

lösen; denn bei ihm sind offenbar die zur Komplexbildung erforderlichen koordinativen Valenzen weitgehend unter den Ammoniak-Molekülen selbst festgelegt. Vielleicht bildet Ammoniak schon in den konzentrierten wässrigen Lösungen zum Teil solche Doppelmoleküle. In diesem Falle wäre das Auftreten des Minimums in Fig. I leicht verständlich. Mit steigender NH_3 -Konzentration nimmt zunächst auch die Zahl der koordinativen Valenzen zu. Daher kommt hier auf 1 Cu-Atom in der Lösung eine abnehmende Anzahl von NH_3 -Molekülen. Von einer bestimmten Konzentration ab überwiegt jedoch die Bildung von Doppelmolekülen die Zunahme der freien koordinativen Valenzen. Jetzt muß die Anzahl von NH_3 -Molekülen je Cu-Atom in der Lösung steigen. Im übrigen ist physikalisch zu fordern, daß in konzentrierteren Lösungen engere Beziehungen unter den gelösten Teilchen sich ausbilden.

Der eine von uns (Hellriegel) verdankt der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit. Sein besonderer Dank dafür sei noch einmal an dieser Stelle ausgesprochen.

7. S. Danilow und E. Venus-Danilowa: Isomerisation der Oxy-aldehyde, V. Mitteil.¹⁾: Oxydativ-reduktive Umwandlungen des α -Oxy-isobutyraldehyds.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Staats-Universität zu Leningrad.]
(Eingegangen am 9. November 1933.)

Die Fähigkeit der Aldehydgruppe, sich zur Carboxylgruppe oxydieren und zur Alkoholgruppe reduzieren zu lassen, zeigt sich auch bei der Cannizzaroschen Reaktion, bei der sich aus 2 Aldehyd-Molekülen die entsprechenden Säuren und Alkohole bilden, ebenso bei der Ester-Kondensation nach Claisen-Tischtschenko. Bei der letzteren erfolgt eine Verschiebung der Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome der Aldehydgruppe, während an den oxydativ-reduktiven Cannizzaro-Reaktionen 1 Mol. Wasser teilnimmt. Auch die Aldol-Kondensation der Aldehyde, die von einer Vergrößerung des Molekulargewichtes begleitet ist, stellt die teilweise Reduktion einer Aldehyd-Molekel durch den Wasserstoff an der benachbarten Carbonylgruppe dar.

Bei den α -Oxy-aldehyden, die gleichzeitig eine Alkohol- und eine Aldehyd-Gruppe enthalten, muß, wie von S. Danilow²⁾ schon früher gezeigt wurde, eine Umlagerung der Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome der Aldehyd- und Alkohol-Gruppe innerhalb des Moleküls stattfinden: der α -Oxy-aldehyd verwandelt sich in eine Säure, die mit ihm isomer ist:



Beispiele solcher Umwandlungen sind die Entstehung von Saccharinsäuren bei der Einwirkung von Alkalien auf Kohlenhydrate, ferner die unlängst von H. Ohle und Neuscheller³⁾ beschriebene Bildung eines Tri-

¹⁾ IV. Mitteil.: B. 63, 2765 [1930].

²⁾ S. Danilow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 59, 1108 [1927].

³⁾ B. 62, 1651 [1929].

kaliumsalzes des Schwefelsäure-halbesters einer Hydrat-Form der Mono-aceton-[dioxy-acetonyl]-malonsäure beim Erhitzen von β -diaceton-fructose-schwefelsaurem Kalium mit Kaliumpermanganat im alkalischen Medium. Die Entstehung verschiedener Säuren aus Kohlenhydraten bei der Gärung, z. B. der Buttersäure, steht wahrscheinlich ebenfalls im Zusammenhang mit den oxydativ-reduktiven Säure-Umwandlungen intermediärer Oxy-carbonyl-Verbindungen.

