Ueber ein Aldol aus Methyläthylacetaldehyd und Formaldehyd und sein Verhalten gegen Aetzkali;

von Victor Neustädter.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Professor Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.)

(Eingelaufen beim Redactions-Comité der Lieben-Festschrift am 6. Juli 1906.)

Wessely¹⁾ berichtet über ein Aldol, das er aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd durch Condensation mittelst Pottasche erhalten hatte. Nach den Beobachtungen und Erfahrungen, die ich während meiner früheren²⁾ zahlreichen Versuche mit Methyläthylaldehyd zu machen Gelegenheit hatte und namentlich auf Grund der — wie aus den Arbeiten von Lieben und seinen Schülern hervorgeht — fast völligen Uebereinstimmung von Isobutyraldehyd und Methyläthylacetaldehyd condensirenden Agentien gegenüber, konnte ich erwarten, dass der letztere bei der Condensation mit Formaldehyd nach der Gleichung

ein Aldol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ geben werde. Meine Versuche haben diese Erwartungen bestätigt.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **21**, 216ff. (1900).

²⁾ Monatsh. f. Chem. **27** (1906).

Diese Reaction bildet zugleich eine Bestätigung der Lieben'schen Regel der Aldolcondensation³⁾, nach der „von zwei in Reaction tretenden Aldehydmolekülen das eine Molekül dasjenige Wasserstoffatom, welches an das dem Carbonyl benachbarte Kohlenstoffatom gebunden ist, an den Carbonylsauerstoff des anderen Moleküls abgibt und dadurch dieses Sauerstoffatom in Hydroxyl überführt, während die dabei freiwerdenden Kohlenstoffvalenzen sich gegenseitig sättigen“.

Lag einmal das Aldol vor, so war es nun von Interesse, auch einen weiteren Analogiefall aufzudecken. Franke⁴⁾ hatte nämlich gefunden, dass α -Oxyisobutyraldehyd durch Einwirkung von Aetznatron die Cannizzaro'sche Reaction giebt, indem er in as. Dimethyläthylenglycol und α -Oxyisobuttersäure zerlegt wird:

Hiermit hat Franke gezeigt, dass die Cannizzaro'sche Reaction auch bei Fettaldehyden eintreten kann⁵⁾, vorausgesetzt, dass an das dem Carbonyl benachbarte, das α -Kohlenstoffatom, kein Wasserstoff gebunden ist, was nach der Lieben'schen⁶⁾ Eintheilung der Aldehyde in drei Gruppen bei den zur dritten Gruppe gehörigen Aldehyden der Fall ist. Diejenigen der ersten und zweiten Gruppe, die am α -C ein bzw. zwei H-Atome tragen, können die Cannizzaro'sche Reaction nicht geben, weil hier, wie Lieben⁷⁾ und dessen Schüler⁸⁾ gezeigt haben, immer zunächst Aldolcondensation eintritt. Da

³⁾ Monatsh. f. Chem. **22**, 290—291 (1901).

⁴⁾ Monatsh. f. Chem. **17**, 666 ff. (1896).

⁵⁾ Vergl. auch Wessely, Monatsh. f. Chem. **22**, 66 ff. (1901): Ueber die Einwirkung von Kali auf 2-Dimethyl-3-oxypropionaldehyd.

⁶⁾ Monatsh. f. Chem. **22**, 299—302 (1901).

⁷⁾ Monatsh. f. Chem. **17**, 88 ff. (1896); **22**, 294 (1901).

⁸⁾ Monatsh. f. Chem. **17**, **18**, **19**, **20**, **21**, **22** ff.

die Bildung der Isobuttersäure nicht erklärlich ist, machte Franke¹⁰⁾ die Annahme, die später von Michel und Spitzauer¹¹⁾ auch experimentell bestätigt wurde, dass die Oxyssäure gegen Aetzkali nicht beständig sei, sondern durch letzteres in Isobutyraldehyd und Isobuttersäure zerlegt werde:

von denen der erstere wieder in Isobutyraldol bzw. Octoglycol und Oxyssäure übergeführt werde, so dass endlich im günstigsten Falle $\frac{2}{3}$ Glycol und $\frac{1}{3}$ Isobuttersäure resultiren.

