. Vorläufig

ist er noch nicht so weit erstarrt, um endgültige Resultate bei seiner Untersuchung erwarten zu können.

Untersuchung des kristallisierten Reduktionsproduktes.

In dem nach dem Absaugen erhaltenen Kristallbrei kann man mit freiem Auge zweierlei Kristalle erkennen: kleine, verfilzte, nadelförmige und groß ausgebildete, prismatische Kristalle. Beide sind übrigens derselbe Körper, obwohl in dem Kristallbrei zwei Bestandteile vorkommen. Zur Trennung derselben kann man entweder Wasser oder Alkohol verwenden. Kocht man die Kristalle mit Wasser, so bildet sich ein Öl, das sich bei größeren Mengen des Lösungsmittels darin vollständig auflöst, während ein fester Körper zurückbleibt, der aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, in prachtvollen, seidenglänzenden Nadeln kristallisiert, die zu büschelförmigen, radial angeordneten Kristallgruppen vereinigt sind. Diese Kristalle sind in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Benzol, Petroläther und Azeton leicht löslich. Der Schmelzpunkt ist $137\frac{1}{2}^{\circ}$.

Aus der wässerigen Lösung wurden durch Verdunsten im Vakuumexsikkator große prismatische Kristalle erhalten, von denen einzelne Kombinationen von Prismen und Pyramiden zeigen. Diese Kristalle zeigen ein ausgesprochenes Vermögen, Zwillinge, Drillinge und sogar kettenförmige Vereinigungen zu bilden. Sie sind in allen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich. Läßt man ihre alkoholische Lösung langsam verdunsten, so erhält man 3 bis 4 *cm* lange, feine Spieße, dieselben, die, wie früher erwähnt, auch aus dem ölartigen Reduktionsprodukte herauswuchern. Der Schmelzpunkt dieser prismatischen und spießigen Kristalle ist $63\frac{1}{2}^{\circ}$.

Herr Demonstrator Himmelbauer vom I. mineralogischen Institut der Universität Wien hatte die Freundlichkeit, beide Arten von Kristallen auf ihr System zu untersuchen. Die nadelförmigen Kristalle kristallisieren rhombisch, die prismatischen tetragonal, speziell sphenoidisch-hemiedrisch.

Besser als mit Wasser kann man die beiden Körper durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol trennen.

Die Menge des bei höherer Temperatur schmelzenden Körpers kann durch Erhöhung der Temperatur während der

Reduktion ganz erheblich vergrößert werden. Unterdrückt man nämlich die Reaktionswärme, so bildet sich eine ganz geringe Menge der nadelförmigen Kristalle und der Kristallbrei besteht zum allergrößten Teil aus den prismatischen Kristallen. Wenn man aber die Reaktionswärme nicht hemmt, sondern sie durch Eintauchen des Gefäßes in warmes Wasser erhöht, dann nimmt die Menge des schwerer schmelzbaren Körpers zu.

Wird die Reduktion bei erhöhter Temperatur durchgeführt, dann gelingt es sogar, außer den beiden kristallisierten und dem ölartigen Reduktionsprodukte noch einen vierten Körper, allerdings vorläufig in ganz geringer Menge, zu isolieren. Er ist in Alkohol noch schwerer löslich als die bei $137\frac{1}{2}^{\circ}$ schmelzenden Nadeln, kristallisiert in diamantglänzenden Tafeln und schmilzt bei 184° .

Analyse der bei $137\frac{1}{2}^{\circ}$ schmelzenden Nadeln.

I. 0·1734 g Substanz gab 0·4051 g CO₂ (0·1104 g C) und 0·1621 g H₂O (0·0180 g H).

II. 0·1785 g Substanz gab 0·4163 g CO₂ (0·1135 g C) und 0·1686 g H₂O (0·0187 g H).

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₀H₂₀O₃</u>	Gefunden	
		I	II
C	63·82	63·54	63·61
H	10·63	10·35	10·50

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in ätherischer Lösung gab folgendes:

Gewicht des Lösungsmittels 15·828 g, $k = 21\cdot6$.

Gewicht der Substanzen	Siedepunkt- erhöhung	Molekulargewicht	
		Gefunden	Berechnet
I. 0·0632 g	0·05	172	188
II. 0·0518 g	0·042	169	

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrier-
methode in Benzollösung gab überraschenderweise das doppelte
Molekulargewicht.

