

Über Kondensationsprodukte von Glyoxal und Isobutyraldehyd

von

Dr. **Hugo Rosinger.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1907.)

Auf Anraten des Herrn Hofrates Professor Dr. Adolf Lieben unternahm ich es, die Versuche der Kondensation von Glyoxal mit Isobutyraldehyd, welche bereits Hornbostel und Siebner,¹ jedoch ohne abschließende Resultate, ausgeführt hatten, zu wiederholen.

Isobutyraldehyd stellte ich nach Fossek² her. Für die Kondensationsversuche war der Aldehyd stets durch Polymerisation nach Fossek gereinigt worden. Zur

Darstellung von Glyoxal

wählte ich das von Hornbostel und Siebner angewandte Verfahren.³ In langen Zylindern wurden mit Hilfe eines dünn ausgezogenen Trichters übereinandergeschichtet:

25 g Paraldehyd,
 25 g Wasser,
 20 cm³ konzentrierter Salpetersäure (1·37 sp. G.),
 1 cm³ rauchende Salpetersäure.

¹ Erich v. Hornbostel und Ed. Siebner, Monatshefte für Chemie, 20, 835 ff.

² Monatshefte für Chemie, 4, 660 und 2, 614 ff.

³ Forcrand, Bull., 41, 240; Poilak, Monatshefte für Chemie, 15, 470 ff.

Schon während der Schichtung wird mit Eiswasser gekühlt und auch während der nächsten 5 bis 8 Tage, in denen das Gemisch homogen wasserhell wird, bleiben die Zylinder unter Kühlung fließenden Wassers. Die Reaktion verläuft dadurch langsamer und die ansteigend bessere Ausbeute (siehe folgende Tabelle) ist auf längeres Stehenlassen und fortgesetzte Kühlung zurückzuführen. Nun befreit man das Gemisch von den flüchtigen Oxydationsprodukten durch Eindampfen im Vakuum bis zur Trockene. Dadurch erhält man einen schnee-weißen, kristallähnlichen Kuchen, der in kaltem Wasser langsam löslich ist und mit wenig Wasser aufgenommen wird. Jetzt wird mit CaCO_3 gefällt und filtriert, das Filtrat auf 300 bis 400cm^3 eingengt. Die in Lösung gebliebenen Kalksalze wurden mit absolutem Alkohol ausgeschieden und durch Absaugen mit der Pumpe filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum von Alkohol und Wasser befreit und es bleibt ein weißes (mit schwachem Stich ins Grüne) Glyoxal zurück. Dieses Glyoxal ist noch mit Kalksalzen verunreinigt. Zur Entfernung derselben dürfte es sich empfehlen, das Glyoxal in warmen Alkohol aufzunehmen, wobei voraussichtlich das Glyoxal in Lösung ginge, während die Salze zurückblieben. Die Ausbeute an Glyoxal stellte sich in den verschiedenen Ansätzen derart:

| | Ange- wandter Par- aldehyd | Erhal- tenes Glyoxal | Berechnet auf 100 Teile Aldehyd |
|-----------|-------------------------------------|----------------------------|--|
| I. | 225 g | 27 g | 12 % |
| II. | 225 | 36 | 16 |
| III. | 225 | 33 | 14·7 |
| IV. | 225 | 45 | 20 |
| V. | 450 | 102 | 23 |
| VI. | 400 | 110 | 27·5 |

Das so gewonnene Glyoxal ist in heißem Wasser leicht, in kaltem langsam löslich; in Äther ist es unlöslich, in absolutem Alkohol nur schwer löslich, leichter im warmen Alkohol.

Die Kondensationsversuche führte ich aus:
mittels konzentrierter Pottaschenlösung,
durch Kochen mit alkoholischem Kali.

Versuch der Kondensation durch Kochen mit zehnprozentigem alkoholischen Kali.

9 g Glyoxal gelöst in 159 g Alkohol wurden gemischt mit 45 g Isobutyraldehyd (nach dem Verhältnis 1 Mol. Glyoxal + 4 Mol. Aldehyd); dazu wurden nun 147·8 g zehnprozentiges alkoholisches Kali (1·7 Mol. auf 1 Mol. Glyoxal) gegossen und 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde der Alkohol und unveränderte Aldehyd abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert.