In der vorliegenden Mitteilung wird die Umwandlung des α -Oxy-isobutyraldehyds in Isobuttersäure — der erste Fall einer Isomerisation von Oxy-aldehyden zu Säuren — beschrieben. Die Reaktion verläuft mit günstigen Ausbeuten in alkalischer Lösung bei Anwesenheit von Hydroxyden schwerer Metalle, die als Katalysator wirken:



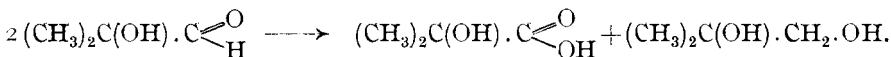
Bei Abwesenheit von solchen Hydroxyden in alkalischer Lösung (3-proz. Natronlauge bei 20° in 180 Stdn., 3–4.4-proz. Kalilauge bei langem Stehen bei Zimmer-Temperatur oder 3-stdg. Erhitzen auf 100°) entsteht aus dem (mono- oder polymeren) α -Oxy-isobutyraldehyd nur ein Gemisch von α -Oxy-isobuttersäure und α , β -Isobutylenglykol mit bzw. ohne

Tabelle I.

Versuch-Nr.	Oxy-aldehyd	Reagenzien	Bedingungen	Unverändertes Oxy-aldehyd %	Oxy-keton %	Ausbeute an Glykol %	Ausbeute an Oxy-isobuttersäure %	Ausbeute an Isobuttersäure %
1	kryst., polymer	0.8-proz. H_2SO_4 , 4 ccm auf 1 g Sbst.	132–135°, 6 Stdn.	8	80	—	—	—
2	„	0.8-proz. H_2SO_4 , 2.8 ccm auf 1 g Sbst.	136–139°, 8 Stdn.	—	80	—	—	—
3	„	3-proz. NaOH, 40 ccm auf 1 g Sbst.	Zimmer-Temp., 180 Stdn.	14.8	—	43.9	43	—
4	flüssig, monomer	4.4-proz. KOH, 45 ccm auf 1 g Sbst.	Zimmer-Temp., Wasserstoff-Atmosphäre, 96 Stdn.	20	—	41	49.1	—
5	kryst., polymer	3-proz. KOH, 45 ccm auf 1 g Sbst.	100°, 3 Stdn.	—	—	45	51	—
6	„	20 ccm 3.2-proz. KOH und 2.5 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ auf 1 g Sbst.	100°, 15 Stdn.	14.5	5	—	8.5	45
7	flüssig, monomer	30 ccm 4.3-proz. KOH und 0.4 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ auf 1 g Sbst.	100°, 2 Stdn.	23.8	11	—	7	41
8	kryst., polymer	30 ccm 4.8-proz. KOH und 0.4 g $\text{Pb}(\text{OH})_2$ auf 1 g Sbst.	100°, 2 Stdn.	18.8	21.2	—	—	40

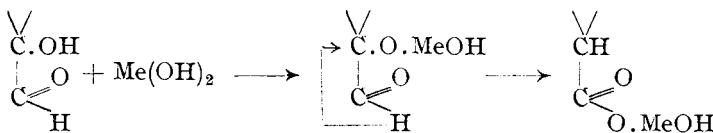
Beimischung (beim Erhitzen) von Ausgangsmaterial (s. Tabelle I, Versuche 3, 4 und 5). In Alkali-Lösungen reagiert der α -Oxy-isobutyraldehyd mithin fast

ausschließlich nach Cannizzaro, wie dies im übrigen schon vor längerer Zeit von Franke⁴⁾ gezeigt worden ist:



Ganz anders verhält sich der Aldehyd jedoch beim Erhitzen in alkalischen Lösungen bei Gegenwart von Kupfer- oder Bleihydroxyd auf 100° (Tabelle I, Versuche 6, 7 und 8). Bei diesen Versuchen wurde neben unverändertem α -Oxy-aldehyd und dem Isomerisations-Produkt — Methyl-acetyl-carbinol — auch Iso-buttersäure isoliert (40—45 % d. Th.). Als Kupfer- statt der Bleisalze verwendet würden, entstand etwas Oxy-isobuttersäure (7—8 %), was durch die leichtere Desoxydation von Kupferoxyd im Vergleich zum Bleioxyd erklärt werden kann. Die Oxy-säure trat jedoch stets nur in sehr geringen Mengen auf, obgleich sich bei Anwesenheit von Kupfersalzen eine Art von Fehlingscher Lösung bilden könnte, falls der α -Oxy-aldehyd die Rolle des Seignette-Salzes übernommen hätte. Wie bekannt, wirkt Kupferoxyd in Alkalilauge als mildes oxydatives Agens; in unserem Beispiel übertrifft jedoch die Geschwindigkeit der Isomerisation des α -Oxy-isobutyraldehyds zu Iso-buttersäure seine Oxydation zur Oxy-säure bedeutend. Bei Anwesenheit von Bleioxyd verläuft die Umwandlung in Iso-buttersäure leicht, und es entsteht überhaupt keine Oxy-säure. Das Metalloxyd überträgt den Sauerstoff aus einer Alkohol-Hydroxylgruppe auf eine Aldehydgruppe, bleibt aber selbst, wie es einem Katalysator zukommt, unverändert und wird nicht reduziert (etwa zu Blei-oxydul).

Metallhydroxyde bilden mit Oxy-aldehyden Komplexe oder vielleicht alkoholat-artige Verbindungen, welche sich dann weiter, unter Wanderung des Wasserstoffs der Aldehydgruppe zu dem benachbarten Kohlenstoffatom, umwandeln — eine Analogie mit der Reaktion von Claisen-Tischtschenko, wobei der Rest des Metallhydroxydes dieselbe Rolle spielt, wie der Rest des zweiten Aldehyd-Moleküls bei der ester-artigen Kondensation der Monocarbonylverbindungen:



Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe am Metall kann in ätzalkalischen Lösungen durch Kalium oder Natrium ersetzt werden, besonders im Falle des Bleihydroxyds, welches leicht Plumbite bildet; ferner kann auch das Bleisalz einer organischen Säure entstehen.

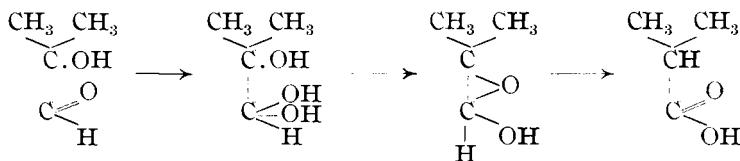
Falls man aber aus dem Schema das Metallhydroxyd ausschließt, kann man die Umwandlung des α -Oxy-aldehyds in Iso-buttersäure durch die Bildung von Alkohol-oxyden erklären, wie Danilow⁵⁾ in der Arbeit über die Umwandlung des Diphenyl-glykolaldehyds in Benzoin vorschlug. Solche Schemata hat schon vor längerer Zeit A. Faworsky⁶⁾ für die Umwandlungen von Halogen-ketonen, Oxy-ketonen usw. benutzt, ferner Lobry

⁴⁾ Mouatsh. Chem. **21**, 1127, 205 [1900].

⁵⁾ S. Danilow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **59**, 1108 [1927].

