

Über Methyläthylacetaldehyd und einige Kondensationsprodukte desselben

von

Viktor Neustädter.

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

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 5. Juli 1906.)

Nach dem Verhalten der Aldehyde bei ihrer Kondensation unterscheidet Lieben¹ drei Gruppen. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß das C-Atom, welches unmittelbar an die Aldehydkette CHO gebunden ist, bei den Aldehyden

der ersten Gruppe mit H₂ (oder H₃)

» zweiten » » H

» dritten » » — H gar nicht

verbunden ist.

Von den Aldehyden der zweiten Gruppe ist bisher nur der Isobutyraldehyd genauer untersucht worden.²

Ein zweites Glied dieser Gruppe, und zwar das allernächste Homologe dieses Aldehydes ist der Methyläthylacetaldehyd. Nach den Schlüssen, die man in homologen Reihen erfahrungsgemäß zu ziehen berechtigt ist, war zu erwarten, daß

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 299 (1901).

² Ebenda, 19, 355 ff. (1898). (Franke und Kohn L.), Vergl. auch Pfeiffer; Ber., 5, 699, Urech; Ber., 12, 191; 12, 1744; 13, 483 und 590; Fosseck: Monatshefte für Chemie, 2, 614 und 4, 663; Franke: Monatshefte für Chemie, 17, 85 und 666; Brauchbar: Monatshefte für Chemie, 17, 637; Brauchbar und Kohn: Monatshefte für Chemie, 19, 16.

sich dieser Aldehyd kondensierenden Agentien gegenüber genau so verhalte, wie der analog konstituierte Isobutyraldehyd.¹

¹ Da der Isobutyraldehyd (Dimethylacetaldehyd) einige Besonderheiten in seinem Verhalten bei der Kondensation zeigt, was hauptsächlich darin hervortritt, daß sein Aldol mit einem Molekül Aldehyd sich zu $C_{12}H_{24}O_3$ vereinigt, einem Körper, der als mono-isobuttersaurer Ester des dem Aldol entsprechenden Octoglycoles erkannt wurde, schien mir die Untersuchung der Kondensation des mit dem Isobutyraldehyd ganz gleichartig konstituierten Methyläthylacetaldehydes ein hervorragendes Interesse zu bieten. Ich habe deshalb schon vor drei Jahren Herrn Otto Levit in meinem Laboratorium aufgefordert, diese Untersuchung vorzunehmen.

Herr Levit beobachtete, daß Methyläthylacetaldehyd viel schwerer zu kondensieren ist als Isobutyraldehyd; er erhielt das zu erwartende Aldol, das Glykol unter gleichzeitiger Bildung von Methyläthyllessigsäure, aber den erwarteten Ester $C_{15}H_{30}O_3$ erhielt er zu meiner Überraschung nicht. Dies negative Resultat schien mir eine neuerliche experimentelle Überprüfung zu erfordern, ehe es als feststehend angesehen werden konnte, und ich verschob daher die Veröffentlichung der Arbeit des Herrn Levit, da eine vorzeitige Veröffentlichung den bisher erlangten Einblick in die Vorgänge der Aldehydkondensation, wie ich sie (Monatshefte für Chemie, 22, 289 [1901]), zusammengefaßt habe, eher zu verwirren als zu fördern geeignet schien. Herr Neustädter hat nun die Kondensation des Methyläthylacetaldehydes neuerdings untersucht und hat dabei den erwarteten Ester $C_{15}H_{30}O_3$ in der Tat erhalten.

Es wird genügen, aus Herrn Otto Levit's Arbeit einige Resultate anzuführen, die, insoweit sie mit denen Neustädter's wenigstens annähernd zusammenfallen, eine immer erwünschte Bestätigung dafür bieten, oder die einen selbstständigen Wert haben, weil sie in Neustädter's Arbeit nicht enthalten sind.

Die Darstellung des Methyläthylacetaldehydes hat Levit durch trockene Destillation von Calciumformiat mit dem Calciumsalz der Methyläthyllessigsäure (gewonnen aus Methyläthylmalonsäure) ausgeführt und gibt den Siedepunkt bei 91.2° unter 746.5 mm Druck an. Ausbeute 15% der berechneten Menge. Da Levit seinen Aldehyd nur durch fraktionierte Destillation gereinigt hat, möchte ich es für wahrscheinlich halten, daß sein Aldehyd minder rein war wie der von Neustädter nach Claisen's Methode gewonnene.

Für das Oxim $C_5H_{10}NOH$ des Aldehydes gibt Levit den Siedepunkt 158° an. Das Aldol wurde durch anhaltendes Erhitzen des Aldehydes mit festem Kaliumcarbonat erhalten. Es siedet sub 15 mm bei 120 bis 122° . Für das Glykol $C_{10}H_{22}O_2$, das durch Einwirkung von alkoholischem Kali gewonnen wurde, wird der Siedepunkt mit 138° sub 10 mm angegeben. Zugleich entstand Methyläthyllessigsäure, deren Silbersalz die für dieses Salz charakteristische Löslichkeit zeigte. Auch das Diacetat des Glykoles wurde dargestellt.

Ad. Lieben.

Um diese Erwartung zu bestätigen, stellte Herr Hofrat Lieben mir die Aufgabe, diesen Aldehyd nochmals eingehender zu untersuchen. Es war aber auch sonst noch ein Interesse, welches die Untersuchung des Methyläthylacetaldehydes wünschenswert erscheinen ließ.

Es hatten nämlich vor einigen Jahren in diesem Laboratorium Lederer¹, Rosinger², Morgenstern³ und Kohn L.⁴, Kondensationsversuche mit Valeral ausgeführt, das sie durch Oxydation des käuflichen Amylalkohols erhielten. Da aber der letztere ein Gemisch vorstellt, das neben dem Isoamylalkohol zu etwa 13% das Sekundärbutylcarbinol enthält, so konnte man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß nicht nur in dem verwendeten Valeral auch Methyläthylacetaldehyd enthalten war, sondern auch, daß er die in jenen Arbeiten beschriebenen Kondensationen mitgemacht habe. Meine Aufgabe lief infolge dessen auch darauf hinaus, die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen und zu zeigen, daß auch synthetisch dargestellter, reiner Methyläthylacetaldehyd die in jenen Arbeiten beschriebenen Kondensationsprodukte oder richtiger ihre Isomeren liefert.

Durch die folgenden Ausführungen glaube ich den Beweis sowohl hiefür als auch für sein dem Isobutyraldehyd analoges Verhalten erbracht zu haben. Doch kann ich gleich hier anführen, daß der Methyläthylacetaldehyd, was die Leichtigkeit ihn zur Kondensation zu bringen anbetrifft, weit hinter dem Isobutyraldehyd und dem Valeral zurücksteht.

Da der Methyläthylacetaldehyd nicht käuflich ist, so mußte ich mich zunächst nach geeigneten Darstellungsmethoden umsehen.

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 544 (1901).

² Ebenda, 22, 545 ff. (1901).

³ Ebenda, 24, 579 (1903).

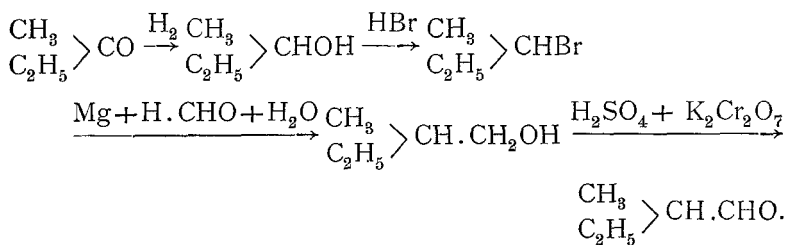
⁴ Ebenda, 17, 126 ff. (1896) und 18, 203 ff. (1897).

A. Darstellungsmethoden des Methyläthylacetaldehydes.

I. Darstellung desselben durch Oxydation des Methyläthylarbinocarbinols und Synthese des letzteren vom Methyläthylketon ausgehend.

Da in der Literatur unter den bisher bekannten Wegen, den Methyläthylacetaldehyd darzustellen¹, außer der vornehmlich von Lieben angewandten Methode² der trockenen Destillation des entsprechenden fettsauren Salzes mit Formiat, kein einziger sich findet, der die Darstellung größerer Mengen Aldehydes leicht ermöglicht, versuchte ich einen Weg einzuschlagen, auf dem ich noch bessere Ausbeuten zu erhalten hoffte, als sie durch trockene Destillation erhalten werden. Wie weit sich meine Hoffnung erfüllt hat, werde ich im experimentellen Teile angeben.

Der Weg, den ich bei meiner Darstellungsweise befolgte, ist kurz folgender:



Experimentelles.

1. Darstellung des sekundären Butylalkohols.

Für die Darstellung dieses Alkohols diene Methyläthylketon (Kahlbaumpräparat), das ich nach den Angaben von

¹ Centralbl., 1902, 1, 412; Monatshefte für Chemie, 3, 123; ebenda, 7, 56 ebenda, 21, 682; Ber. d. D. chem. Ges. 10, 705.

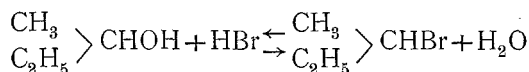
² Ann. d. Chem. u. Pharm. 158, p. 146 ff. u. 159, p. 70 ff.

Norris und Green¹ reduzierte, indem es in ätherischer Lösung über Wasser geschichtet und der Einwirkung des Wasserstoffes ausgesetzt wurde, der durch das Dreifache der theoretisch berechneten Menge Natriums entwickelt wurde. Nach beendeter Reduktion wurde ausgeäthert, getrocknet und destilliert, wodurch das Methyläthylcarbinol bei 98 bis 99° C. siedend in 75 prozentiger Ausbeute erhalten wurde.

Als Nebenprodukt erhielt ich Methyläthylpinakon.

2. Darstellung des sekundären Butylbromides.

Das Methyläthylcarbinol wurde nun in sein Bromid (Brom-2-butan) umgewandelt, indem es mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure behandelt wurde. Da die Reaktion jedoch auch im umgekehrten Sinne verlaufen kann

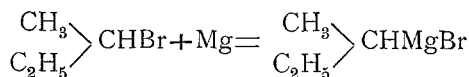


wurde ein großer (zirka fünffacher) Überschuß von Bromwasserstoffsäure angewendet und unter Druck 6 Stunden hindurch auf 105 bis 110° C. erhitzt. So erhielt ich schließlich nach dem Ausäthern und Trocknen das sekundäre Butylbromid als eine bei 89° C. siedende, wasserhelle Flüssigkeit. Ausbeute 86 %.

3. Darstellung von Sekundärbutylcarbinol.

Nach Grignard² wirkt bekanntlich Magnesium auf Halogenalkyle bei Gegenwart von Äther unter Bildung von Magnesiumhalogenalkylen ein. Läßt man nun auf letztere nach Tissier³ Formaldehyd einwirken, so lagert sich dieser einfach an und liefert eine Verbindung, die, mit Wasser zersetzt, den um ein C-Atom reicheren Alkohol liefert.

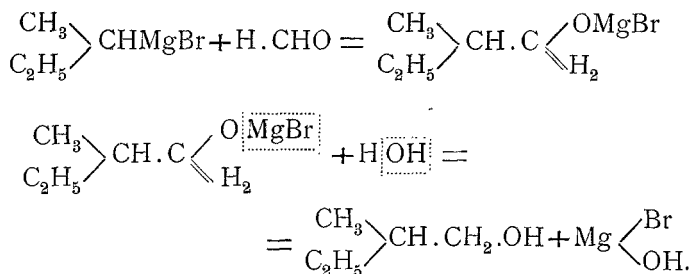
In meinem Falle wäre der Verlauf der Reaktion daher folgender:



¹ Zentralbl., 1901, 2, 1113.

² Compt. rend., 170, 1322 bis 1324.

³ Ebenda, 134, 107 und 108.



Was die experimentelle Ausführung anbelangt, hielt ich mich im wesentlichen an die Angaben Rainer's¹ und erhielt so das sekundäre Butylcarbinol in 57%iger Ausbeute (auf das Bromid berechnet).

4. Darstellung des Methyläthylacetaldehydes durch Oxydation des sekundären Butylcarbinols.

Zur Gewinnung dieses Aldehydes diente die allgemeine Lieben-Zeisel'sche Methode²: Oxydation des entsprechenden Alkohols durch Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure unter Anwendung von nur der Hälfte der berechneten Menge Oxydationsgemisches, wodurch die Gefahr einer weiter als bis zum Aldehyd gehenden Oxydation möglichst eingeschränkt wird.

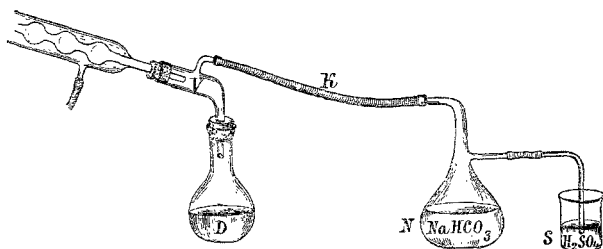
Das Oxydationsgemisch wurde durch einen Tropftrichter heiß zu dem in einem Kolben befindlichen Alkohol nicht zu langsam zutropfen gelassen. (Zu rasch jedoch darf das Oxydationsgemisch nicht zufließen, weil sonst, wie sich gezeigt hat, der Aldehyd doch leicht weiter oxydiert und mit Methyläthylketon verunreinigt erhalten wird. Von diesem ist der erstere nur sehr schwer, durch Destillation fast gar nicht zu trennen.) Der Kolbeninhalt selbst wurde im Ölbad auf 105 bis 110° C. gehalten, damit der gebildete, bei 91° C. siedende Aldehyd sofort abdestillieren könne und nicht etwa weiter oxydiert werde.

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 1037 (1904).

² Ebenda, 4, 14 (1883).

Nachdem der Aldehyd von dem mitübergegangenen Wasser getrennt worden war, wurde er mit Natriumsulfat getrocknet und hierauf unter Anwendung eines Glinsky'schen Dephlegmators öfter fraktioniert. Endlich ging bei 90 bis 92° C. der Methyläthylacetaldehyd als farblose, sehr leicht bewegliche, charakteristisch riechende Flüssigkeit über.