1. Die vom Äther abgelassene wässrige Lösung wurde eingengt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die sich abscheidende Schichte ausgeäthert und destilliert. Hierbei ging bei 154/5° unter gewöhnlichem Druck Isobuttersäure über. Minimaler kohlgiger Rückstand.

2. Die ätherische Lösung wurde vom Äther befreit und im Vakuum destilliert. Bei 125 bis 127° sub 18 mm destillierten zirka 12 g später fest werdendes Fossek'sches Oktoglykol mit charakteristischem Geruch und Aussehen, mit Schmelzpunkt 51° und nachstehenden Analysenzahlen:

0·2070 g Substanz gaben 0·4963 g Kohlensäure und 0·2220 Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_{18}O_2$ |
|--------|----------|------------------------------|
| C..... | 65·37 | 65·76 |
| H..... | 11·91 | 12·33 |

Sonst wurde kein anderes Produkt bei diesem Versuche beobachtet.

Kondensation mittels konzentrierter Pottaschenlösung.

Zwecks Ermittlung der Ausbeute wurden diese Versuche in drei verschiedenen Ansätzen durchgeführt:

1. Mit Lösung von Glyoxal in absolutem Alkohol;¹
2. mit Lösung von Glyoxal in 60prozentigem Alkohol;
3. mit Lösung von Glyoxal in Wasser.

Hiebei erwies sich als günstigster Modus die nachstehend beschriebene Verwendung von wässriger Glyoxallösung. (Damit die Mischung des Aldehyds mit Wasser eine vollkommene ist, wurde eine weit größere Wassermenge als das Glyoxal erfordert hätte, genommen.) Jedenfalls zeigte sich folgender Vorgang als der praktischste:

Mit 1 l Wasser wurden 25 g Isobutyraldehyd, gereinigt nach Fossek durch Polymerisation und frisch destilliert, gemischt. Dieser mischte sich fast vollkommen und nur ein feines Häutchen polymerer Kristalle schwamm auf der Flüssigkeitsoberfläche. Nun wurden (nach der Berechnung: auf 2 Mol. Aldehyd 1 Mol. Glyoxal) 10 g Glyoxal beigemischt, welches sofort in Lösung ging. Schließlich wurden noch 93 g konzentrierte wässrige Pottaschelösung zugegossen. Das Gemisch, das sich schon bei der Vereinigung dunkelbraun färbte, wurde nun 8 bis 10 Tage geschüttelt. Hiebei schieden sich immer deutlicher zwei verschiedenfarbige Flüssigkeitsschichten, eine oben schwimmende lichtgrüne ölige und eine rotbraune, untere wässrige. Nach dem Öffnen verspürte man schwachen Aldehydgeruch. Nun wurde Äther zugesetzt und die beiden Flüssigkeitsschichten im Scheidetrichter getrennt. In der wässrigen Schichte konnte unverändertes Glyoxal konstatiert werden. Die ätherische Flüssigkeit wurde vom Äther und wenig unverändertem Aldehyd befreit und im Vakuum destilliert.

Mitunter war schon aus der Mutterlauge der ätherischen Lösung das mittels Pottasche erhaltene Kondensationsprodukt aus Glyoxal und Isobutyraldehyd in schönen, regelmäßigen, rhomboedrischen Kristallen ausgefallen, mitunter wurde es bei

¹ Da das Glyoxal in absolutem Alkohol schwer löslich ist, wurde es (nach Pollak) in sehr großen Mengen Alkohols aufgenommen und nach der Auflösung die Flüssigkeit so eingeeengt, daß 1 l Alkohol zirka 250 g Glyoxal enthielt.

der Destillation als Sublimat in Nadeln, andere Male aus der zwischen 139 bis 150° destillierten Fraktion in Kristallen erhalten.

Die so gewonnenen Kristallprodukte gaben in der Analyse übereinstimmende Zahlen, auch der Schmelzpunkt war einheitlich 130° und der Siedepunkt der aus der Mutterlauge ausgefallenen Kristalle sowie des später auskristallisierten Körpers 140° sub 14 *mm*. Nur beim Umkristallisieren dieser Kristalle aus Äther entstanden aus den wasserhellen schönen Kristallformen grieslige weiße Häufchen, deren Schmelzpunkt bei 55° lag.¹ Die Analysen, die nachstehend angeführt sind, sind in I und II vom Körper mit Schmelzpunkt 130°, in III und IV vom umkristallisierten Kondensationsprodukt mit Schmelzpunkt 55° ausgeführt.