Auf meinen Fall angewendet, würde das nun heissen: Analog der erwähnten Reaction: α -Oxyisobutyraldehyd = as. Dimethyläthylenglycol + α -Oxyisobuttersäure, sollte der Verlauf der Hauptreaction folgender sein:

Daneben spielt sich aber fast gleichzeitig ein weiterer Prozess ab. Die gegen Aetzkali unbeständige Oxyssäure wird (wie bei der Isobutyraldolreaction, siehe oben) in Methyläthylelessigsäure und Formaldehyd (entsprechend Isobuttersäure und Isobutyraldehyd, siehe oben) zerlegt:

Die Methyllessigsäure reagirt nicht weiter. Dagegen verwandelt der Formaldehyd bei Gegenwart von Aetzkali ein

¹⁰⁾ Monatsh. f. Chem. **21**, 1125 (1900).

¹¹⁾ Monatsh. f. Chem. **22**, 1114 (1901).

weiteres Molekül Aldol in Glycol und bildet selbst Ameisensäure:

III.

Daher ergeben sich als Endprodukte der Reaction:

1) *Glycol* nach Gleichung I und III, also mehr als nach I berechnet.

2) *Oxysäure* nach Gleichung I, weniger als nach I berechnet (vergleiche Gleichung II) und sollte nach theoretischer Ueberlegung (vergleiche Gleichung II) bei Anwesenheit einer genügenden Menge Kali und genügend langer Reaktionsdauer überhaupt nicht als Endproduct zurückbleiben.

3) *Methyläthylelessigsäure* nach Gleichung II.

4) *Ameisensäure* nach Gleichung III.

Vergleicht man diese Reactionsproducte, die aus dem Aldol,

durch Kali erhalten worden sind, mit denen, die Wessely¹²⁾ aus dem ganz analog constituirten Formisobutyraldol,

auf gleiche Weise erhalten hat, so ergeben sich einige auffällige Unterschiede. Der analogen Constitution zu Folge müsste man wohl bei der Einwirkung von Kali auch einen analogen Reactionsverlauf erwarten, der in folgenden Gleichungen Ausdruck fände:

¹²⁾ Monatshefte f. Chem. **33**, 67 (1901).

(vergleiche Gleichung II).

(vergleiche Gleichung III).

Es müssten somit auch hier Pentaglycol (mehr als berechnet), Oxysäure (weniger als berechnet), Isobuttersäure und Ameisensäure als Endproducte zu finden sein. Dem entgegen stehen aber die Angaben Wessely's¹³⁾, nach denen er weder Isobuttersäure noch Ameisensäure beobachtet, sondern „das Glycol quantitativ und von der Oxysäure (in sehr reinem Zustande) über 90 pC.“ erhalten hat. Dies ist um so bemerkenswerther, als er einen grossen (circa 3,5-fachen) Ueberschuss von Aetzkali verwendet hat, der vollständig hätte hinreichen müssen, die gesammte Oxysäure zu spalten.

Experimenteller Theil.

Darstellung und Eigenschaften des Aldoles C₆H₁₂O₂.

Der Methyläthylacetaldehyd wurde nach der Methode dargestellt¹⁴⁾, die ich anderen Ortes¹⁵⁾ ausführlich beschrieben habe. Der Formaldehyd wurde als käufliche Formalinlösung verwendet. Der Gehalt der letzteren an Formaldehyd wurde nach O. Blank und H. Finkenbeiner¹⁶⁾ durch Oxydation

¹³⁾ Monatsh. f. Chem. **22**, 67 (1901), Absatz 4.