Zum Schutze des Aldehydes vor dem Sauerstoff der Luft wurde jedesmal in einer Kohlensäureatmosphäre destilliert. Dabei wurde sowie bei allen folgenden Destillationen des Aldehydes nicht etwa kontinuierlich Kohlensäure durch den Apparat geleitet, weil dadurch wegen der Flüchtigkeit des Aldehydes Substanzverlust zu befürchten war, sondern der Apparat wurde zunächst mit Kohlensäure gefüllt und dann auf Dr. Franke's Vorschlag mit folgendem Apparat verschlossen:



Derselbe reguliert die durch Temperaturänderungen im Destillierapparat entstehenden Druckschwankungen sehr exakt, und zwar derart, daß er entweder Kohlensäure aus letzterem entweichen läßt oder ihn mit Kohlensäure füllt. Seine Wirkungsweise ist leicht ersichtlich. Findet z. B. im Destillierkolben eine Volumkontraktion statt, so steigt aus dem Becherglas S verdünnte Schwefelsäure in den Kolben N und entwickelt mit der hier befindlichen Natriumbicarbonatlösung Kohlensäure, welche dann durch den Kautschukschlauch K in den Apparat strömt.

Das nach der Oxydation im Kolben zurückgebliebene sekundäre Butylcarbinol wurde nun herausdestilliert und einer nochmaligen Oxydation unterworfen, die genau nach der schon angegebenen Weise durchgeführt wurde. Nach etwa sechs Oxydationen gewann ich nur noch sehr wenig sekundäres Butylcarbinol zurück und hatte schließlich eine Menge Aldehydes zur Verfügung, die einer 52prozentigen Ausbeute (auf sekundäres Butylcarbinol berechnet) entsprach.

Allerdings war dieser Aldehyd, wie sich bei seiner Polymerisation zeigte, nicht ganz rein, sondern durch — wie zu erwarten war¹ — geringe Mengen Methyläthylketon verunreinigt, das bei zu rascher Oxydation des Carbinols leicht entsteht.

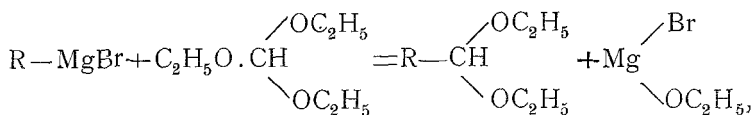
Mit den Resultaten dieser Methode nicht ganz zufrieden, sah ich mich in der Literatur um, ob sich eine zur Darstellung des Methyläthylacetaldehydes noch nicht ausprobierte, allgemeine Aldehydsynthese findet, welche gestattet, dieselben Mengen Aldehydes in kürzerer Zeit und billiger darzustellen, als der von mir beschriebene Weg es ermöglicht.

Eine solche Methode glaubte ich anfangs in der folgenden gefunden zu haben, was jedoch, wie gezeigt werden wird, nicht der Fall war.

II. Darstellung des Methyläthylacetaldehydes nach Bodroux.

Die Einwirkung von Orthoameisensäureäthylester auf magnesiumorganische Verbindungen in ätherischer Lösung liefert nach Bodroux² Aldehyde.

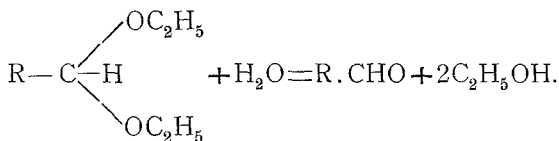
Zunächst entsteht dabei ein Acetal:



¹ Monatshefte für Chemie, 19, 372 und 373 (1898).

² Compt. rend., 138, Nr. 11, 700.

das durch Verseifung mit verdünnten Säuren den entsprechenden Aldehyd liefert:



Ersetzt man in diesen Formeln R durch die Gruppe $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{CH}-$, so ergeben sich die Gleichungen für den Verlauf der Darstellung des Methyläthylacetaldehydes.

Da nach Bodroux sich die Ausbeute in dem Maße vermindert, als der Kohlenstoffgehalt im Moleküle wächst, schlägt er vor, bei höherer Temperatur zu arbeiten und in diesem Falle dann natürlich statt des Äthers für die magnesiumorganische Verbindung ein höher siedendes Lösungsmittel, etwa Toluol, zu nehmen.

Ich studierte die Bereitung des Methyläthylacetaldehydes auf dem Wege, den obige Gleichungen kennzeichnen, sowohl in ätherischer als auch in Toluollösung, bekam aber in beiden Fällen nicht befriedigende Ausbeuten (kaum 10%), trotzdem ich mich strenge an die Vorschriften von Bodroux hielt. Daher darf ich mir wohl eine genauere Beschreibung dieser Methode ersparen.

Gerade während meiner Versuche, eine geeignete Darstellungsmethode für den Methyläthylacetaldehyd ausfindig zu machen, veröffentlichte Claisen¹ eine Methode, um Ketone $\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R} \end{array} > \text{CO}$ in die ein C-Atom mehr enthaltenden Aldehyde

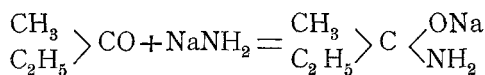
¹ Ber. d. D. chem. Ges., 38, 707.

$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CHO}$ zu verwandeln.¹ Ich griff diese Methode auf und arbeitete sie für den Methyläthylacetaldehyd aus, da sie in ihrer ursprünglichen Form auch nur geringe Ausbeuten lieferte. Nun ist sie aber in der Form, wie ich sie in dieser Arbeit beschreiben werde, zur Darstellung des Methyläthylacetaldehydes die zur Zeit bequemste und geeignetste.

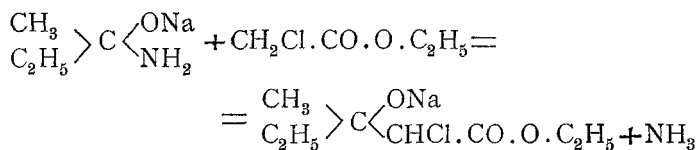
III. Darstellung des Methyläthylacetaldehydes nach Claisen.

Der Weg, den diese Methode befolgt, ist folgender:

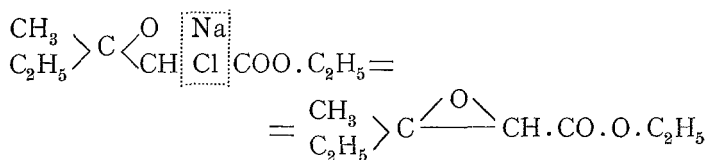
1. Anlagerung von Natriumamid an das Keton:



2. Kondensation dieses Additionsproduktes mit Monochlor-essigester unter Ammoniakaustritt:

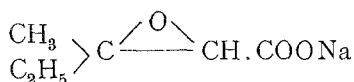


3. Bildung des β -Methyläthylglycidsäureesters durchenspaltung von Chlornatrium:



¹ Gleichzeitig veröffentlichte auch Darzens (Compt. rend., 1904, Nr. 26, p. 1214 bis 1117) eine Methode zur Synthese der Aldehyde, die aber im wesentlichen mit der Methode von Claisen übereinstimmt. Nur verwendet Darzens statt Natriumamid als Kondensationsmittel Natriumäthylat. Dieses muß jedoch, wie sich bei meinen Versuchen herausstellte, frisch bereitet und ganz trocken sein, da sonst keine Einwirkung stattfindet.

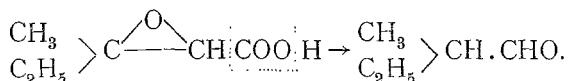
4. Verseifung dieses Esters durch Natriumalkoholat zu:



5. Darstellung der freien Glycidsäure durch verdünnte H_2SO_4 :



6. Darstellung des Aldehydes durch CO_2 -Abspaltung:



Experimentelles.

1. Darstellung des β -Methyläthylglycidsäureesters.

2 g-Mol. (= 144 g) Methyläthylketon und 2 g-Mol. (= 245 g) Monochloressigester¹ (Kahlbaumpräparate) wurden mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet und in 500 cm^3 trockenen Äthers gelöst. In diese unter dem Rückflußkühler befindliche Lösung wurden etwas mehr als 2 g-Mol. (90 g statt 78 g) in einem trockenen Luftstrom gepulvertes Natriumamid (Kahlbaum) im Laufe eines halben Tages eingetragen. Unter heftiger Ammoniakentwicklung und Erwärmung trübte sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Kochsalz, wurde zuerst weiß, dann gelb und endlich nach $2\frac{1}{2}$ Tagen, denn solange soll nach Claisen das Reaktionsgemisch sich selbst überlassen bleiben, war der Kolbeninhalt jedenfalls durch verharztes Keton braun gefärbt. Nun wurde diese braun gefärbte Mischung auf Eis gegossen. (Hiebei trat ein eigenartiger, den Kleidern wochenlang anhaftender, unangenehmer Geruch auf.) Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen waren zwei Schichten vorhanden: eine untere wässrige, ganz

¹ Cf. Anmerkung ¹ auf p. 890.

dunkel rotbraun gefärbte und eine obere, ätherische, etwas hellere, in der sich der Ester der β -Glycidsäure befand.

Nachdem diese beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt worden waren, wurde die wässrige im Schacherlapparat ausgeäthert. Dieser ätherische Auszug, der etwa 20 g Glycidester enthielt, wurde mit der oberen Schicht vereinigt, dann zunächst mit gewöhnlicher, hierauf mit geschmolzener Pottasche getrocknet und endlich nach Abdestillieren des Äthers und unveränderten Ausgangsmaterials im Vakuum rektifiziert. Hierbei trat starkes Wallen der Flüssigkeit auf. Bei der ersten Destillation ging nach geringem Vorlauf (hauptsächlich Monochloressigester)¹ unter 15 mm Druck von 85 bis 88° C. eine schwach grünlichgelbe, ölige Flüssigkeit über (im Destillierkolben hinterblieb ein zähflüssiger Rückstand), aus der bei der zweiten Destillation unter 11 mm Druck bei 83 bis 84° C. der erwartete Glycidester als farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit überdestillierte.

Ausbeute 125 g, i. e. 40% der theoretischen.

2. Darstellung des Natriumsalzes der β -Methyläthylglycidsäure.

Die berechnete Menge (18.2 g) Natriums wurde in der 15fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und dazu 125 g Glycidester gefügt. Dadurch entstand nur eine geringe Erwärmung und Trübung des Gemisches. Hierauf wurde die berechnete Menge Wassers (14.2 g) aus einer Bürette tropfenweise und unter Umschütteln des Kolbens zugesetzt, wodurch

¹ Wie sich bei meinen wiederholten Versuchen herausstellte, verläuft die Reaktion zwischen Natriumamid, Keton und Chloressigester niemals vollständig. Immer bleibt eine gewisse Menge Keton und Ester unverändert zurück. Vom Keton läßt sich das Reaktionsprodukt (Glycidester) wegen des beträchtlichen Unterschiedes der Siedepunkte (81°, beziehungsweise 199° unter gewöhnlichem Druck) leicht trennen. Nicht so jedoch vom Monochloressigester (Siedepunkt 145°). Ich konnte den letzteren nur durch sehr oftmaliges Destillieren im Vacuum von dem Glycidester trennen. Hiedurch Zeit- und Substanzverlust! Um dem auszuweichen, verwendete ich bei späteren Versuchen nicht die berechnete Menge Chloressigester, sondern etwas weniger (115 g statt 122.5 = 1 g-Mol.) und konnte so ohne Beeinträchtigung der Ausbeute schon nach der zweiten Destillation reinen Glycidester erhalten.

sich unter sehr starker Erwärmung des Kolbeninhaltes das Natriumsalz in der Regel als weißer, seidenglänzender, kristallinischer Niederschlag ausschied.

Bei dieser Operation darf das Wasser nur tropfenweise und unter Umschütteln zugefügt werden; denn als das einmal nicht geschah und die ganze Menge rascher zufließen gelassen wurde, trat eine solch heftige Wärmeentwicklung auf, daß der Kolbeninhalt zu sieden begann und das Natriumsalz teilweise herausgeschleudert wurde.

Sollte sich das Salz nicht weiß, sondern braun ausscheiden, wie mir das einmal geschah, so läßt es sich durch Umkristallisieren aus zirka 90prozentigem Alkohol von »heiß auf kalt« oder durch Ausfällen aus dieser Lösung mit trockenem Äther schön rein und weiß erhalten.

Durch Absaugen auf dem Nutschenfilter wurde das Salz von der Flüssigkeit getrennt, dann mit absolutem Alkohol und Äther nachgewaschen und etwa zwölf Stunden lang im Vakuumexsikkator stehen gelassen.

Ausbeute 115 g, i. e. 96 % der theoretischen.

3. Darstellung des Aldehydes durch CO_2 -Abspaltung aus der freien β -Glycidsäure.

In einem weithalsigen Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler wurde das Natriumsalz mit der berechneten Menge 10prozentiger Schwefelsäure versetzt. Hierbei trat zuerst Lösung des Salzes ein und die Lösung färbte sich schwach gelblich. Mit einem Schlage nun trübte sich die vorher klare Lösung und gelbrote Kügelchen schwammen umher (offenbar aus der freien Glycidsäure bestehend), die sich bald auf der Schwefelsäure zu einer öligen Schichte vereinigten.

Nun wurde der Kolbeninhalt etwa eine halbe Stunde lang gekocht, während dessen sich reichlich CO_2 entwickelte und ein intensiver Aldehydgeruch auftrat. Um durch den Kohlen säurestrom mitgerissene Aldehydteilchen nicht zu verlieren, wurden erstens zwei Kugeln des Rückflußkühlers mit Glasperlen beschickt und zweitens wurde ein mit Bimsteinstücken und kaltem Wasser gefülltes U-Rohr an den Kühler angeschaltet,

das andererseits mit dem früher erwähnten Franke'schen Sicherheitsapparate¹ verbunden war, um beim Auskühlen den Kolben wieder mit CO₂ zu füllen.

Nachdem die Kohlensäureabspaltung beendet war, schwamm der Aldehyd als gelbliche Schichte auf der Schwefelsäure. Von hier wurde er nun mit Wasserdampf herausdestilliert, wobei zuerst nur Aldehyd überging und erst während der letzten Partien auch etwas Wasser. Der durch häufiges Umleeren aus einem Gefäß ins andere bedingte Substanzverlust wurde dadurch vermieden, daß als Vorlage bei der Wasserdampfdestillation ein Tropftrichter verwendet wurde. In diesem war nun der Aldehyd über etwas Wasser geschichtet. Um aus letzterem etwa gelösten Aldehyd zu gewinnen, wurden einige Chlorcalciumstückchen darin gelöst und so — allerdings nur sehr wenig — Aldehyd ausgesalzen. Nun wurde das Wasser (CaCl₂-Lösung) abgelassen, der Aldehyd gleich im Tropftrichter mit Chlorcalcium getrocknet und dann destilliert, wobei er unter gewöhnlichem Druck bei 751 *mm* Barometerstand konstant bei 91° C. überging, und zwar ohne Vorlauf und ohne im Destillierkolben einen Rückstand zu hinterlassen.

Ausbeute 23 g, i. e. 35⁰/₀ der theoretischen, auf das Natriumsalz berechnet.

