Über Condensation von Glyoxal mit Isobutyraldehyd

(vorläufige Mittheilung)

von

Erich v. Hornbostel und Eduard O. Siebner.

Aus dem Laboratorium des Herrn Hofrathes Prof. A. Lieben, an der
k. k. Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1899.)

Nachdem zahlreiche, im hiesigen Laboratorium ausgeführte Arbeiten die Condensirbarkeit der einfachen Aldehyde der Fettreihe zu Aldolen erwiesen hatten, schien es nicht uninteressant, diese Versuche auch auf das Glyoxal auszudehnen. Auf Anrathen des Herrn Hofrathes Lieben unternahmen wir es, Glyoxal zunächst mit Isobutyraldehyd zu condensiren.

Der Isobutyraldehyd wurde nach Fossek,¹ das Glyoxal nach Forcrand² (verbesserte Methode von Pollak³) dargestellt, mit der Modification, dass wir mit Umgehung der Bleiacetatfällung die Säuren in Form ihrer Kalksalze durch Alkohol ausschieden.

Die Condensation wurde in alkoholischer Lösung von Glyoxal und Isobutyraldehyd mittelst concentrirter wässriger Pottaschelösung ausgeführt, wobei wir zwei Moleküle Isobutyraldehyd auf ein Molekül Glyoxal berechneten. Wir erhielten ein Condensationsproduct, das bei 21 mm bei 110° C. überging; es bildete eine farblose, etwas dickliche Flüssigkeit; ein zweites Product ging bei 139° C. (21 mm) als schwach gelblich gefärbter Syrup über, der nach kurzem Stehen zu einem

¹ Monatshefte für Chemie, II, 614.

² Bull. 41, 240.

³ Monatshefte für Chemie, XV, 470.

Krystallbrei erstarrte (Schmelzpunkt 54°C). Die Elementaranalyse beider Fractionen stimmte auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Die von Herrn Dr. L. Kohn¹ mit liebenswürdiger Bereitwilligkeit nach seiner neuen Methode ausgeführte Dampfdichtenbestimmung ergab für die niedrigsiedende Fraction das Moleculargewicht 202, für die höhersiedende 404 und nach längerem Erhitzen 202. Wir glauben beobachtet zu haben, dass die beiden Producte unter geeigneten Umständen in einander übergehen.

Sowohl bei der Reduction des Productes $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$, als bei der Condensation von Isobutyraldehyd und Glyoxal mit alkoholischem Kali erhielten wir ein farbloses, krystallisirtes Product vom Schmelzpunkt $123\text{--}124^{\circ}\text{C}$, Siedepunkt 184°C . (16 mm), dessen Elementaranalyse auf die arithmetische Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_4$ stimmte, über dessen Constitution wir aber bisher keine Aufklärung erlangen konnten.

Bei der Oxydation des Productes $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ in neutraler wässriger Lösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat erhielten wir Dimethylmalonsäure und als Nebenproduct in geringer Ausbeute ein Keton, in dem wir Diisopropylketon vermuthen.

Der Versuch, den Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ mit Hydroxylaminchlorhydrat zu oximiren, ergab ein negatives Resultat. Ebenso wenig reagirte der Körper mit Phenylhydrazin.

Das Condensationsproduct reducirte ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, während das Reductionsproduct nur geringe Silberabscheidung zeigte. Brom wurde von keinem der beiden Producte addirt.

Indem wir zum Schlusse unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Ad. Lieben, für seine liebenswürdige Unterstützung unseren besten Dank ausdrücken, möchten wir uns sowohl die eingehendere Untersuchung der beschriebenen Condensationsproducte, als auch die Condensation von Glyoxal mit anderen Aldehyden als Arbeitsgebiet gewahrt wissen.

¹ Monatshefte für Chemie.