⁶⁾ A. Faworsky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **27**, 8 [1895], **60**, 369 [1928].

de Bruyn⁷⁾ zur Erklärung der Bildung von Saccharinsäuren aus Monosen:



Bei der Oxydation des Diphenyl-glykolaldehyds in Alkali mittels Kupfersulfats wurden Benzilsäure und bedeutende Mengen von Benzil nachgewiesen⁸⁾, und in unseren früheren Beiträgen ist die Umwandlung von α -Brom-cyclohexyl-acetaldehyd beim Erhitzen mit Silberoxyd in Di-cyclohexyl-essigsäure festgestellt worden⁹⁾. Analog lieferte α -Brom-benzyl-acetaldehyd mit Bariumcarbonat, neben dem entsprechenden Oxy-aldehyd, gegen 4 % Hydro-zimtsäure¹⁰⁾. Die Ausbeute an letzterer Säure steigt auf 31 %, falls man den Brom-aldehyd auf dem Wasserbade mit Silberoxyd erhitzt, oder auf 22.6 % bei Behandlung mit Bleioxyd; im letzteren Falle entstehen gleichzeitig Kondensationsprodukte des Brom-aldehyds, und es gelang nicht, den entsprechenden Oxy-aldehyd zu isolieren.

Eine analoge Umwandlung von α -Brom-önanthaldehyd in Önanthsäure wurde von Kirrman¹¹⁾ beobachtet. In seiner ersten Arbeit nahm Kirrman jedoch irrtümlicherweise an, daß der α -Brom-önanthaldehyd mit Önanthsäure-bromid ein Gleichgewicht bildet. Die richtige Erklärung dieser Reaktion ist dann für Monohalogen-aldehyde von S. Danilow in seiner Mitteilung über die Isomerisation des Diphenyl-glykols gegeben worden¹²⁾. Nach den Angaben von Memone¹³⁾ entsteht bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Chloral Dichlor-essigäsäure. Wie oben gezeigt wurde, steigen die Ausbeuten an Säure bedeutend bei Anwesenheit von Oxyden schwerer Metalle, welche auch die Umwandlung von Oxy-isobutyraldehyd in Oxy-isobuttersäure fördern.

⁷⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **14**, 203 [1895], **15**, 92 [1896].

⁸⁾ Unlängst erschienen einige Beiträge über den Diphenyl-glykolaldehyd, der im Jahre 1927 von S. Danilow synthetisiert wurde. Zerner und Goldhammer (Monatsh. Chem. **53/54**, 485 [1929]), stellten den Aldehyd (Schmp. 154—155°) durch Reduktion von Benzilsäure-chlorid dar; das entsprechende Oxim hat den Schmp. 127°, das Semicarbazon schmilzt bei 144°, das Phenyl-hydrazon bei 132°. Nach den Angaben von S. Danilow (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **59**, 1108 [1927], B. **60**, 2393 [1927]) schmilzt der Oxy-aldehyd nach dem Umkrystallisieren aus Benzol unscharf bei 162°; Präparate, die nicht so sorgfältig umkrystallisiert wurden, zeigten den Schmp. 152—153°; Schmp. des Oxims 124°, des Semicarbazons 240° (unt. Zers.). Die Struktur des Aldehyds wurde von Danilow durch Reduktion bis zum Diphenyl-äthylenglykol und durch Oxydation zur Diphenyl-glykolsäure (Benzilsäure) bestätigt. Nach Tiffeneau schmilzt das Oxim des Oxy-aldehyds bei 121°.

⁹⁾ S. Danilow u. E. Venus-Danilowa, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 1667 [1929]; B. **62**, 2653 [1929].

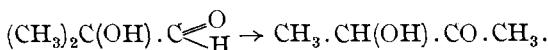
¹⁰⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **62**, 1703 [1930].

¹¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 1463 [1927].

¹²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **59**, 1108 [1927].

¹³⁾ Ztschr. Chem. **1866**, 96.