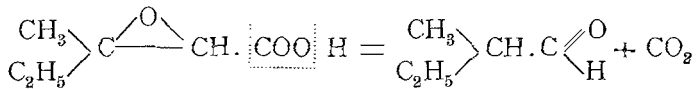
Diese Methode lieferte also, wie ersichtlich ist, eine verhältnismäßig gute Ausbeute an reinem Methyläthylacetaldehyd. Sie hat weiter vor den früher beschriebenen Methoden den Vorteil voraus, daß der so erhaltene Aldehyd vollständig rein war und nicht, wie bei der zuerst angeführten Darstellungsmethode, durch Methyläthylketon verunreinigt sein konnte.

Die Reinheit des Aldehydes geht aus einer Analyse hervor, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

Substanzmenge	CO ₂	H ₂ O	In 100 Teilen			
			gefunden		berechnet für C ₅ H ₁₀ O	
			C	H	C	H
0·1428 g	0·3638 g	0·1520 g	69·48	11·82	69·70	11·69

¹ Cf. p. 885.

Wenn das Resultat dieser Darstellungsmethode auch befriedigender war als bei den früher angeführten Synthesen, so war es doch noch nicht ganz befriedigend. Denn es war gar nicht einzusehen, warum die restlichen 65% Aldehyd nicht auch erhalten worden sind. Wenn die Zersetzung des Natriumsalzes, beziehungsweise der freien Glycidsäure vollständig nur nach der Gleichung

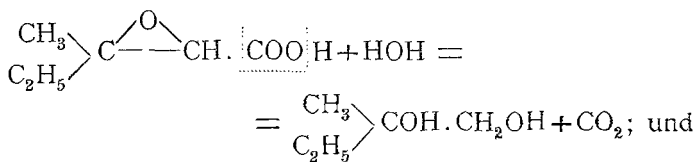


verläuft, so müßte durch die Destillation mit Wasserdampf die erwartete Menge Aldehydes erhalten worden sein. Nun war dies aber nicht der Fall und es mußte folglich die wässrige Lösung noch einen Körper enthalten, in dem der restliche Aldehyd steckte.

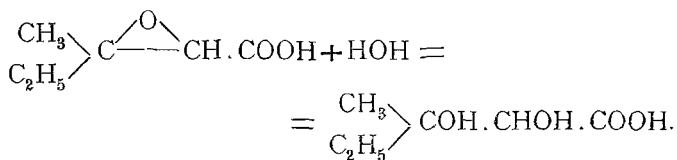
Bei der Überlegung, welches dieser Körper sei, hatte ich mit folgenden drei Möglichkeiten zu rechnen:

1. Im ersten Moment war es am nächsten liegend, an eine unvollständige Zersetzung der Glycidsäure zu denken, was jedoch, wie ich später zeigen werde, nicht der Fall war;

2. war die Möglichkeit vorhanden, daß die Glycidsäure nicht nur in obigem Sinne CO_2 abgespalten habe, sondern gleichzeitig unter Wasseranlagerung ein Glycol gebildet habe:



3. war es denkbar, daß sich die Glycidsäure, ohne CO_2 abzuspalten, durch einfache Wasseranlagerung in eine Dioxy-säure verwandelt habe:



Welche von diesen drei Möglichkeiten der Tatsache entsprach, versuchte ich nun folgendermaßen zu ergründen:

Nachdem der durch Wasserdampfdestillation erhaltene Aldehyd, wie schon erwähnt, nur einen geringen Teil der erwarteten Menge darstellte und bei seiner Destillation weder einen Vorlauf noch einen Rückstand gab, sondern konstant siedete und bei der Analyse sich als rein erwies, mußten sich die oben erwähnten, möglicherweise gebildeten Körper noch in der wässrigen Lösung befinden. Hiefür sprach auch die grüngelbe Farbe der letzteren. Nachdem diese etwa zwei Tage lang im Schacherlapparat mit Äther extrahiert worden war, zeigte sie keine gelbe Farbe mehr, dagegen war jetzt der Äther gefärbt.

Diese ätherische Lösung wurde nun mit Natriumsulfat vollständig getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine grünlichgelbe, dickliche, zähflüssige Masse, die ich zunächst unter gewöhnlichem Druck zu destillieren versuchte. Da aber die Flüssigkeit erst bei zirka 185°C . zu sieden begann und hiebei Zersetzung eintrat, unterbrach ich die Destillation und wollte sie im Vakuum fortsetzen. Doch auch dieser Versuch scheiterte an der Zersetzlichkeit des Körpers selbst im Vakuum. Die Zersetzungsprodukte bestanden aus Wasser, Aldehyd und einem Gas, das ich für Kohlensäure hielt.

Um dieses Gas zu erkennen, stellte ich das Vakuum ab und destillierte nochmals unter gewöhnlichem Druck. Das hiebei entweichende Gas wurde in einer Eprouvette über Wasser aufgefangen. Es erwies sich als farblos, nicht brennbar und trübte Barytwasser stark. Mit etwas Kalilauge geschüttelt, entstand in der mit dem Daumen verschlossenen Eprouvette ein Vakuum und unter Wasser geöffnet, schoß das letztere in die Eprouvette heftig hinein. Das Gas war also Kohlensäure.

Der gelbe, zähflüssige Körper zerfällt daher beim Destillieren in Aldehyd, Wasser und Kohlensäure. Mit welcher von den oben erwähnten drei Möglichkeiten ist dieses Verhalten nun in Einklang zu bringen?

Unvollständig, vielmehr unzersetzte Glycidsäure konnte es nicht sein, weil sonst

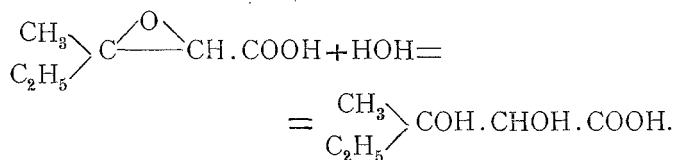
1. vor allem die Abspaltung von Wasser nicht erklärt werden könnte und

2. weil nach Angaben Claisen's¹ und von Darzen's² diese Glycidsäuren leicht CO₂ abspalten und in Aldehyde übergehen und weil bei der Ausführung der CO₂-Abspaltung so lange gekocht wurde, bis tatsächlich keine Kohlensäure mehr entwich.

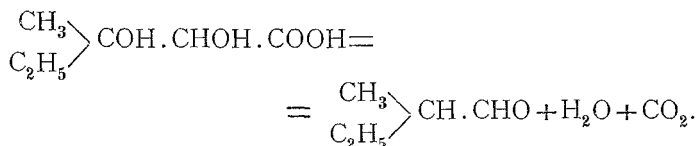
Ebenso konnte es das Glycol (C₅H₁₂O₂) nicht sein, weil dieser Körper

1. keine CO₂ abspalten würde, und
2. mit Wasserdämpfen jedenfalls flüchtig gewesen wäre und
3. nach Wagner³ bei 185 bis 189° C unzersetzt hätte sieden müssen.

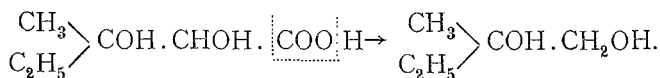
Vielmehr stellte dieser fragliche Körper jedenfalls die durch Wasseraufnahme aus der Glycidsäure entstandene Dioxysäure dar:



Bei der Destillation zersetzt sich diese dann und gibt unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung den Aldehyd:



Dieser Vorgang könnte auch im Sinne einer Arbeit von Lieben (Monatshefte für Chemie, 17, 74 [1896] erklärt werden, wonach die Dioxysäure durch CO₂-Abspaltung erst in ein Glycol mit benachbarten OH-Gruppen (1, 2-Glycol) sich verwandelt habe:

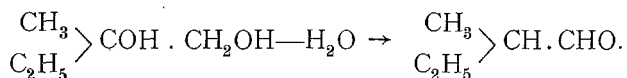


¹ Ber. 38, 1, 701 (1905).

² Compt. rend. Nr. 1904, 26, p. 1216.

³ Ber. 21, 1234 bis 1235.

Dieses Glycol gibt nun der von Lieben für 1, 2-Glycole allgemein aufgestellten Regel gehorchend, unter Wasserabspaltung den gesuchten Aldehyd:



Die saure Natur dieses dickflüssigen Körpers bekundete sich auch in seinem Verhalten gegen Lakmus, dessen blaue Lösung gerötet wurde. Auf die nähere Untersuchung dieses Körpers konnte ich mich weiter nicht einlassen, nur eine ungefähre Molekulargewichtsbestimmung durch Titration mit Kalilauge führte ich noch aus.

Hiebei erforderten $1 \cdot 1015$ g Substanz zur Neutralisation $34 \cdot 45$ cm³ einer $\frac{1}{5}$ normalen Kalilauge. Da infolgedessen $1 \cdot 1015$ g Säure in $34 \cdot 45$ cm³ Wasser gelöst eine $\frac{1}{5}$ normale Lösung der Dioxysäure bilden würden, so enthielte 1 cm³ Säurelösung $1 \cdot 1015 : 34 \cdot 45 = 0 \cdot 0319$ g Säure und 1 Liter enthielte: $31 \cdot 9$ g Säure. Das wäre auf eine Normalsäurelösung umgerechnet $31 \cdot 9 \times 5 = 159 \cdot 5$ g im Liter, folglich

	Gefunden	Berechnet auf $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$
M.....	159·5	148

Um aus dieser Dioxysäure den Aldehyd zu erhalten, erhitze ich über freier Flamme unter dem Rückflußkühler, solange CO₂ entwich. Dann destillierte ich am absteigenden Kühler, wobei zwischen 94 und 105° C. ein Gemisch von Wasser und Aldehyd überging. Bald hörte die Destillation jedoch auf und im Kolben blieb noch ein großer Teil unzersetzter Dioxysäure zurück. Diese war nicht zersetzt worden, weil, wie ich oben erwähnte, die Zersetzung erst bei zirka 185° C. eintritt und diese Temperatur während des Kochens unter dem Rückflußkühler nicht erreicht werden konnte, da die beiden Zersetzungsprodukte: Wasser und Aldehyd hiefür hinderlich waren. In der Tat trat nun, nachdem eine Weile nichts mehr überdestilliert war und doch noch weiter erhitzt wurde, bald wieder Zersetzung ein und unter Kohlensäureentwicklung gingen Wasser

Wasser gewaschen und über Ca Cl_2 getrocknet. Hierauf wurde zunächst unter gewöhnlichem Druck alles abdestilliert, was auf dem Wasserbad überging. Es war dies eine geringe Menge einer wasserhellen, bei 83°C . siedenden Flüssigkeit, die dem Siedepunkt und dem Geruch nach sowie durch ihr Verhalten zu einer ammoniakalischen Silberlösung, welche nicht reduziert wurde, als Methyläthylketon erkannt wurde.

Bei der nun folgenden Destillation im Vakuum ging, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, unter 20 *mm* Druck konstant bei 133°C . eine wasserhelle, leicht bewegliche, eigenartig riechende Flüssigkeit über, die den erwarteten, polymeren Methyläthylacetaldehyd darstellte.

Nachdem der Destillationskolben ausgekühlt war, bemerkte ich nach einiger Zeit im Ansatzrohr desselben lange, weiße Nadeln, die darauf hindeuteten, daß der polymere Aldehyd auch in kristallisiertem Zustande zu erhalten sei. Und in der Tat erstarrte das noch flüssige Destillat, das offenbar unterkühlt war, sofort, nachdem ihm einer der erwähnten Kristalle eingepfropft worden war, zu einer weißen, seidenglänzenden Kristallmasse. Der Schmelzpunkt dieses polymeren Aldehydes wurde bei $+ 20^\circ \text{C}$. gefunden.

Daß tatsächlich trimolekularer Aldehyd vorlag, ging hervor aus einer

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn:

Substanz- menge	Heiz- flüssigkeit	Kon- stante	Anfangs- druck in <i>mm</i> Hg	Druck- erhöhung in <i>mm</i> Paraffinöl	Molekulargewicht	
					ge- funden	berechnet für ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$) ₃
0.0118 g	Toluol ¹ (Kp. 112)	910	1.5	42	255.6	258

¹ Bei Verwendung einer höhersiedenden Heizflüssigkeit war Zerfall in monomeren Aldehyd (wenigstens teilweise) zu erwarten, was durch einen Versuch mit Anilin (Kp. 183°) auch bestätigt wurde.

und Aldehyd über, die sich in der Vorlage etwas gelblich gefärbt übereinander schichteten.

Dieses Destillationsprodukt wurde nun der Wasserdampfdestillation unterzogen, wobei der Aldehyd mit den Wasserdämpfen jetzt fast farblos überdestillierte. Nun wurde er vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und dann destilliert. Hierbei siedete er unter gewöhnlichem Druck bei 91°C . und ging schön wasserhell und farblos über.

Die Menge Aldehydes, welche direkt durch Kohlensäureabspaltung aus der Glycidsäure erhalten wurde, mit der durch Zersetzung der Dioxysäure erhaltenen Menge vereinigt, entsprach nun einer zirka 85%igen Ausbeute auf das Natriumsalz der Glycidsäure berechnet.

B. Polymerisation des Methyläthylacetaldehydes.

Um den nach der zuerst beschriebenen Methode dargestellten Aldehyd, der, wie schon erwähnt, etwas Methyläthylketon als Verunreinigung enthielt, zu reinigen, bediente ich mich der Überführung des ersteren in den trimolekularen, polymeren Aldehyd, der erstens durch seinen bedeutend höheren Siedepunkt und zweitens durch seine Krystallisationsfähigkeit vom Keton leicht getrennt werden konnte. Ich bediente mich hierbei einer Angabe von W. R. Orndorff,¹ der die Polymerisation durch Chlorwasserstoffgas herbeiführt (allerdings nicht beim Methyläthylacetaldehyd, dessen polymere Modifikation bisher noch nicht bekannt war).

Ausführung.

In den in einer Kältemischung eingekühlten Aldehyd wurden einige Blasen trockenen HCl-Gases geleitet. Hierauf trat sofort ein widerlicher Geruch auf, während sich das Äußere der Flüssigkeit nicht veränderte. Nach etwa zwölfstündigem Stehen in der Kältemischung wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Sodalösung sorgfältigst neutralisiert, dann mit

¹ Americ. Chem. Journ. 12, 352 bis 354; Ber. 23, 3, 584.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Substanz- menge	CO ₂	H ₂ O	In 100 Teilen			
			gefunden		berechnet für (C ₅ H ₁₀ O) ₃	
			C	H	C	H
0.2453 g	0.6257 g	0.2579 g	69.56	11.67	69.76	11.63

Aus dem polymeren Aldehyd gewann ich nun wieder leicht den monomeren zurück, indem ich den ersteren mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzte, dann etwa eine halbe Stunde lang unter dem Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzte und hierauf den Aldehyd bei 91° C. siedend einfach abdestillierte.