Gewicht des Lösungsmittels $12 \cdot 0212 \text{ g}$, $k = 52 \cdot 5$.

Gewicht der Substanzen	Gefrierpunkt- erniedrigung	Molekulargewicht	
		Gefunden	Berechnet
I... $0 \cdot 0311 \text{ g}$	$0 \cdot 037$	367	376
II... $0 \cdot 0870 \text{ g}$	$0 \cdot 070$	391	

Analyse des bei $63\frac{1}{2}^\circ$ schmelzenden Körpers.

- I. $0 \cdot 1634 \text{ g}$ Substanz gab $0 \cdot 3800 \text{ g CO}_2$ ($0 \cdot 1036 \text{ g C}$) und $0 \cdot 1544 \text{ g H}_2\text{O}$ ($0 \cdot 0171 \text{ g H}$).
- II. $0 \cdot 1738 \text{ g}$ Substanz gab $0 \cdot 4058 \text{ g CO}_2$ ($0 \cdot 1106 \text{ g C}$) und $0 \cdot 1644 \text{ g H}_2\text{O}$ ($0 \cdot 0182 \text{ g H}$).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$	Gefunden	
		I	II
C.....	$63 \cdot 82$	$63 \cdot 41$	$63 \cdot 68$
H.....	$10 \cdot 63$	$10 \cdot 49$	$10 \cdot 51$

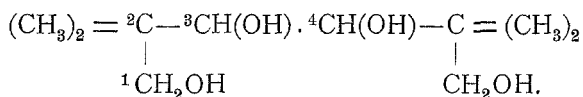
Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrier-
methode in Benzollösung ergab:

Gewicht des Lösungsmittels $16 \cdot 6616 \text{ g}$, $k = 52 \cdot 5$

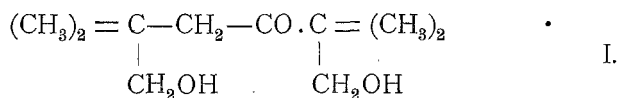
Gewicht der Substanzen	Gefrierpunkt- erniedrigung	Molekulargewicht	
		Gefunden	Berechnet
I... $0 \cdot 0372 \text{ g}$	$0 \cdot 054$	207	188
II... $0 \cdot 0734 \text{ g}$	$0 \cdot 109$	201	

Der Analyse nach sind beide Körper aus einem hydrobenzoinartigen Derivat des Aldol durch Abspaltung eines Moleküls Wasser entstanden, die, wie aus der Versuchsbeschreibung hervorgeht, durch die vorhandene Säure veranlaßt wurde.

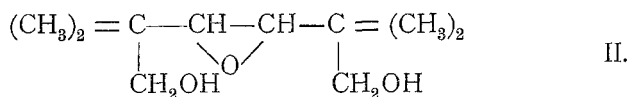
Die Wasserabspaltung kann nun in dreifacher Weise erfolgen: Die Strukturformel des hydrobenzoinartigen Derivates des Formisobutyraldol ist



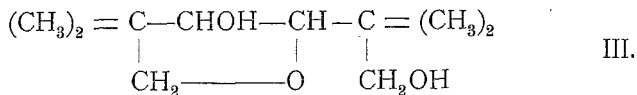
Die Wasserabspaltung kann an den beiden Kohlenstoffatomen 3 und 4 erfolgt sein, wodurch die Bildung zweier Körper ermöglicht wird, ein desoxybenzoinartiges Derivat von der Struktur



oder ein Derivat mit Brückensauerstoff von der Konstitution



Die Wasserabspaltung könnte aber auch wie bei den γ -Laktonen an den Kohlenstoffatomen 1 und 4 erfolgen, wodurch wieder ein Derivat mit Brückensauerstoff von folgender Struktur gebildet worden wäre



Ich habe bereits die Konstitutionsbestimmung des bei $137\frac{1}{2}^\circ$ schmelzenden, nadelförmigen Reduktionsproduktes begonnen und bisher folgende Ergebnisse gefunden:

Ein Hydrazon darzustellen gelang mir nicht. Wenn Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung oder ohne Verdünnungsmittel auf den Körper einwirkt, so erhält man stets das unveränderte Ausgangsprodukt zurück. Die Formel I ist daher ausgeschlossen. Der Körper kann daher nur eines der durch die Formeln II oder III dargestellten Anhydride sein. Das Vorhandensein der beiden Hydroxylgruppen wurde durch Aetylieren und Verseifung des entstandenen Esters erwiesen. $\frac{1}{2} g$ der Kristalle wurde mit $\frac{1}{2} g$ frisch geschmolzenen Natriumazetat und $2 g$ frisch destillierten Essigsäureanhydrid in Reaktion gebracht. In der Kälte trat kaum eine Temperaturerhöhung ein.