Die oxydativ-reduktive Umwandlung des Oxy-isobutyraldehyds kann, wie schon erwähnt, auch zu Methyl-acetyl-carbinol führen:



Die besten, fast theoretischen Ausbeuten an Oxy-keton entstehen beim 6–8-stdg. Erhitzen mit sehr verdünnter Säure auf 135°. Auch in alkalischer Lösung bildet sich das Oxy-keton (s. Tabelle I, Versuche 6, 7 und 8), aber mit geringer Ausbeute und nur bei Anwesenheit von Oxyden schwerer Metalle. Ein Diketon (Diacetyl), das man unter diesen Bedingungen erwarten könnte, wurde nicht erhalten, während Diphenyl- und Di-cyclohexyl-oxy-aldehyd unter analogen Bedingungen (Alkalilauge, Kupferoxyd, Erhitzen) sich zuerst zu Oxy-ketonen isomerisieren und dann teilweise in Diketone übergehen. Daraus folgt, daß Oxy-ketone mit Alkyl-Radikalen bedeutend schwerer zu Diketonen oxydiert werden, als Oxy-ketone, die Phenyl- und Cyclohexyl-Reste enthalten, welche bedeutende Beweglichkeit verleihen.

Der α -Oxy-isobutyraldehyd wurde aus dem polymeren α -Brom-isobutyraldehyd hergestellt, der unmittelbar durch Einwirkung von Brom auf die polymere Form des Isobutyraldehyds synthetisiert worden war. Der Brom-aldehyd wurde von Franke, der Oxy-aldehyd von Gorbow und Kessler¹⁴⁾ und teilweise auch von Franke¹⁵⁾ beschrieben. Gorbow und Kessler isolierten den α -Oxy-isobutyraldehyd aus einem Gemisch von Produkten, die bei der Einwirkung von Jodoform oder Jod auf Isobutyl-alkohol und Natrium erhalten worden waren. In letzterer Zeit wurde das Bromieren des Isobutyraldehyds von Dworzak und Prodinger¹⁶⁾ untersucht. Kirrmann¹⁷⁾ erhielt diesen Brom-aldehyd durch Bromieren von Methylacetal mit Phosphordibromtrichlorid.

Beschreibung der Versuche.

Bromieren des Isobutyraldehyds.

Der Aldehyd wurde mittels 1 Tropfens Schwefelsäure bei 0° in das entsprechende Polymere übergeführt, das alsdann bei –5° in frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff mit Brom behandelt wurde (100 g Aldehyd, 220 g Brom, 200 g Schwefelkohlenstoff). Nach 24 Stdn. wurde der Überschuß an Brom mit Natriumsulfit entfernt und das Produkt mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Es ist besser, den Bromwasserstoff und den Überschuß an Brom und Schwefelkohlenstoff im Vakuum zu verjagen. So wurden 155 g krystallinisches Bromid (75 % d. Th.), manchmal noch mehr, erhalten. Wenn der Brom-aldehyd nicht sorgfältig gereinigt wird, zersetzt er sich beim Aufbewahren, auch in alkoholischer Lösung, unter Bildung ungesättigter Aldehyde mit stechendem Geruch¹⁸⁾. Das Rohprodukt schmilzt gegen 90° und enthält wahrscheinlich ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomeren. Das Umkrystallisieren aus absol. Alkohol muß in kleinen Portionen durchgeführt werden, sonst zerstetzt sich der Brom-aldehyd leicht. Das reine Polymere

¹⁴⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **19**, 441, 445 [1887]. ¹⁵⁾ Franke, l. c.

¹⁶⁾ R. Dworzak u. W. Prodinger, Monatsh. Chem. **53/54**, 588 [1929]; Chem. Abstr. **1930**, 337. ¹⁷⁾ A. Kirrmann, Ann. Chim. Phys. [10] **11**, 223 [1928].

¹⁸⁾ Ebenso wie die Brom-acetale, vergl. Dworzak u. Prodinger, l. c.

schmilzt bei $130-131^{\circ}$; es ist sehr stabil und mit Wasserdampf teilweise flüchtig.