¹⁴⁾ Den Besitz grösserer Mengen Aldehydes verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn M. phil. Pfannl, der sich in zuvorkommendster Weise der mühevollen Arbeit der Aldehyddarstellung unterzog und ihn in guter Ausbeute erhielt. Ich erlaube mir, ihm auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank abzustatten.

¹⁵⁾ Monath. f. Chem. **27** (1906).

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 2979 (1898).

des Formaldehyds mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure und Zurücktitriren der unverbrauchten Kalilauge bestimmt und zu 36,78 pC. gefunden. Als Condensationsmittel verwendete ich Pottasche, die sich durch zahlreiche in diesem Laboratorium ausgeführte Aldolcondensationen als das am besten und energischsten und doch in der Regel nicht verharzend wirkende Agens erwiesen hat¹⁷⁾.

Es wurden nun äquimolekulare Mengen, 15 g Methyläthylacetaldehyd und 5,2 g Formaldehyd (14,1 g Formalin) in einer gut schliessenden Stöpselflasche gemischt, wobei sich sogleich eine obere Aldehydschicht von einer unteren wässrigen Schicht trennte. Dieses Gemisch wurde in einer Kochsalz-Eiskältemischung gekühlt und mit etwa 10 g fester Pottasche versetzt. Unter kräftigem Umschütteln ging letztere langsam in Lösung, das Flüssigkeitsgemisch trübte sich und zeigte nach etwa einer halben Stunde eine Temperaturerhöhung von -8° auf $+7^{\circ}$. Dickflüssigerwerden der Aldehydschicht war noch nicht zu bemerken, ebensowenig eine Geruchveränderung. Da die Reaction nur sehr langsam vor sich zu gehen schien, wurde mit der Eiskühlung aufgehört und das Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur fortgesetzt und zwar, da nach Wessely¹⁸⁾ bedeutende Temperaturzunahme zu erwarten war, am Rückflusskühler. Diese Vorsichtsmassregel war jedoch, wie sich nachher herausstellte, überflüssig. Denn nach etwa einer weiteren halben Stunde begann die Temperatur zwar rasch zu steigen, sie stieg aber nur bis circa 50° und blieb hier einige Zeit constant. Mit dem Schütteln wurde noch etwa zwei Stunden fortgefahren, wobei deutliche Verdickung der Aldehydschicht eintrat, die nun als fast farbloses Oel auf der Pottaschelösung schwamm, aber nicht — wie Wessely's Product — fest wurde. Auch nachdem das Reaktionsgemisch über

¹⁷⁾ Vergl. Lieben, *Monatsh. f. Chem.* **32**, 284 (1901).

¹⁸⁾ *Monatsh. f. Chem.* **31**, 217 (1900).

Nacht ruhig gestanden hatte, war die obere (Aldol-)Schicht noch flüssig.

Nun wurde das Reaktionsgemisch im Schacherlapparate mit Aether erschöpfend ausgezogen. Das gelblich gefärbte, durch etwas mitgerissene Pottasche alkalisch reagirende Extract wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit wenig Wasser gewaschen, dann getrocknet und hierauf der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb ein gelblicher, sehr dickflüssiger Rückstand, der nun der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen wurde. Hierbei ging ohne nennenswerthen Vorlauf unter 16 mm Druck constant bei 93° (Oelbadtemperatur 120°) das Aldol unzersetzt als wasserhelle, farblose, ölige Flüssigkeit über und es hinterblieb nur eine geringe Menge eines gelblichen, höher siedenden Rückstandes. Die Ausbeute betrug 60 pC. der theoretischen.

Eine Analyse überzeugte mich, dass der erhaltene Körper das erwartete Aldol darstellte.