- I. 0·1436 *g* Substanz lieferten 0·3116 *g* Kohlensäure und 0·1146 *g* Wasser.
 II. 0·1489 *g* Substanz lieferten 0·3223 *g* Kohlensäure und 0·1183 *g* Wasser.
 III. 0·09 *g* Substanz lieferten 0·1955 *g* Kohlensäure und 0·0728 *g* Wasser.
 IV. 0·1502 *g* Substanz lieferten 0·3259 *g* Kohlensäure und 0·1198 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

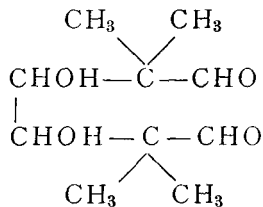
| | Gefunden | | | | Berechnet für |
|-------|----------|-------|-------|-------|-------------------|
| | I | II | III | IV | $C_{10}H_{18}O_4$ |
| C.... | 59·18 | 59·05 | 59·23 | 59·19 | 59·40 |
| H.... | 8·86 | 8·80 | 8·98 | 8·85 | 8·91 |

Von den Kristallen mit Schmelzpunkt 130° wurde nach der Methode von Bleier-Kohn die Dampfdichte bestimmt durch Messung der Druckerhöhung im Vakuum. Heizflüssigkeit Anilin (mehrmals destilliert, Siedepunkt 182°; Konstante 118).

¹ Das von Siebner und Hornbostel erhaltene Kondensationsprodukt hatte gleichfalls Siedepunkt 139° bei 21 *mm* und Schmelzpunkt 54°.

| Siedepunkt der Substanz | Heizflüssigkeit Anilin | Anfangsdruck | Substanzmenge | Druckerhöhung | Daraus abgeleitetes Molekulargewicht | Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$ |
|-------------------------|------------------------|--------------|---------------|---------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 140° sub 14mm | Siedepunkt 182° | 10mm | 0·0179 | 10·6 | 199·3 | 202 |

Die Konstitution des erhaltenen Kondensationsproduktes $C_{10}H_{18}O_4$, welches aus einem Molekül Glyoxal, das sich mit 2 Molekülen Isobutyraldehyd vereint, hervorgeht, darf mit einiger Wahrscheinlichkeit mit der Formel:



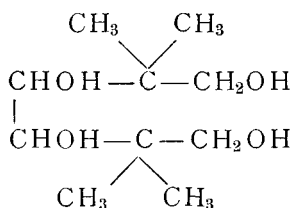
bezeichnet werden. Der Körper wirkte stark reduzierend und gab schon in der Kälte in einer mit Ammoniak versetzten Silbernitratlösung einen lebhaften Silberspiegel.

Reduktion des $C_{10}H_{18}O_4$.

Als Reduktionsmittel verwendete ich Aluminiumamalgam. 3 g des kristallisierten Kondensationsproduktes $C_{10}H_{18}O_4$ (Schmelzpunkt 130°) wurden in Weingeist gelöst und dazu auf einmal die fünffache Menge des auf 4 H berechneten Aluminiumamalgams gegeben, demnach 3g Aluminiumblech. Die Flüssigkeit wurde jetzt 10 Tage offen stehen gelassen. Hernach wurde auf dem Vakuumtrichter abgesaugt, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung fiel in klaren, hellen Kristallen ein Produkt aus, das den Schmelzpunkt 127° hatte. Auch Hornbostel und Siebner hatten ein Reduktionsprodukt mit benachbartem

Schmelzpunkt ($123/124^\circ$) erhalten; während dieses aber in der Analyse $C_{10}H_{19}O_4$ ergab, stimmte die Verbrennung meines Reduktionsproduktes für $C_{10}H_{22}O_4$. Das Reduktionsprodukt hatte keine reduzierende Wirkung mehr.

Nachstehend die Zahlen der Analyse, anschließend daran das Resultat einer Dampfdichtebestimmung. Beide Untersuchungen bestätigen die durchgeführte Reduktion und unterstützen damit die Annahme der aldolartigen Konstitution des Ausgangs-Kondensationsproduktes. Analog diesem käme dem Reduktionsprodukte die Formel zu:



Analyse des Reduktionsproduktes Schmelzpunkt 127° .