C. Konstitutionsnachweis des Methyläthylacetaldehydes.

Nun wollte ich zeigen, daß mein Ausgangsmaterial für die folgenden Kondensationsversuche nur aus Methyläthylacetaldehyd bestand und keinen Isovaleraldehyd als Verunreinigung beigemischt enthielt.

Ein gutes und bequemes Mittel, diesen Beweis zu führen, bot sich mir in dem erheblichen Unterschiede der für Wasser als Lösungsmittel geltenden Löslichkeitszahlen des methyläthylelessigsauren und isovaleriansauren Silbers. Dieser Unterschied beträgt für 100 g Lösungsmittel (Wasser) von Zimmertemperatur etwa 1 g.

Es kam mir hierbei nicht darauf an, eine vollkommen genaue Löslichkeitszahl für das Silbersalz der Methyläthylelessigsäure zu bestimmen, wie das ja auch durch die Natur der mir gestellten Aufgabe nicht erfordert war, und da dies seinerzeit von N. L. Sedlitzky¹ schon getan wurde, sondern ich wollte nur die Anwesenheit des einen und die Abwesenheit

¹ Monatshefte für Chemie, 8, 572 (1887).

eines andern isomeren Aldehydes zeigen. Daher sah ich bei dieser Löslichkeitsbestimmung von der etwas umständlicheren, allerdings genaueren Methode Raupenstrauch's¹ ab und bestimmte die Löslichkeit nicht nach der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode durch Schütteln im Thermostaten, sondern benützte hiezu nach Angaben von Conrad und Bischoff² nur bei Zimmertemperatur gesättigte Lösungen. Diese erhielt ich dadurch, daß der Aldehyd mit Silberoxyd und Wasser gekocht und dann heiß filtriert wurde. Das Silbersalz kristallisierte von »heiß auf kalt« aus und in der Mutterlauge, die eine bei Zimmertemperatur gesättigte (allerdings leicht etwas übersättigte oder untersättigte) Lösung darstellte, bestimmte ich das Silber als Chlorsilber gravimetrisch. Trotz dieser kleinen Ungenauigkeit zeigen die von mir gefundenen Werte mit den nach einer Formel Sedlitzky's³ berechneten Löslichkeitszahlen und mit denen nach Conrad und Bischoff⁴ befriedigende Übereinstimmung.

Experimentelles.

5 g Aldehyd wurden mit zirka 40 g fein gepulvertem Silberoxyd und etwa 200 *cm*³ destilliertem Wasser in einem Silberkolben unter dem Rückflußkühler etwa eine Stunde lang über freier Flamme erhitzt und dann die Lösung heiß vom unverbrauchten Silberoxyd abfiltriert. Beim Erkalten schied sich im Filtrat das Silbersalz der Methyläthylelessigsäure in Form von schön glänzenden, weißen, federförmig und sternförmig gruppierten Nadeln reichlich aus.

Von dem ausgeschiedenen methyläthylelessigsauren Silber filtrierte ich nun durch ein Nutschenfilter ab, trocknete das Salz im Vacuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und führte hierauf eine Silberbestimmung aus, indem ich durch vorsichtiges Glühen einer bestimmten Substanzmenge den orga-

¹ Monatshefte für Chemie, 6, 563 (1885).

² Ann., 204, 156.

³ Monatshefte für Chemie, 8, 572 (1887).

⁴ Ann., 204, 156.

nischen Rest verjagte und das rückständige metallische Silber zur Wägung brachte.

Substanzmenge	Nach dem Glühen zurückgebliebene Gramme Silber	Prozente Silber	
		gefunden	berechnet für $C_5H_9O_2Ag$
0.2326 g	0.1204 g	51.76	51.67

Das Resultat dieser Silberbestimmung zeigte mir, daß ich aus dem Aldehyd eine Säure $C_5H_{10}O_2$ erhalten habe. Und daß diese Säure nicht die Isovaleriansäure, sondern die Methyläthyl-essigsäure sei, bewiesen mir die in der folgenden Tabelle stehenden Löslichkeitszahlen des Silbersalzes dieser Säure.

Ich führte fünf Bestimmungen aus, indem die vom Silbersalz abgenutzte Mutterlauge in fünf Teile geteilt wurde und je ein Teil mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert, dann zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure das Silber als Chlorsilber ausgefällt wurde. Hierauf filtrierte ich durch einen Gooch-Tiegel, wusch mit Wasser und Alkohol und brachte schließlich das im Trockenschrank bei $130^\circ C$. getrocknete Chlorsilber zur Wägung.

Bei diesen Löslichkeitsbestimmungen erhielt ich folgende Resultate:

Fraktion	Gewicht			Daraus berechnete Löslichkeit in 100 g Wasser	Bei einer Temperatur von	Nach den Formeln Sedlitzky's ¹ für diese Temperatur berechnete Löslichkeiten	
	der Lösung	des ausgefällten Chlorsilbers	des in der Lösung enthalten gewesenen Silbersalzes			für methyläthylelessigsaures Ag.	für isovaleriansaures Ag
I.	36·1605 g	0·2551 g	0·3716 g	1·038 g	17° C	1·16 g	0·252 g
II.	37·0732 g	0·2604 g	0·3793 g	1·033 g	17° C	1·16 g	0·252 g
III.	34·8496 g	0·2454 g	0·3575 g	1·036 g	16° C	1·154 g	0·232 g
IV.	37·6925 g	0·3476 g	0·5064 g	1·361 g	23° C	1·206 g	0·257 g
		Gewicht des Glührückstandes (metallisches Ag.)					
V.	14·5868 g ²	0·1006 g	0·1946 g	1·352 g	23° C	1·206 g	0·257 g

Diese Zahlen sprechen also mit hinlänglicher Gewißheit dafür, daß bei meinen Versuchen tatsächlich der Methyläthylacetaldehyd und nicht der Isovaleraldehyd vorlag.

¹ Formel für methyläthylelessigsaures Silber:

$$S = 1·1116 - 0·0002978 (t-1) + 0·0002105 (t-1)^2.$$

Formel für isovaleriansaures Silber:

$$S = 0·1774 + 0·003349 (t-0·2) + 0·000006528 (t-0·2)^2.$$

Monatshefte für Chemie, 8, 572 u. 565 (1887).

² Aus dieser Lösung wurde das Silber nicht als Chlorsilber gefällt, sondern die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, der Rückstand geglüht und das zurückbleibende metallische Ag gewogen.

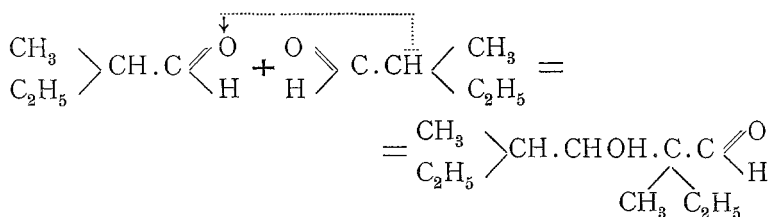
D. Verhalten des Methyläthylacetaldehydes gegen Kondensationsmittel.

I. Glycolkondensation.

Bei der Untersuchung über das Verhalten des Methyläthylacetaldehydes zu kondensierenden Agentien ging ich zunächst daran, durch Einwirkung von überschüssigem alkoholischem Kali das Glycol darzustellen, welches dem von Rosinger¹ und Morgenstern² erhaltenen Glycol $C_{10}H_{22}O_2$ und dem von Fossek,³ Franke und Kohn⁴ erhaltenen Octoglycol $C_8H_{18}O_2$ entspricht. Dieses gelang zwar, aber nicht so leicht wie in den erwähnten Fällen. Es stellte sich vielmehr heraus, daß nach der ersten Einwirkung von alkoholischem Kali noch unveränderter Aldehyd übrig war. Auf diesen ließ ich zwar nochmals alkoholisches Kali einwirken, konnte aber auch diesmal noch nicht eine quantitative Kondensation bewirken. Dieses Verhalten kann also als erstes Beispiel für die eingangs erwähnte schwere Angreifbarkeit des Methyläthylacetaldehydes durch Kondensationsmittel dienen.

Bei dem nun zu beschreibenden Reaktionsprozeß sind das Glycol $C_{10}H_{22}O_2$ und Methyläthylelessigsäure die Endprodukte. Analog dem Verhalten des Isobutyraldehydes bei der Fossek'schen Reaktion⁵ kann man auch hier die Reaktion in folgenden drei Phasen verlaufend denken⁶:

1. Bildung des Aldols durch Einwirkung des Alkalis (Lieben, Franke):



¹ Monatshefte für Chemie 22, 551 (1901).

² Ebenda, 24, 579 (1903).

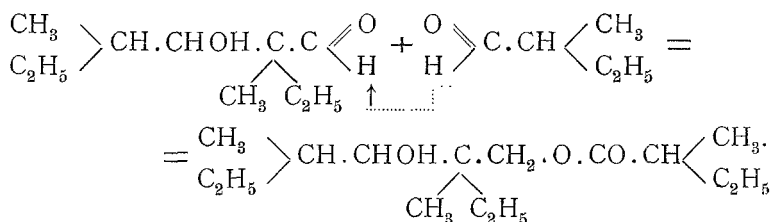
³ Ebenda, 3, 623 (1882).

⁴ Ebenda, 19, 354 ff. (1898).

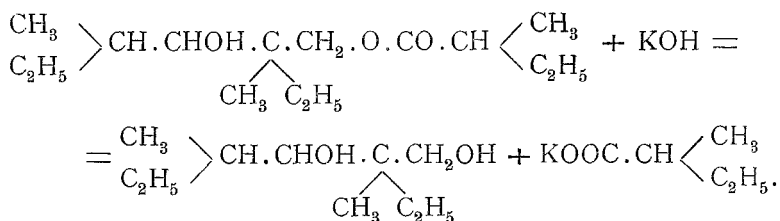
⁵ Ebenda, 4, 663 (1883).

⁶ Ebenda, Franke und Kohn, 19, 363 (1898).

2. Kondensation des Aldols mit einem weiteren Moleküle Aldehyd zum Methyläthyllessigsäureester des Glycols $C_{10}H_{22}O_2$ (Brauchbar und Kohn):



3. Verseifung des Esters durch alkoholisches Kali zu Glycol und Säure:



Experimentelles.

7 g Aldehyd wurden mit etwa 50 cm^3 einer annähernd normalen alkoholischen Kalilauge unter Eiskühlung versetzt. Unter Erwärmung (die Temperatur der Flüssigkeit stieg auf $+7^\circ \text{C}$.) trat ein durchdringender, eigenartiger Geruch auf. Nach einer halben Stunde wurde mit der Eiskühlung aufgehört und das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur etwa 15 Stunden lang gut verkorkt stehen gelassen. Hierauf wurde der nun gelblich gefärbte Kolbeninhalt zur Vollendung der Reaktion noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade unter dem Rückflußkühler erwärmt, wonach der eigenartige Geruch verschwunden war. Nach dem Abdestillieren des Alkohols (der, wie erwähnt, noch stark nach Aldehyd roch und daher ein zweites Mal mit alkoholischem Kali behandelt wurde) ätherte ich den Rückstand (auch den der zweiten Einwirkung) im Schacherlapparat aus. Dabei ging das Glycol in den Äther, während die Säure an Kalium gebunden zurückblieb.

1. Das Glycol. Der ätherische Auszug wurde getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers der Destillation im Vakuum unterworfen. Hierbei ging unter 10 *mm* Druck bei der ersten Destillation von 128 bis 134° C., bei der zweiten Destillation konstant bei 133° C. (unkorr.) unter 10 *mm* Druck eine fast ganz farblose, dicke Flüssigkeit über, die das erwartete Glycol darstellte. Statt der theoretisch erwarteten 4·7 g erhielt ich nur 2·8 g Glycol, da, wie erwähnt, der Aldehyd sich nicht vollständig kondensiert hatte. Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergab die Formel: $C_{10}H_{22}O_2$.

Analyse:

Nr.	Substanzmenge	CO ₂	H ₂ O	In 100 Teilen			
				gefunden		berechnet für $C_{10}H_{22}O_2$	
				C	H	C	H
I.	0·1581 g	0·3975 g	0·1769 g	68·56	12·43	68·96	12·64
II.	0·1435 g	0·3609 g	0·1612 g	68·59	12·46		

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn:

Substanzmenge	Heizflüssigkeit	Konstante	Anfangsdruck in <i>mm</i> Hg	Druckerhöhung in <i>mm</i> Paraffinöl	Molekulargewicht	
					gefunden	berechnet für $C_{10}H_{22}O_2$
0·0193 g	Anilin (Sdpkt. 183)	1060	zirka 12 <i>mm</i>	114 <i>mm</i>	179	174

Das Glycol hat einen kühlenden Geschmack, ist spezifisch leichter als Wasser und ist darin sehr schwer löslich. Ebenfalls schwer löslich ist es in wässrigem Alkohol, leicht löslich in absolutem Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. Es wurde weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in einer Kochsalz-Eiskältemischung fest. In einer Mischung von Äther und Kohlen-säureschnee erstarrte es zwar, aber nicht kristallinisch. Im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure wurde

es selbst nach wochenlangem Stehen nicht fest. Auch aus einer heiß gesättigten Lösung in zirka 70prozentigem Alkohol schied es sich beim Abkühlen nicht fest, sondern flüssig ab und ebenso beim Abdunsten einer wässerigalkoholischen Lösung im Vakuum. Durch Ausfällen aus einer Lösung in Ligroin oder Benzol durch wässrigen Alkohol konnte ich es auch nicht kristallinisch erhalten.

Dieses Verhalten ist um so bemerkenswerter, als dieses Glycol schon im Hinblick auf das ähnlich konstituierte Fosseck'sche Octoglycol¹ allen Erwartungen nach kristallisieren sollte und da auch Morgenstern's Glycol $C_{10}H_{22}O_2$, das dem meinigen jedenfalls isomer sein dürfte, in kristallisierter Form erhalten worden ist.²

2. Die Säure. Aus dem nach dem Ausäthern des Glycols im Schacherlapparat zurückgebliebenen Kaliumsalz der Säure wurde die letztere durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt (ölige, obenauf schwimmende Schichte), dann ausgeschacherlt, der Äther abdunsten gelassen und hierauf die Menge der Säure mit einer normalen KOH-Lösung titriert, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator.

Verbraucht wurden 17.6 cm^3 Kalilauge ($1 \text{ cm}^3 = 0.0571 \text{ g KOH}$), welche 1.8 g Methyläthylelessigsäure entsprechen. (Diese Menge stimmt auf die erhaltene Glycolmenge gut; berechnet sind 1.6 g Methyläthylelessigsäure.)