0,1831 g gaben 0,4279 CO₂ und 0,1802 H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₂ O ₂	
C	62,02	61,71
H	10,41	10,66

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn gab auch auf das Aldol gut stimmende Zahlen:

Substanz	Heiz- flüssig- keit	Siedep.	Const.	Anf.-Druck in mm Hg	Druck- erhöhh. mm Paraffinöl
I. 0,0110 g	Anilin	183°	1060	ca. 10 mm	103
II. 0,0153 g					143
	Berechnet			Gefunden	
Molgew.	116			113,2	113,4

Frisch destillirt zeigte das Aldol schwachen Geruch nach den beiden Componenten Methyläthylacetaldehyd und Formaldehyd,

der aber bald fast völlig verschwunden war. Seine ölige Consistenz behielt das Destillat jedoch nicht lange bei. Schon nach wenigen Stunden ging es unter spontaner Erwärmung in eine dick- und zähflüssige Modification über¹⁹⁾, so dass es aus der Vorlage nicht mehr ausgegossen werden konnte. In diesem Zustande verblieb es, ohne zu krystallisiren und überhaupt ohne sich sonstwie zu verändern, obwohl es circa fünf Wochen lang offen an der Luft stehen blieb. In Aether-Kohlensäuremischung erstarrte es plötzlich unter eigenthümlichem Geknister, jedoch nicht krystallinisch, sondern amorph, glasig und von zahlreichen Sprüngen durchsetzt. Das so erhaltene feste Product schmolz wieder bei -8° . In kaltem Wasser löst sich das Aldol schwer; etwas leichter, aber immer noch schwer, in heissem Wasser. In Wasser gegossen, bleibt es in Form kleiner Kügelchen längere Zeit darin suspendirt, bis es endlich zu Boden sinkt. Es ist also nur wenig specifisch schwerer als Wasser. Leicht löslich ist das Aldol in Aether und in absolutem Alkohol; auch noch in etwa 50-procentigem Alkohol ist seine Löslichkeit beträchtlich, besonders beim Kochen. Sein Geschmack ist bitter und brennend. Eine alkalische Silberlösung wird unter Abscheidung eines schönen Silberspiegels reducirt.

Im wesentlichen stimmen demnach die Eigenschaften dieses Aldols mit denen des Formisobutylaldehydes von Wessely überein. Trotzdem finden sich aber einige Unterschiede, auf die ich um so mehr hinweisen möchte, als ich schon früher²⁰⁾ einmal Gelegenheit hatte zu zeigen, dass sich der Methyläthylacetaldehyd und seine Derivate in einigen Punkten anders verhalten, als im Vergleich zum analog constituirten Isobutylaldehyd zu erwarten wäre. Diese Verschiedenheit im Verhalten betrifft hauptsächlich

¹⁹⁾ Vergl. Lieben, *Monatsh. f. Chem.* **22**, 309 (1901).

²⁰⁾ *Monatsh. f. Chem.* **27** (1906).

- 1) die Reactionsfähigkeit der beiden Aldehyde,
- 2) die Aggregatform ihrer Derivate.

Was die Reactionsfähigkeit der Aldehyde anbetrifft, so ist damit ihre verschiedene Angreifbarkeit durch Condensationsmittel (K_2CO_3 , KOH u. dergl.) gemeint, die beim Isobutyraldehyd grösser ist als beim Methyläthylacetaldehyd. Ausser den schon seiner Zeit beschriebenen Fällen²⁰⁾ bietet ein weiteres Beispiel hierfür die oben geschilderte Aldolcondensation. Eines theils verläuft sie langsamer als beim Isobutyraldehyd und anderentheils weniger heftig, d. h. mit geringerer Wärmeentwicklung. Denn während Wessely bei der Condensation eine Temperatur von 80° beobachtet hat, zeigte in meinem Falle das Thermometer im Maximum kaum 50° und von einem plötzlichen Aufsieden war nichts zu merken.

