

gegen war nach zweistündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad das Oxydationsmittel etwas verfärbt und der Geruch nach Isobuttersäure vorhanden, der Paraisobutylaldehyd aber der Hauptmenge nach unverändert, auch nach 6stündigem Erhitzen in zugeschmolzener Röhre im siedenden Wasserbade war die Einwirkung unbedeutend und ohne Kohlensäureentwicklung, hingegen war nach 2stündigem Erhitzen auf 130° das Chromsäuregemisch vollständig reducirt und es entwich Kohlensäure, der grösste Theil des Paraisobutylaldehyds war aber unverändert geblieben. Aus der wässrigen Lösung wurde nach Entfernung des Chromalauns aus der eingeeengten Lösung mittelst Silbernitrat ein organisches Silbersalz erhalten, dessen Silbergehalt mit dem der Isobuttersäure nahezu übereinstimmte. Es wurden auch Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung angestellt; beim Erwärmen trat sogleich Reduction desselben ein, in neutraler Lösung war die Einwirkung im kochenden Wasserbade nur gering, nach Ansäuern und Weitererwärmen trat rasch Entfärbung ein. Das Filtrat roch nach Isobutylaldehyd, eine erhebliche Menge einer höheren Säure war aber nicht entstanden, auch dem mit Oxyden des Mangans abfiltrirten Paraisobutylaldehyd war eine etwa unlösliche Säure nicht beigemengt.

Beim Erhitzen von Paraisobutylaldehyd mit neutraler Kaliumpermanganatlösung in zugeschmolzener Röhre auf etwa 130° war das Permanganat vollständig zu Oxyd reducirt, der Paraisobutylaldehyd meistens unverändert geblieben (obschon wie in allen vorigen Oxydationsversuchen das Oxydationsmittel im Verhältniss von 1 Atom Sauerstoff zu 1 Mol. Paraisobutylaldehyd genommen wurde).

Das alkalische Filtrat wurde nach dem Eindampfen mit starker Schwefelsäure versetzt und mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten desselben blieben nadelförmige Krystalle zurück von saurem Geschmack und leicht löslich in Wasser, das damit erhaltene Zinksalz charakterisirte sie als Acetonsäure. Die späteren Auszüge enthielten weniger leicht lösliche Krystalle, die bei 125° schmolzen, zu einer Elementaranalyse war die erhaltene Menge zu gering, ihre saure Reaction lässt aber vermuthen, dass bei dieser Oxydationsmethode aus Paraisobutylaldehyd noch eine Säure entstehe, die weder Isobuttersäure noch Acetonsäure ist.

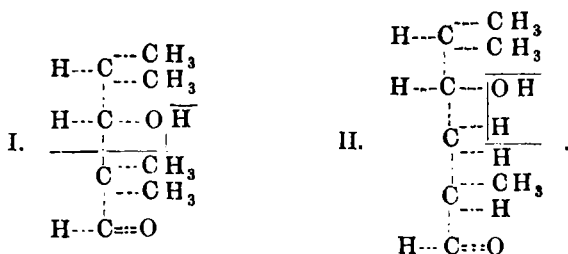
Stuttgart, den 16. August 1879.

444. F. Urech: Theoretische Betrachtungen über die Polymeren des Isobutylaldehyds.

(Eingegangen am 18. August.)

Obige Versuche mit Paraisobutylaldehyd wurden deshalb vorgenommen, um die Unterschiede im chemischen Verhalten gegenüber