Nun wurde die Lösung mit einem geringen Überschuß von Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein schmutziger, weicher Rückstand von Schmierseifenkonsistenz und von scharfem, saurem Geruche. Aus diesem wurde die Methyläthylelessigsäure durch verdünnte Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt, ausgeschacherlt, der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verjagung des Äthers destilliert. Hierbei ging unter gewöhnlichem Druck bei 175°C . (unkorr.) eine farblose, leicht bewegliche, baldrianähnlich riechende Flüssigkeit über, welche die erwartete Methyläthylelessigsäure darstellte.

¹ Monatshefte für Chemie, 3, 623 (1882).

² Ebenda; 24, 579 (1903).

Zur Identifizierung wurde die Säure in ihr Silbersalz übergeführt und von letzterem nach der auf Seite 901 beschriebenen Weise eine

Löslichkeitsbestimmung

ausgeführt:

Gewicht			Daraus berechnete Löslichkeit in 100 g Wasser	Bei einer Temperatur von	Nach der Formel Sedlitzky's ¹ für diese Temperatur berechnete Löslichkeiten	
der Lösung	des ausgefallten Chlorsilbers	des in der Lösung enthaltenen gewesenen Silbersalzes			für methyläthylessig-saures Ag	für isovalerian-saures Ag
34·3341 g	0·2563 g	0·3734 g	1·1105 g	17·9° C.	1·166 g	0·272 g

Durch die eben beschriebenen Ergebnisse der Untersuchung über das Verhalten des Methyläthylacetaldehydes gegen überschüssige alkoholische Kalilauge ist nun klagestellt, daß der genannte Aldehyd hiebei

ein Glycol $C_{10}H_{22}O_2$ und

Methyläthylessigsäure $C_5H_{10}O_2$ liefert.

Die Bildung einer Oxysäure, wie sie nach Franke² bei der Darstellung des entsprechenden Glycoles aus Isobutyraldehyd in geringer Menge entstanden ist, wurde hier nicht beobachtet, weil mit zu geringen Mengen gearbeitet wurde.

Durch sein Verhalten zu alkoholischem Kali steht also auch der Methyläthylacetaldehyd in gutem Einklange mit der von Lieben³ geäußerten und von seinen Schülern⁴ durch Versuche bestätigten Ansicht, daß die Bildung zweiwertiger Alkohole durch alkoholisches Kali nicht eine allgemeine Reaktion aller Aldehyde sei, sondern nur derjenigen, die dem Isobutyraldehyd analog konstituiert sind, wie dies ja beim Methyläthylacetaldehyd der Fall ist.

¹ Cf. Anmerkung ¹ auf S. 902.

² Monatshefte für Chemie, 17, 85 (1896).

³ Ebenda, 17, 70 u. 71 (1896).

⁴ Ebenda, Kohn L., 8, 189 ff. (1887).

II. Esterkondensation.

Einen Körper ($C_5H_{10}O$)₃ hatten aus Valeral erhalten:

1. Kohn¹, durch Einwirkung von alkoholischem Kali;
 2. Reychler², durch vierstündiges Erhitzen mit trockener Pottasche;

3. Rosinger³, durch Einwirkung

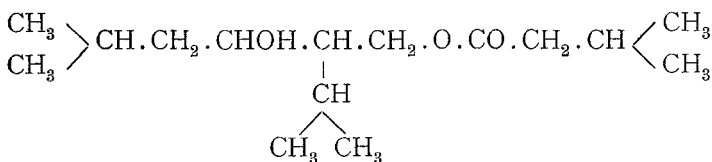
a) von 10prozentigem, alkoholischem Kali,

b) von trockener Pottasche.

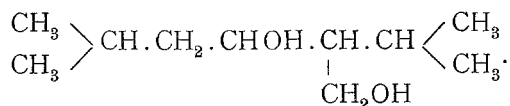
4. Lederer⁴, durch Einwirkung von metallischem Natrium.

5. Morgenstern⁵, durch Einwirkung trockener Pottasche.

Diesen Körper hat Rosinger⁶ aufgefaßt als Monoisovaleriansäureester



des Glycols Heptan-4-ol-3-Methylol-2,6 Dimethyl:



Das Valeral, aus dem Rosinger diesen Körper erhalten hatte, stellte er sich nach der von Lieben und Zeisel⁷, beziehungsweise von Kohn⁸ angegebenen Weise aus Isoamylalkohol durch Oxydation mit Natriumbichromat und verdünnter Schwefelsäure her. Es war also, wie schon früher erwähnt, sicher anzunehmen, daß seinem Valeral auch Methyläthylacetaldehyd beigemengt war, der sich an der Kondensation beteiligt hatte. Um diese Annahme mit Sicherheit bestätigen zu können, war es nun notwendig, aus reinem Methyläthylacetaldehyd den

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 126 ff. (1896) u. 18, 203 ff. (1897).

² Ber. 1896, Ref. 1152 u. Bull. soc. chim. [3] 15, 970—973.

³ Monatshefte für Chemie, 22, 546—549 (1901).

⁴ Ebenda, 22, 544 (1901).

⁵ Ebenda, 24, 579 (1903).

⁶ Ebenda, 22, 555 ff. (1901).

⁷ Ebenda, 4, 14 (1883).

⁸ Ebenda, 17, 127 (1896).

Ester $C_{15}H_{30}O_3$ zu erhalten, was mir, wenn auch mit einigen Schwierigkeiten, gelungen ist.

Diese Schwierigkeiten hatten ihren Grund einerseits darin, daß ich wegen der im Vergleich zum Valeral schweren Zugänglichkeit des Methyläthylacetaldehydes bei meinen Kondensationsversuchen immer nur verhältnismäßig wenig Aldehyd verwenden konnte und infolgedessen auch nur eine geringe Menge von Kondensationsprodukten erhielt. Andererseits scheint aber der Methyläthylacetaldehyd durch Kondensationsmittel tatsächlich schwerer angreifbar zu sein als der aus Gährungsamylalkohol erhaltene Valeraldehyd und die weiter unten beschriebenen Versuche reihen sich als weitere Beispiele für die schwere Angreifbarkeit dieses Aldehydes an den Versuch der Glycolkondensation.¹

Während das Valeral und der Isobutyraldehyd durch die von mir verwendeten Kondensationsmittel leicht zur Reaktion gebracht werden können, wie aus den oft zitierten Arbeiten von Franke, Kohn, Fossek, Brauchbar, Rosinger u. a. hervorgeht, steht der Methyläthylacetaldehyd den meisten dieser Kondensantien hartnäckiger gegenüber. Dieses Verhalten allerdings steht in gutem Einklange mit einem Ausspruche Lieben's², demzufolge »bei Aldehyden, die Wasserstoff an α -C enthalten und daher untereinander eher vergleichbar sind, im allgemeinen die Empfänglichkeit für Kondensation mit steigendem Molekulargewichte abnimmt«.

Als Kondensationsmittel verwendete ich:

1. Pottasche $\left\{ \begin{array}{l} a) \text{ als gesättigte Lösung,} \\ b) \text{ in festem Zustande.} \end{array} \right.$
2. Ätzkali.
3. Alkoholisches Kali.
4. Metallisches Natrium.
5. Natriumäthylat.

Wenn auch, wie aus dem weiter unten Mitgeteilten ersichtlich ist, die Kondensationsmittel Nr. 1 bis 3 nicht befriedigende Resultate ergeben haben, so kann ich doch nicht mit

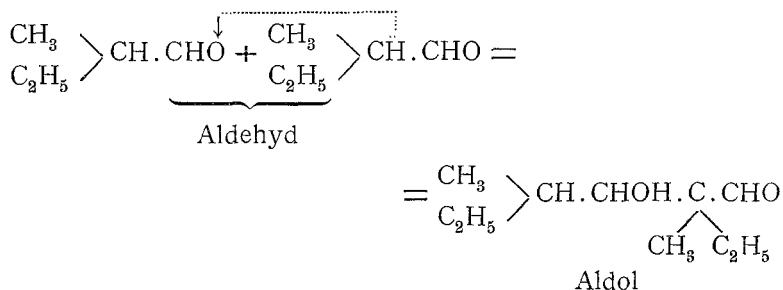
¹ Cf. p. 903 ff.

² Monatshefte für Chemie, 22, 293 (1901).

Gewißheit behaupten, daß sich bei den mit diesen Kondensationsmitteln ausgeführten Versuchen der Ester gar nicht gebildet hat. Es ist vielmehr das Gegenteil wahrscheinlicher, da ich einige Male Reaktionsprodukte in den Händen hatte, welche nach ungefährrer Siedepunkt- und Dampfdichtebestimmung den Ester hätten darstellen können, deren Mengen aber jedesmal so gering waren, daß von einer Reinigung zu Analysenzwecken keine Rede sein konnte.

Die Kondensationsmittel 4 und 5 dagegen, d. i. also metallisches Natrium und Natriumäthylat, bewirkten eine günstig verlaufende Kondensation und lieferten eine zum einwandfreien Nachweis der Esterbildung hinreichende Menge. Das Nähere hierüber werde ich im experimentellen Teile berichten.

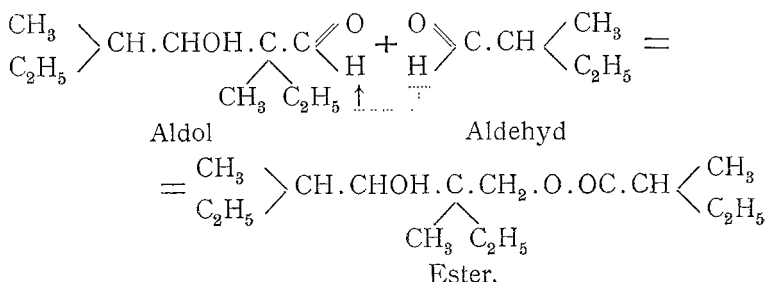
Auch bei dieser Kondensation vollzieht sich der Verkettungsprozeß der Aldehydmoleküle jedenfalls nach der von Lieben¹ aufgestellten und von seinen Schülern experimentell gestützten Regel. Diese gipfelt in der Annahme einer Aldolkondensation zwischen zwei Molekülen Aldehyd und einer darauffolgenden Kondensation des gebildeten Aldols mit einem weiteren Moleküle Aldehyd zum gesuchten Ester. Der Reaktionsmechanismus wäre also analog dem von Brauchbar und L. Kohn² beschriebenen Reaktionsverläufe aufzufassen³, wie sie ihn bei der Bildung des Isobuttersäureesters des Octoglycols aufgestellt haben:



¹ Monatshefte für Chemie, 22, 290 (1901).

² Ebenda, 19, 23 (1898).

³ Vergl. auch Franke; Monatshefte für Chemie, 21, 1122 ff. (1901). »Über die Einwirkung von Natronlauge auf das Propanal-2-Methyl-2-Oxy.«



Allerdings verlief in meinem Falle die Reaktion nicht nur in diesem Sinne, worüber ich später noch berichten werde.

Es lag nicht im Rahmen meiner Aufgabe, das Aldol zu isolieren und zu untersuchen. Trotzdem möchte ich einiges bemerken, was auf das

Aldol

des Methyläthylacetaldehydes Bezug hat.

1. Das Aldol entsteht nicht, wenn man den Aldehyd mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Pottaschelösung im zugeschmolzenen Rohre einige Tage hindurch bei Zimmertemperatur stehen läßt. Nach einer Angabe Brauchbar's¹ tritt unter diesen Bedingungen beim Isobutyraldehyd Aldolkondensation ein. An einer von mir mit Methyläthylacetaldehyd angestellten Probe war hingegen selbst nach acht Tagen weder Volumkontraktion noch Verdickung, noch sonst eine Veränderung der Aldehydschichte zu konstatieren, trotzdem das nach Lieben² zur Bildung der Aldole geeignetste Kondensationsmittel (Pottasche) verwendet wurde.

2. Bei zwei Versuchen, den Ester zu erhalten, ließ ich einmal feste Pottasche im zugeschmolzenen Rohre 48 Stunden lang bei 155° C. und ein andermal sehr wenig alkoholisches Kali in der Kälte auf den Aldehyd einwirken. Beide Male erhielt ich eine geringe Menge eines farblosen, sehr dick- und zähflüssigen Körpers, der unter Zersetzung bei zirka 90° C./sub 20 mm überging und das Molekulargewicht 185 (statt berechnet für Aldol: 172) zeigte. All diese Eigenschaften, außer dem im

¹ Monatshefte für Chemie, 17. 643 (1896).

² Ebenda, 22, 294 (1901).

Vergleich zum Isobutyraldol (Kp: 104—109/17 mm) und Valeraldol (Kp: 120/18 mm) zu niedrig gefundenen Siedepunkt, der aber durch beigemengten, unveränderten Aldehyd erklärt werden könnte, sprechen für die Möglichkeit, daß hier das Aldol vorlag.

Der Ester $C_{15}H_{30}O_3$.

Trotzdem ich zuerst Kondensationsversuche mit Pottasche, Ätzkali und alkoholischem Kali angestellt habe, möchte ich zuerst über das Ergebnis der Kondensation mit metallischem Natrium¹ berichten, da ich eigentlich nur in diesem Falle ein befriedigendes Resultat erhielt.

I. Versuch.

Darstellung des Esters $C_{15}H_{30}O_3$ durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Methyläthylacetaldehyd.

10 g reiner und trockener Aldehyd wurden in einem kleinen Kolben unter dem Rückflußkühler, der durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen war, mit einem ganz kleinen Stückchen Natrium versetzt. Ein in den Aldehyd tauchendes Thermometer zeigte 18° C. und behielt diese Temperatur bei, auch nachdem das Natrium zirka eine halbe Stunde lang unter häufigem Umschütteln mit dem Aldehyd in Berührung war. Am Natrium entwickelten sich keine Bläschen und auch sonst konnte keine Veränderung des Kolbeninhalts bemerkt werden.

Hieraus geht also deutlich hervor, daß metallisches Natrium auf trockenen Aldehyd wenigstens unter obigen Bedingungen nicht einwirkt.

Lederer² behauptet, daß die in dem Aldehyd enthaltene Feuchtigkeit sich mit dem Natrium unter Wasserstoffentwicklung umsetze zu NaOH und daß dieses kondensierend wirke. Wie weit sich diese Ansicht mit meinen Beobachtungen deckt, werde ich weiter unten besprechen.

¹ Cf. Lederer; Monatshefte für Chemie, 22, 541 ff. (1901).

² Monatshefte für Chemie, 22, 542—543 (1901).