Ueber den Aggregatzustand der Derivate der beiden erwähnten Aldehyde kann im Allgemeinen gesagt werden, dass die Derivate des Methyläthylacetaldehydes eine viel geringere Neigung zur Krystallisation besitzen, als jene des Isobutyraldehydes und dass sie, wenn sie im festen Zustande erhalten worden sind, einen viel niedrigeren Schmelzpunkt zeigen. Während z. B. das Aldol Wessely's gleich nach der Condensation, noch auf der Pottaschelösung schwimmend, also nicht isolirt und nicht völlig rein krystallinisch erstarrte, konnte das Aldol aus Methyläthylacetaldehyd und Formaldehyd selbst in völlig reinem Zustande und nach langem Stehen in der Kälte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Die folgende Tabelle bringt noch einige Beispiele für obige Behauptung.

Polymerer (trimolekularer) Aldehyd	Schmelzp.
Methyläthylacetaldehyd $\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \right) > CH.CHO$	20°
Isobutyraldehyd $\left(\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right) > CH.CHO$	62°

Aldol aus Formaldehyd und Schmelzp. Aus diesem Aldol durch Einwirkung von KOH
erhaltenes Glycol von Ebenfalls aus obigem Aldol durch Einwirkung
von KOH erhaltene Oxsäure von

Glycol, erhalten durch Einwirkung von KOH auf

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, drückt die an Stelle von CH₃ stehende Gruppe C₂H₅ den Schmelzpunkt bedeutend herunter.

Einwirkung von Aetzkali auf das Aldol C₆H₁₂O₂.

10,09 g Aldol wurden in etwas Alkohol gelöst und mit 22,6 ccm fast doppeltnormaler Kalilauge (F = 1,950) tropfen-

weise versetzt (entspr. 22,03 ccm 2 n-KOH)²¹⁾. Hierauf wurde noch so viel Alkohol zugesetzt, dass die vorhin entstandenen zwei Schichten in ein homogenes Gemisch umgewandelt wurden. Dieses wurde etwa zwei Stunden lang unter dem Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten die unverbrauchte Kalilauge zurückeritrt. Als Indicator diente Phenolphthalein. Hierbei wurden zur Neutralisation der überschüssigen Kalilauge 0,8 ccm Salzsäure ($F = 1,1543$) verbraucht (entspr. 0,92 ccm n-HCl), was einem Ueberschuss von 0,46 ccm 2 n-KOH entspricht. Bei der Reaction wurden daher $22,03 - 0,46 = 21,57$ ccm 2 n-KOH verbraucht, während theoretisch 21,69 ccm berechnet sind.

Hiernach schien die Reaction ziemlich quantitativ verlaufen zu sein. Nach Zusatz von etwas überschüssiger Kalilauge destillierte ich den Alkohol ab und extrahirte die entstandenen Neutralproducte im Schacherlapparate mit Aether (Extract A).

Um aus dem alkalischen wässrigen Rückstande die Säuren zu erhalten, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwas eingengt, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt²²⁾ und ebenfalls mit Aether extrahirt (Extract B).

Extract A. Der ätherische Auszug, der das Glycol enthielt, war schwach gelblich gefärbt. Er wurde mit Pottasche getrocknet und hierauf der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand bildete eine gelbe, dickflüssige Masse, die im Vacuum fractionirt wurde. Fast ohne Vorlauf begann unter 12 mm Druck bei 114° (Luftbadtemperatur circa 170°) das Glycol schwach gelbliche Tropfen zu wälzen, dann destillirte es unzersetzt bei 116°. Im Destillirkolben hinterblieb

²¹⁾ Wie sich aus den Seite 494 und 495 angeführten Gleichungen (I—III) ergibt, ist es mit Rücksicht auf die Glycolausbeute, nicht aber für die Ausbeute an Oxysäure, vortheilhaft, einen Ueberschuss von Aetzkali zu verwenden.