0·1338 g Substanz gaben 0 2843 g Kohlensäure und 0·1256 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{22}O_4$ |
|--------|----------|---------------------------------|
| C..... | 57·96 | 58·25 |
| H..... | 10·44 | 10·68 |

Molekulargewichtsbestimmung des $C_{10}H_{22}O_4$. (Nach der Methode von Bleier-Kohn; Heizflüssigkeit Anilin; Konstante bestimmt mit Hilfe von Naphthalin 106·6.)

| | Heizflüssigkeit Anilin | Anfangsdruck | Substanz | Druckerhöhung | Abgeleitetes Molekulargewicht | Berechnet für $C_{10}H_{22}O_4$ |
|--------------------------|---------------------------|--------------|----------|---------------|----------------------------------|------------------------------------|
| Schmelzpunkt 127° | 182° | 14mm | 0·0236 g | 12·3 | 204,5 | 206 |

Bei allen meinen Kondensationsversuchen waren außer dem Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Glyoxal + 2 Mol. Isobutyraldehyd noch andere Produkte entstanden.

So war bei 108° sub 17 mm das Isobutyraldol isoliert worden, was sich auch in dessen Analyse bestätigte.

$0\cdot2041\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot4966\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1958\text{ g}$ Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ |
|--------|----------|---|
| C..... | 66·36 | 66·66 |
| H..... | 10·66 | 11·11 |

In weit auffälligerer Menge zeigte sich jedoch in mehreren meiner Kondensationsversuche bei der fraktionierten Destillation ein zwischen 115 bis 119° bei 21 mm siedender Körper, dessen genauer Siedepunkt mit 114° sub 14 mm festgestellt wurde (wasserhelle, bei dieser Temperatur konstant übergehende Flüssigkeit). Die Substanz reduzierte die mit Ammoniak versetzte Silbernitratlösung in der Kälte und gab in zwei verschiedenen Kondensationen angehörenden Analysen nachstehende Zahlen:

- I. $0\cdot1250\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot2918\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1194\text{ g}$ Wasser;
- II. $0\cdot1688\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot3978\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1619\text{ g}$ Wasser.

In 100 Teilen:

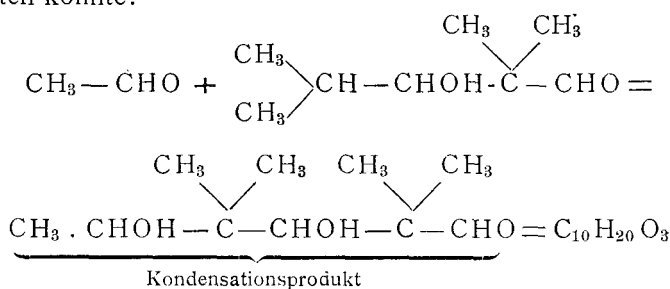
| | Gefunden | | Berechnete Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_1$ |
|--------|----------|-------|--|
| | I | II | |
| C..... | 63·68 | 64·22 | 63·83 |
| H..... | 10·64 | 10·65 | 10·64 |

Diese der Berechnung so nahen Analysenzahlen, welche die Reinheit des analysierten Körpers garantieren, sind um so auffallender, als das im Siedepunkt benachbarte Isobutyraldol ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$ Siedepunkt 114° sub 14 mm , $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ Siedepunkt 108° sub 17 mm) eine Vermengung beider Körper befürchten läßt. Wenn gleichwohl der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$ vom Isobutyraldol sich isolieren ließ, so ist dies vielleicht auf die sorgfältige Umgrenzung der einzelnen Destillationsfraktionen zurückzuführen,

vielleicht auf die beobachtete Tatsache, daß in jenen Fällen, da das Produkt $C_{10}H_{20}O_3$ in größeren Mengen entstand, das (immerhin um zirka 10° zurückliegende) Isobutyraldol nur in einem minimalen Vorlauf sich zeigte; andererseits aber wurde, so oft das Produkt $C_{10}H_{20}O_3$ ausblieb, das Isobutyraldol in größerer Menge erhalten. Was nun die Formel $C_{10}H_{20}O_3$ anlangt, so stimmt diese auf ein Kondensationsprodukt, das man aus

Acetaldehyd + Isobutyraldol

deuten könnte:



Ehe ich auf die eben ausgesprochene Deutung der Formel $C_{10}H_{20}O_3$ eingehe, möchte ich noch erwähnen, daß in mehreren Kondensationsversuchen, bei denen der kristallinische Körper $C_{10}H_{18}O_4$ nicht oder nur in geringer Menge resultierte, das Produkt $C_{10}H_{20}O_3$ in auffallender Menge erschien und auch im entgegengesetzten Sinne diese Beziehung der nebeneinander entstehenden Mengen von $C_{10}H_{18}O_4$ und $C_{10}H_{20}O_3$ beobachtet wurde. Es läßt sich daraus auf zweinebeneinander auftretende, einander jedoch behindernde Kondensationsvorgänge schließen: In dem einen Falle kondensiert sich das Glyoxal mit dem Isobutyraldehyd zum kristallinischen Additionsprodukt $C_{10}H_{18}O_4$, wobei gleichzeitig das überschüssige Isobutyraldehyd durch die Pottasche zum Isobutyraldol kondensiert wird. Im zweiten Fall kondensiert sich der ganze Isobutyraldehyd zum Isobutyraldol und dieses entzieht dem Glyoxal den Acetaldehyd (s. spätere Erörterungen), mit dem es zum Produkt $C_{10}H_{20}O_3$ kondensiert wird.

Bei gewöhnlichem Druck destilliert, gab der Körper $C_{10}H_{20}O_3$:

1. Lebhaft siedend bei 63 bis 96° (hauptsächlich 67/8°) Isobutyraldehyd;

2. mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, destilliert bei 100 bis 105° Wasser, welches stark reduziert und intensiven Crotonaldehydgeruch hat. Auch Isobutyraldehyd ging hiebei über.

Molekulargewichtsbestimmung des $C_{10}H_{20}O_3$. (Nach der Methode von Bleier-Kohn: Heizflüssigkeit Anilin. Konstante bestimmt mit Hilfe von Naphthalin, 106·6.)

| Siedepunkt der Substanz | Heizflüssigkeit Anilin | Anfangsdruck | Substanzmenge | Druckerhöhung | Abgeleitetes Molekulargewicht | Berechnet für $C_{10}H_{20}O_3$ |
|-------------------------|------------------------|---|---|---|---|---------------------------------|
| 114° sub 14 mm | Siedepunkt 182° | $\left\{ \begin{array}{l} 12 \text{ mm} \\ 12 \text{ mm} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0\cdot0330 \\ 0\cdot0296 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 19\cdot2 \\ 16\cdot9 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 183\cdot22 \\ 186\cdot70 \end{array} \right.$ | 188 |

Mit Aluminiumamalgam reduziert, destillierte bei 132° sub 16 mm eine fast farblose, nur schwach grünliche Flüssigkeit, die nicht weiter reduzierend wirkte.

Die Analyse dieses Reduktionsproduktes ergab:

0·1376 Substanz lieferten 0·3670 g Kohlensäure und 0·1642 g Wasser.

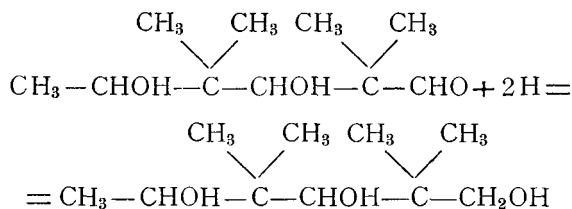
In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{22}O_3$ |
|---------|----------|---------------------------------|
| C | 63·52 | 63·16 |
| H | 11·70 | 11·58 |

Die Molekulargewichtsbestimmung dieses Reduktionsproduktes $C_{10}H_{22}O_3$ bestätigte gleichfalls diese Formel. (Dampfdichtebestimmung nach Bleier-Kohn; Heizflüssigkeit Anilin, Konstante 106·6.)

| Siedepunkt der Substanz | Heizflüssigkeit Anilin | Anfangsdruck | Substanzmenge | Druckerhöhung | Abgeleitetes Molekulargewicht | Berechnet für $C_{10}H_{22}O_3$ |
|-------------------------|------------------------|--------------|---------------|---------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 132° sub 16 mm | Siedepunkt 182° | 12 mm | 0·0265 g | 15·0 | 188·33 | 190 |

$C_{10}H_{22}O_3$ entstände nach der Formel:



Wenn nun tatsächlich der Körper $C_{10}H_{20}O_3$ durch Kondensation von Acetaldehyd und Isobutyraldol entstanden war, so mußte vor allem nachgewiesen werden, daß Acetaldehyd in dem zur Kondensation verwendeten Glyoxal (in Form von Metaldehyd) enthalten ist. Weiters mußte die Bildung des bei 88 bis 90° sub 22 mm siedenden Aldols aus 1 Mol. Acetaldehyd + 1 Mol. Isobutyraldehyd erwartet werden, welches nach Lilienfeld und Tauß¹ diese beiden Aldehyde »bei Anwendung gesättigter, wässriger Pottasche sehr glatt eingehen«. Und tatsächlich hatte ich schon von den ersten Versuchen an dieses Produkt erhalten. Bei sorgfältigst fraktionierter Destillation ließ sich der Körper ziemlich isolieren, so daß er zwischen 85 bis 90° sub 18 mm übergang. Die ersten zwei Analysenresultate erhielt ich zu einer Zeit, da ich noch nicht an das Vorhandensein von Acetaldehyd denken, daher auch nicht in dem bei 88 bis 90° sub 18 mm siedenden Körper das Lilienfeld-Tauß-Aldol vermuten konnte. Als ich

¹ Monatshefte für Chemie, 19, 77.

aber nach dem Auftauchen des $C_{10}H_{20}O_3$ dieses Acet-Isobutyraldol zur Bestätigung der Annahme bezüglich des Körpers $C_{10}H_{20}O_3$ suchen mußte, weil es bei Anwesenheit von Acetaldehyd entstehen sollte, fand ich diese Daten in den Analysenzahlen des längst erhaltenen, damals aber unerklärlichen Produktes mit Siedepunkt 90° . Nach neuerlicher Destillation, die mir den von Lilienfeld und Tauß angegebenen Siedepunkt nur bestätigten, nahm ich nochmals zwei Verbrennungen vor, die ich im nachstehenden den zwei ersten Analysen anschließe:

- I. 0·2280 g Substanz lieferten 0·5268 g Kohlensäure und 0·2138 g Wasser;
 II. 0·1145 g Substanz lieferten 0·2634 g Kohlensäure und 0·1062 g Wasser;
 III. 0·1228 g Substanz lieferten 0·2806 g Kohlensäure und 0·1095 g Wasser;
 IV. 0·2064 g Substanz lieferten 0·4617 g Kohlensäure und 0·1748 g Wasser.

In 100 Teilen:

| Gefunden | | | | Berechnet für |
|-----------|-------|-------|-------|----------------|
| I | II | III | IV | $C_6H_{12}O_2$ |
| C...63·01 | 62·73 | 62·31 | 61·01 | 62·06 |
| H...10·41 | 10·31 | 9·91 | 9·41 | 10·34 |

Durch das nachgewiesene Vorhandensein dieses Aldols, weiters durch das Verhalten des $C_{10}H_{20}O_3$ in der Destillation bei gewöhnlichem Druck war wohl die Anwesenheit des Acetaldehyds in Glyoxal sehr wahrscheinlich geworden; dennoch wollte ich noch besonders den qualitativen Nachweis erbringen, daß im Glyoxal Acetaldehyd enthalten ist.

Zu diesem Behufe untersuchte ich das von mir angewandte Glyoxal nach folgenden Richtungen:

1. 5 g Glyoxal wurden im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt. Beim Öffnen war ein leichter Druck bemerkbar, der verkohlte Inhalt hatte Aldehydgeruch.

2. Das Glyoxal wurde in einer Retorte trocken destilliert und die Dämpfe in Ammoniakäther aufgefangen. Es bildeten sich Aldehydammoniakkrystalle, weiße, am Glas anhaftende

Kristallmassen mit charakteristischem Geruch, schwach reduzierend, im Wasser sehr leicht löslich, in der Kälte mit KOH keine Ammoniakbildung, dagegen beim Erhitzen.

3. Die erhaltenen Aldehydammoniakkrystalle wurden in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und destilliert. Das in Wasser aufgefangene Destillat wirkte stark reduzierend und zeigte lebhaften Aldehydgeruch.