Dieser Angabe Lederer's folgend, entfernte ich das Chlorcalciumrohr und den Stöpsel des Vorstoßes, der auf den Kolben aufgesteckt war und den Kühler trug und gestattete so der feuchten Zimmerluft den Zutritt. Schon nach einigen Minuten entwickelten sich am Natrium Wasserstoffbläschen, der Aldehyd trübte sich und die Temperatur stieg langsam von 18° auf 45° , dann rasch auf 60° und unter plötzlichem Aufwallen und Aufschäumen färbte sich die Flüssigkeit gelb und das Thermometer schoß bis 120° hinauf. Nach der langsam erfolgten Abkühlung war der Kolbeninhalt nicht mehr so leicht beweglich wie vorher und der Aldehydgeruch war verschwunden.

Nach etwa zweistündigem Stehen wurde das unverbrauchte Natrium entfernt, dann etwas Wasser und Äther zugefügt und Kohlensäure eingeleitet. Nach dem Trennen der wässerigen von der ätherischen Schichte wurde die letztere mit Chlorcalcium getrocknet, hierauf der Äther im Wasserbade abdestilliert und das zurückbleibende, gelb gefärbte Reaktionsprodukt der Fraktionierung im Vakuum unterworfen.

Hiebei gingen unter 13 *mm* Druck schon unter 50° C. einige Tropfen über, die wahrscheinlich aus etwas unverändertem Aldehyd bestanden. Dann von 60 bis 70° C. eine geringe Menge einer gelblichen, leicht beweglichen, angenehm riechenden Flüssigkeit. Außerdem gingen einzelne Tropfen bis 137° C. und von hier an bis 165° C. destillierte unter 12 *mm* Druck die Hauptmenge unzersetzt als eine farblose, dickliche Flüssigkeit über. Starke Schlierenbildung und Schichtung in der Vorlage deuteten darauf hin, daß hier nicht ein einheitlicher Körper vorliege. Ebenso erschien es auffällig, daß die ersten überdestillierenden Partien sehr dickflüssig waren und um so leichtbeweglicher wurden, je höher die Siedetemperatur stieg. Ein Rückstand im Destillierkolben wurde nicht beobachtet. Nach wiederholtem Destillieren konnte ich endlich die folgenden drei Fraktionen isolieren:

I. Einen unter 11 *mm* bei 70 bis 72° C. unzersetzt übergehenden, gelben, leicht beweglichen, angenehm esterartig riechenden Körper. (Methyläthyllessigsäureamylester.)

II. Einen unter 11 *mm* von 132 bis 136° unersetzt destillierenden, farblosen, äußerst dickflüssigen Körper. (Glycol $C_{10}H_{22}O_2$.)

III. Einen unter 11 *mm* von 162 bis 165° C. unersetzt siedenden, farblosen, leichtbeweglichen Körper von schwachem Estergeruch. (Ester $C_{15}H_{30}O_3$.)

Fraktion III. (162 bis 165° C./11 *mm*.)

Die Fraktion III siedete auch unter gewöhnlichem Druck unersetzt, und zwar bei einem Barometerstand von 741 *mm* bei 272 bis 274° C. (unkorr.) Sie stellte den erwarteten Ester $C_{15}H_{30}O_3$ vor, wie aus einer Analyse, aus der Dampfdichte und der quantitativ durchgeführten Verseifung hervorging.

Analyse:

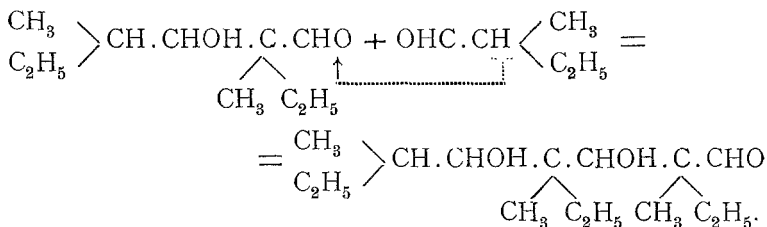
Substanz- menge	CO ₂	H ₂ O	In 100 Teilen			
			gefunden		berechnet für C ₁₅ H ₃₀ O ₃	
			C	H	C	H
0.3206 g	0.8170 g	0.3430 g	69.51	11.97	69.70	11.70

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn.

Substanz- menge	Heiz- flüssigkeit	Kon- stante	Anfangs- druck in <i>mm</i> Hg	Druck- erhöhung in <i>mm</i> Paraffinöl	Molekulargewicht	
					ge- funden	berechnet für C ₁₅ H ₃₀ O ₃
0.0238 g	Anilin (Sdpkt. 183°)	1060	zirka 4 <i>mm</i>	100 <i>mm</i>	252.3	258

Ich hatte also ein trimolekulares Kondensationsprodukt. Ebenso wie bei dem Kondensationsprodukte Rosinger's hätte man auch bei dem meinen von vornherein an eine aldolartige

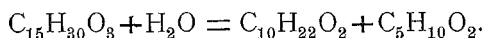
Vereinigung von einem Molekül Methyläthylacetaldol mit einem Molekül Methyläthylacetaldehyd denken können:¹



So wie dort, erwies sich diese Auffassung jedoch auch hier als unhaltbar, denn ein solcher durch aldolartige Vereinigung zu stande gekommener Körper von Aldolaldehydkonstitution hätte sich voraussichtlich unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillieren lassen, während der vorliegende Körper sich hiebei nicht zersetzte.

Auch eine »Ringformel« konnte mit der Natur dieser Verbindung nicht in Einklang gebracht werden, weil sonst die weiter unten beschriebene Abspaltung der Methyläthyllessigsäure bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge unverständlich wäre.²

Es war vielmehr am wahrscheinlichsten, daß auch mein trimolekulares Kondensationsprodukt den Ester, und zwar den Methyläthyllessigsäureester des Glycols $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$ darstelle, der sich nach dem Seite 910 und 911 aufgezeichneten Reaktionsverlaufe gebildet hat. Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen die Resultate der quantitativen Verseifung, welche ergab, daß ein Molekül des Körpers $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_3$ ein Molekül Methyläthyllessigsäure und ein Molekül des Glycoles $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$ abspaltet gemäß der Gleichung:



Quantitative Verseifung des Esters $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_3$.

3.198 g Substanz wurden mit 10 cm^3 einer doppelnormalen Kalilauge (1 $\text{cm}^3 = 0.109 \text{ g KOH}$) unter Zusatz von etwa

¹ Cf. Monatshefte für Chemie, 22, 553 (1901).

² Cf. Brauchbar und Kohn L., Monatshefte für Chemie, 19, 21 (1898) und Rosinger, ebenda, 22, 554 (1901).

15 cm^3 Alkohol $1\frac{1}{2}$ Stunden lang über freier Flamme erhitzt. Nach dem Auskühlen wurde die überschüssige Kalilauge mit einer Normalsalzsäure ($1 \text{ cm}^3 = 0.042 \text{ g HCl}$) zurücktitriert, wobei 5.43 cm^3 ($= 0.228 \text{ g HCl}$) zur Neutralisation erforderlich waren. Indikator: Phenolphthalein.

Die 0.228 g Salzsäure entsprechen 0.35 g Ätzkali, die nach der Verseifung im Überschuß da waren. Es wurden daher bei der Verseifung verbraucht: $1.09 - 0.35 = 0.74 \text{ g}$ Ätzkali und diese entsprechen 1.34 g Methyläthyllessigsäure. Es haben somit die 3.198 g Substanz 1.34 g Methyläthyllessigsäure abgespalten, was in Anbetracht der Verwendung von doppelnormaler Kalilauge mit der berechneten Menge (1.27 g) gut übereinstimmt.

Um die bei der Verseifung entstandenen Produkte zu isolieren, wurde das neutrale Reaktionsgemisch durch Zusatz von etwas Kalilauge wieder alkalisch gemacht und der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert.

1. Das sich hiebei auf der wässerigen Schichte ausscheidende schwach gelbliche Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und nach Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Hiebei ging unter 11 mm Druck konstant bei 133°C. unzersetzt ein farbloser, sehr dickflüssiger Körper über, der bei seiner Analyse auf das Glycol $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$ gut stimmende Zahlen ergab:

Substanz- menge	CO_2	H_2O	In 100 Teilen			
			gefunden		berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$	
			C	H	C	H
0.1731 g	0.4392 g	0.1988 g	69.19	12.84	68.96	12.64

Auch das auf diesem Wege erhaltene Glycol ließ sich nicht kristallisiert erhalten.¹

2. Das nach dem Ausäthern des Glycols hinterbleibende Verseifungsprodukt, die Methyläthyllessigsäure, war jetzt noch

¹ Cf. p. 905 und 906.

als Kaliumsalz in Lösung. Sie wurde durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, wodurch sie sich als ölige Schichte auf der wässerigen schwimmend abschied. Hierauf wurde sie ebenfalls mit Äther aufgenommen, dann mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein schwach gelblicher, stark saurer Rückstand von prägnantem Valeriansäuregeruch, der bei 748 *mm* Barometerstand konstant bei 174° C. (unkorr.) als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit unzersetzt überdestillierte.

Zur Identifikation wurde die Säure durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser nach der p. 900 und 901 ff. beschriebenen Weise in ihr Silbersalz verwandelt und eine Silberbestimmung ausgeführt:

Substanzmenge	Nach dem Glühen zurückgebliebene Gramme Silber	Prozente Silber	
		gefunden	berechnet für $C_5H_9O_2 Ag$
0·1411 g	0·0727 g	51·52	51·67

Die entstandene Säure ist reine Methyläthylelessigsäure.

Der Körper $C_{15}H_{30}O_3$ spaltet sich also bei der Verseifung durch alkoholisches Kali glatt in ein Glycol $C_{10}H_{22}O_2$, das mit dem unter 15 *mm* bei 143° C. siedenden Glycol Rosinger's¹ isomer ist und in Methyläthylelessigsäure.

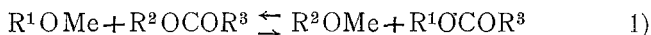
Auch hiedurch ist also bewiesen, daß der mir vorliegende Körper ein trimolekulares Polymeres des Methyläthylacetaldehydes darstellt und somit durch die Formel $C_{15}H_{30}O_3$ wiedergegeben werden muß.

Außer der eben beschriebenen Fraktion III erhielt ich bei der Kondensation des Methyläthylacetaldehydes durch metallisches Natrium, wie schon früher erwähnt, noch zwei Fraktionen, deren eine, wie sich herausstellte, einen Ester $C_{10}H_{20}O_2$ darstellte, während die andere sich als das Glycol $C_{10}H_{22}O_2$ erwies,

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 551 (1901).

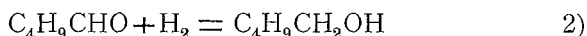
welch letzteres nicht etwa durch teilweise Verseifung des Esters durch den Wasserzusatz¹ hat entstehen können.

Die Erklärung der Möglichkeit ihrer Entstehung verdanke ich einer Mitteilung des Herrn Dr. Scheuble, der sich gerade in dieser Zeit mit analogen Reaktionen befaßt hat und dabei folgende interessante Umsetzungen beobachtet hat:

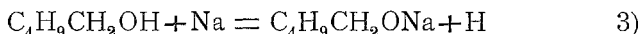


wobei R^1 , R^2 , R^3 Alkylgruppen und Me Metall bedeutet.

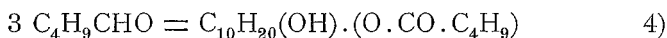
Auf meinen Fall angewendet, würde das folgendes heißen: Wie Seite 922 erwähnt, wirkt der durch Natrium und Alkohol (beziehungsweise Feuchtigkeit) entwickelte Wasserstoff auf den Aldehyd reduzierend, indem der entsprechende Alkohol entsteht:



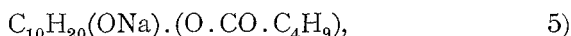
Aus diesem und Natrium entsteht Amylat:



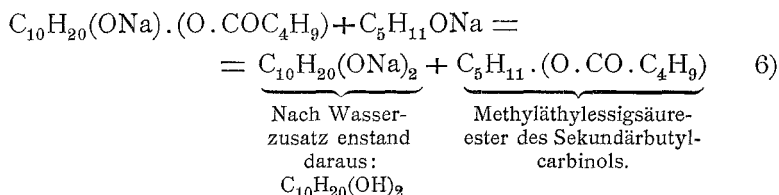
Der Wasserstoff aus 3) wirkt wieder reduzierend, während das Amylat auf den Aldehyd kondensierend wirkt, wobei der trimolekulare Ester entsteht:



Der Wasserstoff dieser OH-Gruppe wird nun auch durch Natrium ersetzt und es resultiert der Körper

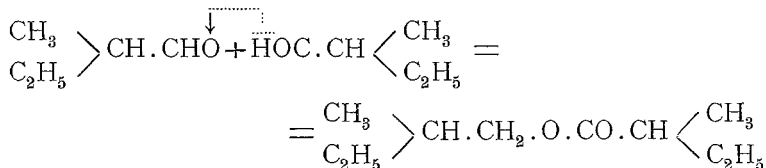


der sich nun analog der Gleichung 1) mit dem Amylat aus Gleichung 3) wie folgt umsetzt:



¹ Gemeint ist hier der Seite 913 erwähnte Zusatz von Wasser nach beendeter Kondensation, um das Natrium aus dem Reaktionsgemisch herauszubringen.

Die Bildung des bimolekularen Esters (allerdings nicht die des Glycols) könnte auch einfach durch den Prozeß



erklärt werden, der möglicherweise nebenher und analog der Kondensation von 1 Molekül Aldol mit 1 Molekül Aldehyd verläuft, wobei ja auch das H der CHO-Gruppe des Aldehydes an das C der Aldehydgruppe des Aldoles wandert und dadurch Kohlenstoffbindung und Esterbildung zu stande kommt.

Fraktion II (132—136° C/11 mm).

Diese Fraktion glich in all ihren Eigenschaften — sehr dickflüssig, farblos, kühlender Geschmack, leichter als Wasser — dem Glycol $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Da sich der Ester $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_3$, wie ich erfahren habe, vom Glycol äußerst schwer vollständig trennen läßt, könnte man den nicht ganz scharfen Siedepunkt vielleicht auf eine geringe Verunreinigung durch etwas Ester zurückführen.

Hiefür sprach auch das Resultat einer Molekulargewichtsbestimmung, die ich nach der Methode von Bleier und Kohn ausführte:

Substanz- menge	Heiz- flüssigkeit	Kon- stante	Anfangs- druck in mm Hg	Druck- erhöhung in mm Paraffinöl	Molekulargewicht		
					ge- funden	berechnet für	
						$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_3$
0.0124 g	Anilin (Sdpkt. 183°)	1058	zirka 12 mm	72 mm	182	174	258

Fraktion I (70 bis 72° C/11 mm).