²²⁾ Vergl. Wessely, Monatsh. f. Chem. **22**, 67 (1901).

eine geringe Menge eines dunkelbraun gefärbten, zähen Rückstandes, der nicht weiter untersucht wurde. Das Destillat wurde immer dickflüssiger und erstarrte bald in der Vorlage unter ziemlich heftiger, spontaner Wärmeentwicklung zu seidenglänzenden, fächerförmig gruppirten Nadeln, die nur schwach gelblich gefärbt waren. Die Ausbeute betrug 5,8 g (theoretisch berechnet sind 5,1 g)²³⁾. Zur endgültigen Reinigung wurde das feste Glycol geschmolzen und nochmals im Vacuum destillirt. Ohne Vorlauf ging es nun unter 12 mm Druck ganz constant bei 113° (Luftbadtemperatur 140—145°) ganz wasserhell und farblos über und erstarrte noch während der Destillation in der Vorlage zu rein weissen Krystallen. Diese erwiesen sich als ziemlich hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether und zeigten brennenden und scharfen Geschmack. Im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet, schmolz das Glycol scharf bei 42°.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bewiesen die Reinheit des Glycols.

0,1936 g gaben 0,4356 CO₂ und 0,2131 H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₆ H ₁₄ O ₂	Gefunden
C	61,01	61,36
H	11,87	12,23

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach Bleier und Kohn ausgeführt.

Substanz	Heiz- flüssig- keit	Siedep.	Const.	Anf.-Druck in mm Hg	Druck- erhöb. mm Paraffinöl
I. 0,0131 g	Anilin	183°	1060	ca. 10 mm	113
II. 0,0111 g					97
	Berechnet für C ₆ H ₁₄ O ₂			Gefunden	
Molgew.	118			122	121,2

²³⁾ Bezüglich der übertheoretischen Ausbeute vergl. das im allgemeinen Theil Gesagte.

Extract B. Dieser ätherische Auszug enthielt die bei der Reaction entstandenen Säuren: Oxysäure, Methyläthylelessigsäure und Ameisensäure. Nachdem im Vacuum der Aether abgedunstet war, hinterblieb eine schwach gelbliche, stark nach Methyläthylelessigsäure riechende, dicke Flüssigkeit, die zur Gewinnung der flüchtigen Säuren mit Wasserdampf destillirt wurde. Um auch die schwerer flüchtige Ameisensäure im Destillate zu erhalten, wurde etwa ein Liter Wasser in Dampfform durchgeleitet. Als das übergehende Wasser nur noch schwach saure Reaction zeigte, wurde die Destillation unterbrochen. Sowohl im Destillat als auch im Rückstand wurden die Säuremengen durch Titration mit Kalilauge bestimmt. Als Indicator diente beide Male Phenolphthalein.

I. Das *Destillat* brauchte zur Neutralisation 31,95 ccm Kalilauge ($F = 0,1973$). Diese Menge Kalilauge entspricht 0,43 g Aetzkali oder 0,78 g Methyläthylelessigsäure, bzw. 0,35 g Ameisensäure, wenn nur eine dieser beiden Säuren anwesend gewesen wäre. Die Lösung der Kaliumsalze wurde eingedampft, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch wieder starker Geruch nach Methyläthylelessigsäure auftrat, welch letztere in Form öligler Tröpfchen auf der wässrigen Schicht schwamm. Da die Methyläthylelessigsäure mit Wasserdämpfen leichter flüchtig ist, als die Ameisensäure und schon mit den ersten ccm Wasser übergeht, so wurde sie von der letzteren durch eine abermalige Wasserdampfdestillation getrennt und im Destillat (a) nachgewiesen, während die Ameisensäure im Rückstand (b) gefunden wurde.

a. Das Destillat wurde mit Silberoxyd am Rückflusskühler etwa eine halbe Stunde lang gekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten schied sich in weissen, sternförmigen Krystallen das Silbersalz der Methyläthylelessigsäure aus. Es wurde durch Absaugen auf dem Nutschenfilter von der Mutterlauge getrennt und im Vacuum über Calciumchlorid getrocknet. Eine Silberbestimmung ergab den Silbergehalt des methyläthylelessigsäuren Silbers.