Die so nachgewiesene Beimengung von Acetaldehyd, wahrscheinlich in Form von Metaldehyd, im Glyoxal ist für die ganze Arbeit von Bedeutung gewesen, da von der Menge dieser das Glyoxal verunreinigenden Beimischung die Kondensationsvorgänge wesentlich beeinflußt werden. Der Acetaldehyd hat jedenfalls größere Neigung, Kondensationen einzugehen, als das Glyoxal, so daß dieses bei nicht bedeutendem Überschuß von dem ganzen Kondensationsvorgang ausgeschaltet werden kann. Darauf dürfte auch das bei meinen zahlreichen Kondensationsversuchen mit meinem in verschiedenen Bereitungen erhaltenen Glyoxal oft beobachtete vollständige Ausbleiben des Produktes aus 1 Mol. Glyoxal + 2 Mol. Isobutyraldehyd zurückzuführen sein. In diesem Falle hatte ich stets eine Menge verkohlten Rückstandes, die destillierenden flüssigen Fraktionen waren in den Temperaturgrenzen der geschilderten Nebenprodukte abgegangen und von dem kristallinen Körper $C_{10}H_{18}O_4$ war nichts entstanden. Das Glyoxal war in diesen Kondensationen gewissermaßen ausgeschaltet gewesen, was sich allerdings mit Sicherheit erst beurteilen ließe, wenn man nachweisen könnte, wie viel Metaldehyd dem Glyoxal beigemischt ist. Zum abschließenden Beweis der Anwesenheit von Acetaldehyd wäre auch noch die Analyse des aus dem Glyoxal erzeugten Aldehydammoniaks angezeigt, nachdem es immerhin denkbar ist, daß aus dem Glyoxal Formaldehyd hervorgeht, der ja gleichfalls stechend riecht und reduzierend wirkt. Schließlich würde es sich empfehlen, den Körper $C_{10}H_{20}O_3$ synthetisch aus den berechneten Mengen Acetaldehyd und Isobutyraldol herzustellen.

Um nun kurz zu rekapitulieren:

Durch das bei meinen Kondensationsversuchen erhaltene kristallinische Produkt $C_{10}H_{18}O_4$ mit Siedepunkt 140° sub

14 *mm* und Schmelzpunkt 130° oder 54° werden die Angaben von Siebner und Hornbostel über das von ihnen erzeugte Kondensationsprodukt $C_{10}H_{18}O_4$ bestätigt. Die Annahme seiner Konstitution ist durch die von mir mit Erfolg durchgeführte Reduktion zu dem wasserstoffgesättigten Produkt $C_{10}H_{22}O_4$ wesentlich unterstützt.¹

Weiter ist zu nennen das vielleicht wichtigste Resultat dieser Versuche: das mit viel Wahrscheinlichkeit festgestellte Vorhandensein von Acetaldehyd im Glyoxal, dem es in Form von Metaldehyd beigemischt erscheint. Wenn auch zur Vervollkommnung des Beweises die Analyse des Aldehydammoniaks und die synthetische Bildung des $C_{10}H_{20}O_3$ sehr wünschenswert wären, so spricht doch für die Richtigkeit dieser Behauptung der Nachweis des erhaltenen Lilienfeld-Tauß-Aldols $C_6H_{12}O_2$ und des Kondensationsproduktes $C_{10}H_{20}O_3$, dessen Konstitutionsannahme durch sein gleichfalls erzeugtes Reduktionsprodukt $C_{10}H_{22}O_3$ unterstützt wird.

Ich will gern hoffen, später einmal an dieser Stelle diese interessanten Arbeiten wieder aufnehmen zu können, um einerseits die zwei als Ergänzung nötigen Untersuchungen auszuführen, andererseits die erhaltenen Reduktionsprodukte, die als bisher nicht erzeugte Produkte eingehendere Beachtung verdienen, zu weiteren Experimenten heranzuziehen.

Diese Ausführungen kann ich jedoch nicht abschließen, ohne meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Adolf Lieben, welcher mir auch bei diesen Arbeiten mit wohlwollendster Unterstützung und wichtigstem Rate zur Seite stand, hiefür sowie für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, auch an dieser Stelle innigsten Dank zu sagen.

¹ Über das von Siebner und Hornbostel angeführte zweite Produkt mit Siedepunkt 110° kann ich mich nicht näher aussprechen. Ich habe den Körper nicht nachweisen können. Es wäre auch sehr schwer gewesen, dieses Produkt zu isolieren wegen der vielen anderen bei der Kondensation erhaltenen Nebenprodukte mit unmittelbar benachbartem Siedepunkt, von denen ich nur das Isobutyraldol (s. p. 954) mit Siedepunkt 108° sub 17 *mm* anführen will.