Diese Fraktion stellte eine gelbe, leicht bewegliche, sehr angenehm esterartig riechende Flüssigkeit dar, die auch unter

gewöhnlichem Druck bei 741 *mm* Barometerstand unzersetzt von 183 bis 184° C. (unkorr.) überdestillierte.

Eine Dampfdichtebestimmung ergab ein auf den Ester $\text{CH}_3 \text{ > CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \text{ < } \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ gut stimmendes Molekulargewicht:

Substanz- menge	Heiz- flüssigkeit	Kon- stante	Anfangs- druck in <i>mm</i> Hg	Druck- erhöhung in <i>mm</i> Paraffinöl	Molekulargewicht	
					ge- funden	berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$
0·0123 g	Toluol (Sdpkt. 106°)	910	zirka 10 <i>mm</i>	63 <i>mm</i>	177	172

Bei der Verseifung spalteten 1·8 g Substanz mit alkoholischem Kali gekocht so viel Methyläthyllessigsäure ab, als 5·05 *cm*³ einer doppelnormalen KOH-Lösung entsprechen, d. i. 1·03 g und berechnet sind 1·05 g Säure.

Aus diesen berichteten Tatsachen ist zu ersehen, daß der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Natrium auf Methyläthylacetaldehyd nicht so glatt verläuft, wie Lederer¹ das beim Valeral beobachtet hat, sondern daß der komplexe Reaktionsverlauf, der sich nicht durch eine einzige Gleichung ausdrücken läßt, wie das schon Borodine² erwähnt, zu bestätigen ist.

II. Versuch.

Ein eigentümliches Verhalten des Methyläthylacetaldehydes gegen Natrium konnte ich bei einem zweiten Versuche konstatieren. Hier wurden 20 g reiner, trockener Aldehyd, diesmal vor der Luftfeuchtigkeit ungeschützt in einem Kolben mit wenig Natrium versetzt. Die Wasserstoffentwicklung war sehr träge. Die Temperatur stieg von 18° auf 24°, aber nicht höher.

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 544 (1901).

² Journal für prakt. Chemie, 93, 3, 424 (1864).

Nach kurzer Zeit begann das Thermometer wieder zu fallen. Fast zwei Stunden lang erfolgte unter häufigem Umschütteln weder Temperaturerhöhung noch sonst eine Veränderung des Kolbeninhaltes. Nun brachte ich mittels eines Glasstabes eine Spur Wasser zum Aldehyd, was jedoch im Verlaufe von einer halben Stunde auch noch keine Veränderung hervorrief. Als ich nun durch Erwärmen des Kolbeninhaltes auf dem Wasserbade die Reaktion durch äußerliche Wärmezufuhr in Gang bringen wollte, schied sich plötzlich eine dem eingetragenen Natrium entsprechende Menge eines weißen, alkalisch reagierenden Körpers aus, der jedenfalls aus Ätznatron bestand. Die Flüssigkeit hatte sich weder verfärbt noch war sie dickflüssig geworden und roch sehr stark nach Aldehyd. Nach dem Erkalten filtrierte ich von dem ausgeschiedenen Körper ab und destillierte nun, wie es sich herausstellte, bei 91°C . übergehenden unveränderten Aldehyd (19 g).

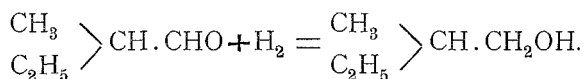
Diese Tatsache befremdet auf den ersten Blick, namentlich wenn man der Esterkondensation die Erklärung Lederer's¹ zu Grunde legt, derzufolge die Kondensation durch Ätznatron hervorgerufen werden soll, das aus Natrium und der dem Aldehyd anhaftenden Feuchtigkeit entsteht. Obiges Resultat steht aber in gutem Einklang mit dem Ergebnis eines Versuches, den ich weiter unten beschreiben werde und bei dem ich durch Kochen des Aldehydes von vornherein mit festem Ätzkali ebenfalls nur unveränderten Aldehyd bekam und nicht den Ester.

Die beiden zuletzt angeführten Beobachtungen machten es sehr wahrscheinlich, daß doch nicht das Ätznatron als Kondensationsmittel wirke und daß die Ursache der Kondensation in einer anderen, bei der Reaktion entstehenden Natriumverbindung zu suchen sei.

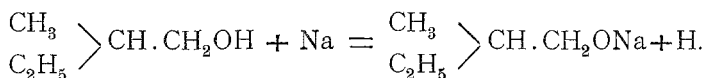
Um diese zu suchen, überlegte ich, was bei dem ersten Kondensationsversuch vom Augenblick des Eintragens von Natrium bis zur rapiden Temperaturerhöhung vor sich gegangen sein konnte. Hiebei war es naheliegend, dem durch Natrium sich entwickelnden Wasserstoff in statu nascendi eine chemisch

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 542 und 543 (1901).

verändernde Wirkung beizulegen, indem durch ihn, wie schon früher erwähnt, eine geringe Menge Aldehydes zum entsprechenden Alkohol¹ reduziert werden konnte:



Dieser Alkohol konnte nun mit Natrium wieder unter Wärme- und Wasserstoffentwicklung sich umsetzen zum entsprechenden Alkoholat:



Dieser Wasserstoff reduziert nun wieder neue Mengen Aldehydes und so fort. Die Wärmeentwicklung wird immer heftiger und die Menge Alkoholat immer größer, bis endlich beides ausreicht, um die Kondensation einzuleiten. Es war also nun durch einen Versuch zu bestätigen, daß tatsächlich durch Natriumamylat, beziehungsweise -äthylat der Aldehyd sich kondensiere.²

III. Versuch.

Zirka 2 g trockener Aldehyd wurden mit einem Tropfen einer heißen, konzentrierten Lösung von Natriumäthylat in absolutem Alkohol versetzt. Sofort traten die aus Versuch I bekannten Erscheinungen der heftigen Temperaturzunahme, Gelbfärbung und Verdickflüssigung auf. Wenn statt des absoluten Alkohols gewöhnlicher 96prozentiger Alkohol verwendet wurde, so trat die Reaktion, wie ich aus zwei Versuchen ersehen konnte, erst nach einiger Zeit ein und auch dann bei weitem nicht so heftig und auch nicht so vollständig verlaufend wie bei Anwendung von absolutem Alkohol.

¹ Die Bildung des entsprechenden Alkohols beobachtete auch Lederer bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Isobutyraldehyd. (Monatshefte für Chemie, 22, 541 [1901]).

² Diese Reaktion erinnert an eine Arbeit von Franke und Kohn M., in der auch eine Esterkondensation durch eine metallorganische Verbindung, und zwar durch Magnesiumäthyljodid hervorgerufen wurde. (Monatshefte für Chemie, 25, 865 ff. (1904).

Es spielt also, wie es scheint, die Menge der Feuchtigkeit, die dem Aldehyd bei der Behandlung mit metallischem Natrium anhaftet, eine große, für das Gelingen der Kondensation entscheidende Rolle. Meiner Ansicht nach genügt die ganz geringe Menge, um die erste Wasserstoffentwicklung hervorzurufen, vollständig. Anders aber verhält es sich mit der Natriummenge. Hier scheint die Kondensation um so rascher einzutreten, je mehr Natrium mit dem Aldehyd in Berührung ist, d. h. je größer die Oberfläche des Natriums ist, die der Feuchtigkeit, beziehungsweise dem durch Reduktion gebildeten Alkohol als Angriffsfläche dient. Setzt man zu ganz trockenem Aldehyd ein bis zwei Tropfen absoluten Alkohol, so ist natürlich von vornherein gar keine dem Aldehyd anhaftende Feuchtigkeit nötig, da die Wasserstoffentwicklung jetzt durch Alkohol und Natrium bewirkt wird.

Hievon überzeugte ich mich durch einen

IV. Versuch.

10 g vollständig trockener Aldehyd wurden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit mit einer etwas größeren Menge Natrium versetzt. Hiedurch war selbst nach einstündigem Stehen keine Veränderung des Kolbeninhaltes zu bemerken. Nun setzte ich zwei Tropfen absoluten Alkohol zu und schüttelte um. Sofort begann die Wasserstoffentwicklung, die Temperatur stieg anfangs langsam, dann rapid auf 120° C. und nun traten alle übrigen unter Versuch I beschriebenen Erscheinungen auf. Das Reaktionsprodukt wurde genau so behandelt wie beim ersten Versuch und die Destillation ergab auch genau dasselbe Resultat wie dort, so daß ich mich hier mit dem Gesagten wohl begnügen darf.

Die Ergebnisse meiner bisher beschriebenen Versuche machen es mir sehr wahrscheinlich, daß hier die Erklärung der kondensierenden Wirkung von metallischem Natrium nicht, wie Lederer¹ angibt, in der Bildung von Ätznatron, sondern in der Entstehung von Natriumalkoholat zu suchen ist.

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 542 und 543 (1901).

Hiefür spricht auch der folgende

V. Versuch.

10 g Aldehyd wurden mit einer ganz geringen Menge festen Ätzkalis versetzt und eine Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Da aber weder eine Temperaturerhöhung noch sonst eine Veränderung des Reaktionsgemisches zu bemerken war, wurden noch zirka 0.5 g gepulverten Ätzkalis zugesetzt. Auch hiedurch war nach dreistündigem Stehen und Schütteln keine Veränderung hervorgerufen worden. Nun wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter dem Rückflußkühler eine Stunde lang auf 50° C. erwärmt und als sich auch dadurch keine Veränderung zeigte, das Wasserbad zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt. Auch dieses war jedoch erfolglos und ich destillierte den Aldehyd wieder ab, wobei er, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, konstant bei 91° C. überging.

Dieses Verhalten steht zwar mit meinen oben dargelegten Betrachtungen in gutem Einklang, nicht aber mit den Angaben von Franke und Kohn¹ und von Lederer.² All diese beschreiben eine Einwirkung von festem Ätzkali allerdings auf Isobutyraldehyd, durch die sie Kondensationsprodukte erhielten. So berichten z. B. Franke und Kohn¹ in ihrer Arbeit über »Kondensationspunkte des Isobutyraldehydes«, daß aus dem Isobutyraldehyd das Octoglycol und die Isobuttersäure entstanden sind. Diese können aber nur nach Maßgabe des zugesetzten Kalis entstehen. Ist dessen Menge geringer als das Verhältnis $3 \text{ C}_3\text{H}_7\text{CHO} : 1 \text{ KOH}$ fordert, so wird nur der entsprechende Teil des Aldehydes zu Glycol und Isobuttersäure umgesetzt; im übrigen bleibt die Reaktion bei der ersten oder zweiten Phase stehen, d. h. bei der Aldolkondensation oder bei der Esterkondensation. Nun habe ich aber, trotzdem ich nur sehr wenig Ätzkali verwendete, weder das eine noch das andere beobachten können und ebenso konnte ich die von

¹ Monatshefte für Chemie, 19, 364 (1898).

² Ebenda, 22, 544 (1901).

Lederer¹ beobachtete »Polymerisation einer geringen Aldehydmenge« nicht beobachten.

Im Anschlusse hieran möchte ich noch über einige Versuche berichten, die ich, wie schon früher erwähnt, noch vor der Kondensation mit metallischem Natrium anstellte, die mir aber den gesuchten Ester nicht ergaben oder wenigstens nicht in der Menge und Reinheit, daß er einwandfrei nachgewiesen werden konnte. Bei jedem der folgenden Versuche erhielt ich den größten Teil des verwendeten Aldehydes unverändert zurück.

VI. Versuch.

Franke und Kohn L.² berichten, daß Isobutyraldehyd und wenig alkoholisches Natron bei gewöhnlicher Temperatur den entsprechenden Ester geben. Hierauf verweisend schreibt Lieben³: »Ob ein solcher Ester auch in allen anderen analogen Fällen sich bildet, bedarf noch des Nachweises«. Durch den folgenden Versuch habe ich jedoch diesen Nachweis einwandfrei nicht erbringen können, obwohl ich eine geringe Menge eines Kondensationsproduktes erhielt, das den Ester hätte vorstellen können, dessen Menge aber zum strikten Nachweis nicht ausreichte.

Experimentelles.

Es wurden 7 g Aldehyd mit 1 cm³ einer 20prozentigen alkoholischen Kalilauge versetzt. Die Temperatur des Gemisches stieg von 24° auf 42° und blieb einige Zeit auf 42°. Nach zweistündigem Stehen schien der Kolbeninhalt etwas dickflüssiger geworden zu sein. Er wurde mit Wasser gewaschen, von diesem getrennt, mit Pottasche getrocknet und nach Abdestillieren des (Alkohols und) Aldehydes (Hauptmenge unverändert) der Destillation im Vakuum unterworfen. Hierbei ging, wie schon p. 911 erwähnt, eine geringe Menge unter Zersetzung bei 22 mm Druck von 80 bis 85° C. über (Aldol + Aldehyd) und eine zweite Fraktion (nur sehr wenig) unter 15 mm Druck bei zirka 150° C.

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 544 (1901).

² Ebenda, 19, 361 (1898).

³ Ebenda, 22, 298 (1901).

Eine Dampfdichtebestimmung dieser zweiten Fraktion ergab folgendes Resultat:

Substanz- menge	Heiz- flüssigkeit	Kon- stante	Anfangs- druck in <i>mm</i> Hg	Druck- erhöhung in <i>mm</i> Paraffinöl	Molekulargewicht	
					ge- funden	berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$
0·0221 g	Anilin (Sdpkt. 183°)	1060	zirka 4 <i>mm</i>	112 <i>mm</i>	209	258

Durch diesen Versuch hatte sich also der Ester nicht nachweisen lassen.

VII. Versuch.

10 g Aldehyd und das gleiche Volumen gesättigter Pottaschelösung wurden im Rohre 17 Stunden hindurch auf 110° C. erhitzt. Hiedurch erlitt der Aldehyd keine Veränderung, sondern ging bei der Destillation unverändert bei 91° C. über.

VIII. Versuch.

Diesmal wurde der Aldehyd mit dem doppelten Volumen gesättigter Pottaschelösung im Rohr 24 Stunden hindurch auf 150° C. gehalten. Der schwach gelbliche Rohrinhalt ergab bei der Destillation wieder hauptsächlich unveränderten Aldehyd¹ und zirka 1 g eines unter 13 *mm* bei 155 bis 175° C. siedenden Körpers, der, wie aus seiner Analyse hervorging, wahrscheinlich durch Glycol verunreinigten Ester darstellte. An eine Reinigung konnte ich jedoch wegen der allzugerungen Substanzmenge nicht denken.