Nun wurde $\frac{1}{4}$ Stunde zum Sieden erhitzt und dann das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Es schieden sich Kristalle ab, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, in Form von weißen, langen, etwas plattenförmigen Nadeln vom Schmelzpunkte 87° erhalten wurden.

Da ein Vorversuch zeigte, daß zwar nicht ein einstündiges, aber ein 5- bis 6 stündiges Erhitzen mit N-Kalilauge auf dem siedenden Wasser den Ester vollständig verseift, so wurde die Verseifung mit alkoholischer, normaler Lauge in dieser Weise durchgeführt.

Zu $0\cdot1413$ g Substanz wurden 10 cm^3 N—KOH verwendet. Zum Zurücktitrieren mit $\frac{1}{5}$ normaler Salzsäure wurden $45\cdot22\text{ cm}^3$ verbraucht; $4\cdot78\text{ cm}^3$ $\frac{1}{5}$ N—HCl entsprechen $0\cdot05354$ g KOH, das ist $0\cdot04111$ g CH_3CO , das ist $29\cdot1\%$ CH_3CO gegen die berechnete Menge $31\cdot6\%$ CH_3CO , wenn zwei Azetylgruppen in das Molekül eingetreten sind. Ob nun Formel II oder III dem Körper entspricht, werden demnächst anzustellende Versuche dartun.

III. Elektrolytische Reduktion.

5 g Aldol wurden in 200 g einer verdünnten Schwefelsäure von 22 Bé. (30 bis 31%) gelöst. In der Tonzelle war als Kathode Blei, als Anode eine Kohlenelektrode, wieder eingetaucht in Schwefelsäure von 30 bis 31% , Stromstärke per dm^2 Elektrodenoberfläche zwei Ampère. Nach dem Ausäthern wurde wieder das bereits früher erhaltene ölartige Reduktionsprodukt gewonnen, ohne daß es von den beiden kristallisierten Körpern begleitet war.

Löst man 5 g Aldol in 100 g Wasser, gibt dazu 40 g konzentrierte Schwefelsäure (die Mischung entspricht einer Schwefelsäure von 22 Bé.) und verwendet als Stromstärke pro dm^2 Elektrodenoberfläche 5 Ampère, dann wurden neben dem Öle die beiden kristallisierten Reduktionsprodukte auch erhalten.

Wenn das Ziel der Arbeit, ein wirkliches hydrobenzoinartiges Derivat des Formisobutyraldol zu gewinnen, bisher noch nicht ganz erreicht wurde, so ist es doch nicht unwahrscheinlich, daß das so schwer zur Erstarrung zu bringende,

ölartige Reduktionsprodukt ein solches Derivat vorstellt. Immerhin zeigen aber die bisher gefundenen Körper, daß eine Verkettung der beiden Aldolmoleküle eingetreten ist und somit wäre ein neuer Beitrag zur Analogie dieses Aldol mit Benzaldehyd geliefert. Daß übrigens die Darstellung der beiden zu erwartenden hydrobenzoinartigen Derivate mit größeren Schwierigkeiten verbunden sein wird als die der beiden Hydrobenzoine, konnte man schon aus der bisher vergeblich versuchten Kondensation des Formisobutyraldol zu einem Benzoinkörper voraussehen.

Ich bitte die Herren Fachkollegen, mir die weitere Bearbeitung dieses Gebietes zu überlassen.

Zum Schlusse gestatte ich mir, Herrn Hofrat Adolf Lieben und Herrn Professor Dr. C. Pomeranz für die Förderungen, welche sie mir in gütiger Weise zu teil werden ließen, meinen wärmsten Dank zu sagen.