0,0439 g hinterliessen 0,0227 g Silber.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_9O_2Ag$	
Ag	51,67	51,70

b. Die rückständige Flüssigkeit enthielt die Ameisensäure, deren Anwesenheit durch Quecksilberchloridlösung nachgewiesen wurde; beim Kochen entstand ein weisser, seideglänzender Niederschlag von Mercurochlorid, der bald grau wurde.

II. Der Rückstand der ersten Wasserdampfdestillation, der die erwartete *Oxysäure* enthalten sollte, verbrauchte zu seiner Neutralisation 76,4 ccm Kalilauge ($F = 0,1973$), entsprechend 0,84 g Aetzkali oder 1,98 g Oxysäure. Die Salzlösung wurde nun auf dem Wasserbade eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und im Schacherl-

apparate mit Aether extrahirt. Das schwach gelbliche Extract hinterliess im Vacuum über Aetzkali einen sehr dickflüssigen Rückstand, der aber nicht wie Wessely's „Oxypivalinsäure“ gleich krystallinisch erstarrte, auch in einer Kältemischung nicht, sondern erst nach einigen (vier) Tagen. Von den so erhaltenen Krystallen waren einige sehr schön ausgebildet, zum Theil fächerartig vereinigt, zum Theil als isolirte Individuen zu erkennen, die vorwiegend obenstehend schematisch gezeichnete Krystallform zeigten.

Um sie von einer geringen Menge einer gelblichen Verunreinigung, die ihnen anhaftete, zu befreien, wurden sie auf eine Thonplatte aufgestrichen und über Aetzkali im Vacuum

einen Tag lang stehen gelassen. Der so in rein weissen Krystallen erhaltene Körper zeigte den Schmelzpunkt 52—53°.

Um das Molekulargewicht der Säure zu bestimmen und um zugleich ihr Kalksalz darzustellen und dessen Calciumoxydgehalt zu ermitteln, wurde die Säure mit Kalkwasser von bestimmtem Gehalt titriert.

0,2007 g der Oxyssäure in circa 30 ccm Wasser brauchten bis zur eben auftretenden Rothfärbung (Phenolphthalein) 35,85 ccm einer Ca(OH)_2 -Lösung ($F = 0,042425$, das ist 0,0015455 g Ca(OH)_2 in 1 ccm).

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$	
Molgew.	132	134

Die so erhaltene neutrale Lösung wurde nun auf dem Wasserbade stark eingeeengt, wodurch das Kalksalz der Oxyssäure in schön seideglänzenden, weissen Nadeln auskrystallisierte. Diese wurden auf einer Thonplatte im Vacuumexsiccator über concentrirter Schwefelsäure getrocknet, durch vierstündiges Erhitzen im Toluolschranke auf 106° bis zum constanten Gewicht wurde ihr Krystallwassergehalt bestimmt und zu $\frac{1}{2}$ Molekül gefunden.

0,1978 g verloren bei 106° 0,0059 g.

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ca} + \frac{1}{2} \text{aq}$	
KOH	9,00	9,008

0,1978 g hinterliessen 0,0363 CaO .

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ca} + \frac{1}{2} \text{aq}$	
CaO	18,01	18,35

Constitution des Glycols $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Um die Richtigkeit der für das Glycol oben angenommenen Strukturformel

und namentlich um die zwei primären Hydroxyle nachzuweisen, führte ich es durch Oxydation in die schon bekannte Methyläthylmalonsäure (Butan- $\beta\beta$ -dicarbonsäure):

und diese wieder durch Kohlendioxydabspaltung in Methyläthyllessigsäure über:

Oxydation des Glycols zu Methyläthylmalonsäure.