In der Pottasche fand ich nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine geringe Menge (0·11 g) Methyläthylelessigsäure, was dafür spricht, daß sich der Ester zwar gebildet hat, aber durch die Pottaschelösung wenigstens teil-

¹ Auch Rosinger erhielt nach der ersten Einwirkung von Pottasche auf Valeral viel unveränderten Aldehyd (Monatshefte für Chemie, 22, 548 bis 549 [1901]).

weise verseift worden ist zu Glycol und Methyläthylelessigsäure.

IX. Versuch.

Aldehyd + Pottaschelösung 48 Stunden hindurch auf 155° C. erhitzt. Hauptprodukt wieder unveränderter Aldehyd. Nur wenige Tropfen gingen unter gewöhnlichem Druck um 240° C. über. (Glycol?) Auch diesmal fand ich in der Pottasche Methyläthylelessigsäure.

X. Versuch.

Versuchsbedingungen wie bei IX., nur statt Pottaschelösung feste Pottasche.

Resultat:

I. Fraktion: Hauptmenge; unveränderter Aldehyd.

II. Fraktion: Ein bei 85 bis 95° C./sub 19 *mm* unter Zersetzung siedendes, dickflüssiges Produkt.¹ (Aldol + Aldehyd?)

III. Fraktion: Eine sehr geringe Menge eines um 140° C. sub 15 *mm* übergehenden Körpers.

XI. Versuch.

Aldehyd + feste Pottasche 90 Stunden hindurch auf 200° C. erhitzt. Resultat wie bei X. Nun wurden all die höchst-siedenden Fraktionen, die ich aus den bisherigen Versuchen erhalten hatte, vereinigt (zirka 2 g) und einer Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen. Hierbei destillierte von 250 bis 254° C. eine geringe Menge eines dickflüssigen, gelblichen Produktes über, das bei einer Molekulargewichtsbestimmung statt des für den Ester $C_{15}H_{30}O_3$ berechneten Wertes 258 das Molekulargewicht 228 ergab.

Wenn hier also eventuell auch der Ester vorlag, so war er doch noch verunreinigt (durch Glycol?) und daher nicht einwandfrei nachweisbar.

Daß ich durch Einwirkung von Pottasche auf den Methyläthylacetaldehyd den gesuchten Ester rein nicht erhalten habe,

¹ Cf. p. 911.

ist vielleicht dadurch zu erklären, daß er, wenn er sich auch gebildet haben sollte, durch die Pottasche gleich wieder verseift worden ist. Hiefür würde die Auffindung der Methyläthyl-essigsäure in Versuch Nr. VIII und IX sprechen. Außerdem findet sich in einer Arbeit von Franke und Kohn L.¹ über den Isobutyraldehyd folgende Angabe, die mit meinen Beobachtungen in Einklang zu bringen wäre:

»Kocht man den Aldehyd längere Zeit mit fester Pottasche, so findet keine Einwirkung statt. Dieses vielleicht auffällig erscheinende Ergebnis wird sofort verständlich, wenn man sich erinnert, daß sich das Isobutyraldol beim Erhitzen glatt in Aldehyd zurückverwandelt. Es findet hier also eine fortwährende Zersetzung des sich etwa bildenden Aldoles statt. Das Endresultat ist dann natürlich unveränderter Aldehyd.«

E. Derivate des Methyläthylacetaldehydes.

I. Das Oxim (und Nitril.)

17 g Aldehyd wurden in wässrigem Alkohol möglichst vollständig gelöst und mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Sodalösung versetzt. Unter CO₂-Entwicklung und mäßiger Erwärmung trat sofort ein von dem Aldehyd ganz verschiedener Geruch auf. Nach zwölfstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch noch zwei Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers und Alkohols unter gewöhnlichem Druck destilliert. Hierbei ging bei 749 mm Barometerstand von 149 bis 151° C. eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die charakteristischen Oximgeruch zeigte.

Ausbeute 17·5 g (theoretisch 19 g.)

¹ Monatshefte für Chemie, 19, 359 (1898).

Bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas erhielt ich folgendes Resultat:

Substanz- menge	<i>cm</i> ³ feuchter Stickstoff	<i>mm</i> Barometer- stand	Tem- peratur	Prozente N	
				gefunden	berechnet für C ₅ H ₁₁ ON
0.2334 g	30 <i>cm</i> ³	748	25° C.	14.10	13.86

Eine Wasserabspaltung des Oxims wurde durch die fünffache Menge Essigsäureanhydrid durch dreistündiges Erhitzen im Rohre auf 140° C. durchgeführt.

Ich erhielt nach Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser und Neutralisieren der Essigsäure mit Soda, einen nach Blausäure riechenden, ätherischen Auszug, aus dem das Nitril der Methyläthyllessigsäure als eine unter gewöhnlichem Druck bei 125° C. siedende, farblose Flüssigkeit herausdestilliert wurde.

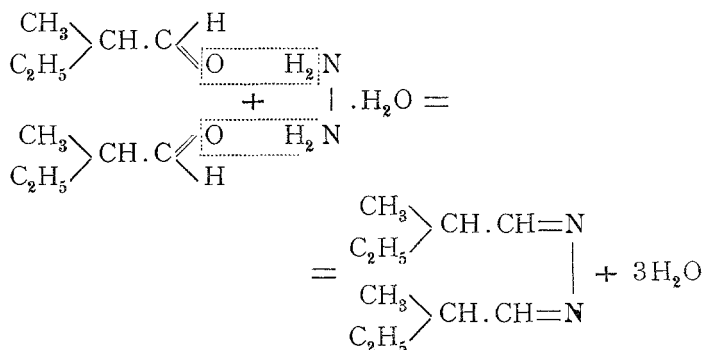
II. Das Methyläthylacetaldazin.

Seinerzeit erhielt Franke¹, als er Hydrazinhydrat auf Isobutyraldehyd einwirken ließ, einen bei 163 bis 165° C. siedenden Körper, der sich als das Isobutyraldazin C₈H₁₆N₂ erwies.

Hienach sowie auch nach den grundlegenden Arbeiten von Curtius und dessen Schülern² war zu erwarten, daß der dem Isobutyraldehyd analog konstituierte Methyläthylacetaldehyd sich bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat genau so verhalte wie der erstere, was ich auch bestätigt fand. Auch hier reagierten zwei Moleküle Aldehyd mit einem Molekül Hydrazinhydrat und gaben gemäß der Reaktionsgleichung

¹ Monatshefte für Chemie, 19, 531 und 532 (1898).

² Journal für prakt. Chemie, 50, 508 ff.



das Aldazin $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$ des Methyläthylacetaldehydes.

Experimentelles.

Zu 16·5 g reinem Methyläthylacetaldehyd brachte ich die berechneten Mengen Hydrazinsulfat (12·8 g) und Natriumkarbonat (10·4 g), die vorher in einer Reibschale mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt wurden (CO_2 -Entwicklung). Schon nach ganz kurzer Zeit trat Reaktion ein, wie aus der Erwärmung des Kolbeninhaltes, aus der Gelbfärbung der Aldehydschichte und dem veränderten Geruche des Reaktionsgemisches zu ersehen war. Unter öfterem Umschwenken wurde nun etwa zwei Stunden lang auf dem mäßig siedenden Wasserbade gekocht, wobei die Gelbfärbung der Ölschichte zunahm, der Aldehydgeruch bald vollständig verschwunden war und ein charakteristischer, dem Isobutyraldazin sehr ähnlicher Geruch auftrat. Das Reaktionsgemisch bestand aus zwei Schichten. Nach dem Erkalten wurden diese im Scheidetrichter getrennt, die untere farblose, wässrige mit Äther zweimal ausgeschüttelt und dieses Extrakt zur oberen, öligen, gelbgefärbten gefügt. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Ätzkali wurde filtriert, der Äther verjagt und dann unter gewöhnlichem Druck destilliert. Hierbei ging fast ohne Vorlauf bei 200 bis 202° C. eine gelblich gefärbte, leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit unzersetzt über.

Die Ausbeute betrug 14·5 g (theoretisch 16 g).

Im Destillierkolben blieb zirka 1 g einer dicken, gelbbraunen, öligen Flüssigkeit zurück, die der geringen Menge

wegen jedoch nicht näher untersucht werden konnte. Auch Franke¹ fand diesen Rückstand ($K_p = 230^\circ \text{C.}$) bei der Destillation des Isobutyraldazins.

Von dem bei 200 bis 202°C. siedenden Körper wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ausgeführt:

Substanz- menge	Heiz- flüssigkeit	Konstante	Anfangs- druck in <i>mm</i> Hg	Druck- erhöhung in <i>mm</i> Pa- raffinöl	Molekulargewicht	
					gefunden	berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$
0.0135 g	Anilin (Siede- punkt 183°)	1060	zirka 20 <i>mm</i>	82 <i>mm</i>	174	168

Auch eine Stickstoffbestimmung nach Dumas, die wegen der von Franke² beobachteten Schwierigkeiten (»kleine Explosionen im Rohr«) ganz besonders sorgfältig ausgeführt wurde, zeigte mir, daß ich den gesuchten Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$ vor mir habe:

Substanz- menge	<i>cm</i> ³ Stickstoff	Barometer- stand	Tem- peratur	Gehalt an N in 100 Teilen	
				gefunden	berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$
0.3569 g	49.5 <i>cm</i> ³	756.5 <i>mm</i>	13.5°C.	16.45	16.6

Verhalten des Methyläthylacetaldazins gegen konzentrierte Salzsäure.

Besonders auffallend war das Verhalten des Isobutyraldazins gegen konzentrierte Salzsäure. Durch Einwirkung der

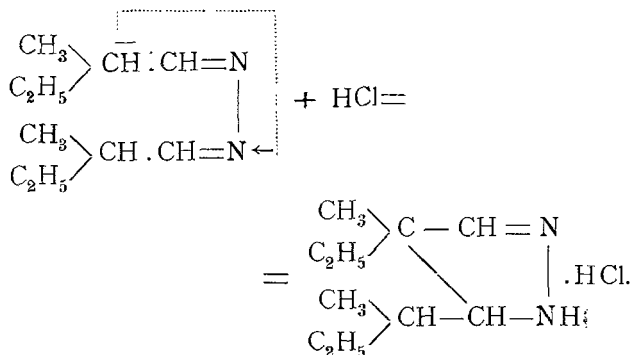
¹ Monatshefte für Chemie, 19, 526 (1898).

² Ebenda, 19, 526 (1898).

letzteren bewirkte Franke¹ eine Umlagerung des Aldazins in ein Pyrazolinderivat und erhielt so das Chlorhydrat des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins. Andere Aldazine erleiden, wie Franke² zeigte, diese Umlagerung durch konzentrierte Salzsäure nicht, sondern geben ziemlich glatt die entsprechenden Aldehyde und Hydrazinbichlorhydrat.

Den Grund dafür, daß das Isobutyraldazin sich gegen Chlorwasserstoff anders verhält als die anderen Aldazine, glaubt Franke in der leichten Beweglichkeit des am tertiär gebundenen C-Atome befindlichen H-Atomes suchen zu müssen.

Es war deshalb zu erwarten, daß das Aldazin des Methyläthylacetaldehydes, das ja auch ein solch »tertiäres H-Atom« enthält, sich ebenso verhalte wie das Isobutyraldazin und durch konzentrierte Salzsäure das Chlorhydrat des Pyrazolinderivates des Methyläthylacetaldehydes gebe, wie folgende Gleichung besagt:



Nach einer Arbeit von Curtius und Zinkeisen³ war allerdings die Möglichkeit einer Umlagerung ausgeschlossen, weil nach diesen beiden Forschern nur solche Azine zur Umlagerung in Pyrazolinderivate befähigt sind, welche unter den Substituenten des Azimethylens ($\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2$) mindestens eine Methylgruppe enthalten und das ist bei dem Methyläthylacetalaldazin nicht der Fall. Franke⁴ hat nun gezeigt, daß diese

¹ Monatshefte für Chemie, 20, 858 (1899).

² Ebenda, 20, 855 ff. (1899).

³ Journal für prakt. Chemie, 58, 310.

⁴ Monatshefte für Chemie, 20, 855 ff. (1899).

Regel keine Gültigkeit besitzt. Tatsächlich ist aber bei einem mit Methyläthylacetaldazin ausgeführten Versuche diese Umlagerung doch nicht eingetreten, sondern ich erhielt neben Aldehyd das Hydrazinbichlorhydrat.

Experimentelles.

Eine trockene ätherische Lösung des Aldazins wurde mit etwas konzentrierter alkoholischer Salzsäure versetzt. Hiedurch trat ziemlich starke Erwärmung ein, Aldehydgeruch trat auf und eine weiße Kristallmasse schied sich aus. Diese wurde nach Entfernen der übrigen Flüssigkeit in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und auskristallisieren gelassen. Die so erhaltenen weißen Kristalle wurden auf einer Tonplatte im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure von dem ihnen noch anhaftenden Alkohol befreit und hierauf einer ungefähren Chlorbestimmung unterzogen.

Es wurden daher 0·2472 g Substanz im Wasser gelöst und mit 60 cm^3 einer $\frac{1}{10}$ normalen Silbernitratlösung versetzt. Hiedurch fiel weißes Chlorsilber aus. Das restliche Silbernitrat wurde mit einer $\frac{1}{10}$ normalen Rhodanammonlösung zurücktitriert. Verbraucht wurden 13·25 cm^3 der letzteren ($F=1\cdot013$), was einer Silbermenge von 0·228 g oder einer Chlormenge von 0·165 g entspricht. Berechnet sind für 0·2472 g Substanz (Hydrazinbichlorhydrat): 0·167 g Cl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf	
		$\text{N}_2\text{H}_4\cdot 2\text{HCl}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\cdot \text{HCl}$
Cl.	66·8	67·5	17·3

Hieraus ist also ersichtlich, daß die Umlagerung des Aldazins in das Pyrazolinderivat nicht stattgefunden hat, sondern daß das Aldazin des Methyläthylacetaldehydes durch konzentrierte Salzsäure unter obigen Bedingungen in Aldehyd und Hydrazinbichlorhydrat zerlegt wird.

Meine Ausführungen kann ich nicht schließen, ohne einer angenehmen Pflicht nachzukommen und meinem hochverehrten Herrn Lehrer, Hofrat Professor Dr. Adolf Lieben, für das warme Interesse und die stete, fördernde Teilnahme, die er meiner Arbeit entgegenbrachte, innigst zu danken.

Ebenso spreche ich dem Herrn Dozenten Dr. Adolf Franke für seinen stets hilfsbereiten, freundlichen Rat und ganz besonders für die vielen Dampfdichtebestimmungen, die er jedesmal in zuvorkommendster Weise ausgeführt hat, und ebenso dem Herrn Assistenten Dr. Armin Hochstetter für seine freundliche Unterstützung mit Rat und Tat, meinen wärmsten Dank aus.