dem des zähflüssigen Polymerisationsproduktes genauer angeben zu können, wodurch beide auch bestimmter mit polymerisirten homologen Aldehyden, von denen die des Acetaldehyds am eingehendsten untersucht sind, verglichen und in Parallele gestellt werden können. Bezüglich der Molekulargrösse stimmt der Paraisobutylaldehyd mit dem Paracetaldehyd überein, ebenso im Verhalten beim Erwärmen sich nicht zu zersetzen und bezüglich der Entstehungsweise mittelst Säuren. Von verdünnter Schwefelsäure wird beim Erhitzen Paracetaldehyd leichter angegriffen (es soll Aldehyd abdestillirt werden können) als Paraisobutylaldehyd. Metacetaldehyd soll beim Erhitzen in zugeschmolzenem Glasrohr sich vollständig wieder in Aldehyd spalten, weshalb seine Molekulargrösse nicht bekannt ist, im Uebrigen lässt er sich aber leichter dem Paraisobutylaldehyd als dem zähflüssigen Polymeren an der Seite stellen. Mit letzterem hat das dritte Polymere des Acetaldehyds, das Aldol, die meiste Aehnlichkeit; dieses wurde zwar bis jetzt nur mittelst Säuren, nicht mit Alkali dargestellt. Uebereinstimmend ist die Consistenz, die Zersetzung bei der Destillation unter Luftdruck, wobei Wasser austritt und höher molekulare, wasserstoffärmere Aldehyde entstehen, abweichend bei der Verbindung aus Isobutylaldehyd, dass sich gleichzeitig Isobutylaldehyd abspaltet wie Acetaldehyd aus Metacetaldehyd. Dieses abweichende Verhalten des zähflüssigen, polymeren Isobutylaldehyds gestattet die Vermuthung, dass er vielleicht ein Gemisch aus zwei Polymeren sei, die sich möglicherweise auch durch verschiedene Molekulargrösse, hauptsächlich aber durch verschiedene Anlagerungsweise zweier oder mehrerer Moleküle unterscheiden, so dass bei der einen eine Spaltung in Isobutylaldehyd stattfinden kann, bei der andern aber eine Anhydrisirung vor sich geht. Man hat gewöhnlich Sauerstoffverkettung vorausgesetzt, wenn sich ein polymerisirter Aldehyd durch Erwärmen allein in einfachen zerlegen liess. Die Diäthyl- β -oxybuttersäureformel von Wilschius (diese Berichte X, 2227) besagt aber, dass Aldehydausscheidung auch unter Kohlenstofflösung und Wasserstoffverschiebung stattfindet, wenn das dem Hydroxylkohlenstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom, welches einem der andern, die Verbindung bildenden Moleküle angehörte, statt zweier Wasserstoffatome, zwei Alkylradicale enthalte, während bei nur einmaliger Substitution, also noch Vorhandensein eines Wasserstoffatoms wie in der Monalkylbetaoxybuttersäure eine Anhydrisirung vor sich geht. Will man von dieser Formulirung auf das Verhalten des aldolartigen, zähflüssigen Polymerisationsproduktes des Isobutylaldehyds Anwendung machen, so kann die Anlagerung nach folgenden zwei Schemen geschehen, wobei der Einfachheit wegen zunächst nur zwei Moleküle als sich vereinigend gedacht werden:



Dem Einwand, dass auch in Formel II. das eine der dem Hydroxylkohlenstoffatom benachbarten Kohlenstoffatome zwei Alkyle enthalte und deshalb eine Aldehydabspaltung zu erwarten wäre, ist entgegen zu halten, dass auch hier die intramolekulare Reaction nur zwischen ursprünglich getrennten Molekülen, oder aber nach der Seite hin, wo noch ein zweites sauerstoffhaltiges Kohlenstoffatom ist, vor sich zu gehen scheint, sonst wäre ja auch in der ersten Formel eine Anhydrisirung möglich. Bekanntlich entsteht auch nur aus β -Oxybuttersäure durch trockne Destillation die feste Crotonsäure,



nicht aus α -Oxybuttersäure und die Darstellung aus α -Brombuttersäure mittelst alkoholischem Kali ist kein einfacher Substitutions- und Anhydrirungsvorgang (Hell, diese Berichte VII, 560).

Ein anderes Verhalten bei der Destillation des zähflüssigen $n(\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O})$ als wie es weiter oben beschrieben worden ist, wenn darin auch ein Gemisch zweier obigen Formeln entsprechenden Verbindungen vorliegen sollte, d. h. eine beim Destilliren sich in Isobutylaldehyd spaltende und eine Wasser und hohe molekulare, zu Säuren oxydirbare Verbindungen gebende, ist deshalb nicht zu erwarten, weil mit den Dämpfen der Spaltungsprodukte, wie nachgewiesen, unzersetzte Verbindung mit übergeht. Geeignete Oxydationsmethoden und Dampfdichtebestimmungen werden möglicherweise über die ausgesprochenen Vermuthungen entscheiden. Dass aus Acetaldehyd nur ein Aldol entstehen kann, geht aus der Constitution des erstern ohne weiteres hervor. Beim Paraisobutylaldehyd ist hinsichtlich vorausgesetzter Sauerstoffverkettung die schwere Spaltbarkeit desselben hervorzuheben.

Stuttgart, den 16. August 1879.