2,3046 g Glycol wurden in etwas Wasser gelöst und die auf vier Atome Sauerstoff berechnete Menge Kaliumpermanganat, d. i. 8,2391 g, in circa 300 ccm Wasser zugegeben. Zunächst trat keine auffällige Veränderung ein. Nachdem aber das Oxydationsgemisch zwei Tage lang sich selbst überlassen war, zeigte es nur noch schwach rothe Färbung und reichliche Ausscheidung von Superoxyd. Zur Vollendung der Reaction wurde auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung circa zwei Stunden lang gekocht, wodurch die Rothfärbung völlig verschwand. Nach dem Erkalten zeigte die über dem abgesetzten Superoxyd stehende, klare Flüssigkeit schwach alkalische Reaction.

Da eventuell durch weitere Oxydation der zu erwartenden Methyläthylmalonsäure sich Methyläthylketon hätte bilden können, wurde die Masse unfiltrirt, mit Wasserdampf destillirt. In dem Destillate konnte aber weder Methyläthylketon, noch sonst ein flüchtiger Körper nachgewiesen werden.

Nun wurde vom Superoxyd auf der Nutsche abgesaugt, mit Wasser sorgfältig nachgewaschen und das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingengt. Um noch eventuell anwesende Neutralproducte (unverändertes Glycol) zu entfernen, wurde die noch alkalische Lösung mit Aether im Schacherlapparate ex-

trahirt. Aus diesem Extract blieb jedoch nach Abdunsten des Aethers so gut wie gar nichts zurück. Nun wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, um die Methyläthylmalonsäure in Freiheit zu setzen und abermals mit Aether extrahirt. Nach dem Abdunsten des Aethers unter der Vacuumglocke hinterblieb ein schön krystallisirter Körper in Form farbloser, durchsichtiger, verzweigter Nadeln, die nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure den Schmelzpt. $117,5^{\circ}$ zeigten. (Beilstein giebt 118° als Schmelzpunkt der Methyläthylmalonsäure an.)

Um aber völlig sicher zu gehen, führte ich noch eine Molekulargewichtsbestimmung der Säure durch Titration mit einer völlig CO_2 -freien $\frac{1}{5}$ n-Kalilauge aus.

0,02275 g brauchten 1,55 $\frac{1}{5}$ n-KOH.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	
Molgew.	146	146,7

Ueberführung der Methyläthylmalonsäure in Methyläthylessigsäure.

Die Methyläthylmalonsäure wurde in einem Kolben am Rückflusskühler im Oelbade so lange auf etwa 180° erhitzt, als noch Kohlendioxyd entwich. Die zurückgebliebene bräunlich gefärbte, stark nach Methyläthylessigsäure riechende Flüssigkeit wurde unter Erwärmen in nicht zu viel Wasser gelöst und mit einem geringen Ueberschuss von Silberoxyd etwa eine halbe Stunde lang abermals am Rückflusskühler gekocht; heiss vom unverbrauchten Silberoxyd abfiltrirt schied die Lösung beim Erkalten in schön weissen Krystallen das Silbersalz der Methyläthylessigsäure aus, welches abfiltrirt und über Schwefelsäure unter der Glocke getrocknet wurde.

0,0578 g hinterliessen 0,0299 Silber.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$	
Ag	51,67	51,71

Ich kann diese Arbeit, der wohl, so lange mein hochverehrter Lehrer, Herr Professor Hofrath Dr. Adolf Lieben Vorstand dieses Laboratoriums ist, keine weitere mehr folgen wird, nicht schliessen, ohne ihm auch an dieser Stelle tiefgefühlten Dank auszusprechen für sein stetes, förderndes Interesse, das er meinen Arbeiten entgegenbrachte.

Ebenso danke ich auch Herrn Docenten Dr. Adolf Franke für sein hilfsbereites Entgegenkommen und die freundlichen Rathschläge, die er mir namentlich auch während der vorliegenden Arbeit in reichem Maasse zu Theil werden liess, auf das Herzlichste.