Beim 1-stdg. Erhitzen des Brom-aldehyds in kleinen Portionen (nach Franke) auf 160° bildet sich eine an der Luft rauchende Flüssigkeit mit stechendem, Tränen hervorrufendem Geruch, dem spez. Gew. 1.55 und dem Sdp.₇₅₅ 133° , die sich sehr rasch wieder polymerisiert. Beim Erhitzen mit Wasser in Gegenwart von Carbonaten liefert diese Flüssigkeit leicht die monomere Form des Oxy-isobutyraldehyds, die sich ebenfalls polymerisiert. Die Depolymerisation des Brom-aldehyds ist von Bromwasserstoff-Abspaltung, Verharzung und Bildung eines Gemisches von ungesättigten Polymeren begleitet; deswegen sind die Ausbeuten an dem Monomerem auch sehr niedrig.

α -Oxy-isobutyraldehyd.

Die Verseifung der polymeren Form des Brom-aldehyds beim Erhitzen mit essigsaurem oder ameisensaurem Kalium liefert schlechte Ausbeuten; bedeutend bessere Resultate ergibt frisch gefälltes Bariumcarbonat, jedoch erfordert das Erhitzen lange Zeit. So wurde aus 100 g Brom-isobutyraldehyd nach 55-stdg. Erhitzen auf $100-120^{\circ}$ noch 1 g unverseifstes Bromid zurückgehalten. Das Polymere des Brom-aldehyds sublimiert leicht. 140 g Brom-aldehyd ergaben nach 19-stdg. Erhitzen im Ölbad auf $120-130^{\circ}$ 10 g unverändertes Bromid, obgleich ein großer Überschuß an Bariumcarbonat und die 5-fache Menge Wasser angewendet wurden. Der Oxy-aldehyd ist in Wasser sehr leicht löslich und kann nur durch mehrfaches Extrahieren erhalten werden. Der rohe Oxy-aldehyd, der beim Entfernen des Äthers hinterbleibt, ist wasser-haltig und stellt ein Gemisch verschiedener Polymerer dar. Um ein reines Produkt zu erhalten, muß sorgfältig destilliert werden. Im Vakuum depolymerisiert sich der Oxy-aldehyd nur teilweise. Die Destillation unter gewöhnlichem Druck liefert ein Monomeres mit dem Sdp. $135-137^{\circ}$, doch kann der rohe Oxy-aldehyd bei dieser Temperatur teilweise Zersetzung erleiden. Der im Vakuum destillierte Oxy-isobutyraldehyd, der bereits teilweise polymerisiert ist, polymerisiert sich sehr leicht weiter. Das durch Destillation gereinigte Produkt ist geruch- und farblos. Bei langem Aufbewahren verschiedener Proben von flüssigem Oxy-aldehyd bildete sich ein und dasselbe polymere Produkt.

Nach Franke siedet das Monomere unter 360 mm bei 137° , nach Gorbow und Kessler unter 32 mm bei $50-55^{\circ}$. Die Hydrat-Form des Polymeren schmilzt nach Franke bei $64-74^{\circ}$, nach Gorbow und Kessler bei $68-76^{\circ}$ und siedet unter 36 mm bei $142-146^{\circ}$ (Gorbow und Kessler). Unsere Konstanten unterscheiden sich nur wenig von diesen Angaben.

Da das Polymere des α -Oxy-isobutyraldehyds sich teilweise schon beim Destillieren im Vakuum depolymerisiert, ist es schwer, für diese Substanz genaue Konstanten zu erhalten. Nach mehreren sorgfältigen Destillationen wurde von uns eine unter 50 mm bei $62-64^{\circ}$ siedende, farblose Flüssigkeit in ziemlich guter Ausbeute erhalten. Beim Stehen wird diese Flüssigkeit allmählich dick, und nach einigen Monaten erstarrt sie vollständig zu großen Krystallen, die bei $71-73^{\circ}$ schmelzen. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 60° bis zu konstantem Gewicht gab das Produkt gute Analysen-Zahlen.

Sein Schmp. war $73-74^{\circ}$ im offenen Röhrchen und $74-75.5^{\circ}$ im zugeschmolzenen.

0.1212 g Sbst.: 0.2417 g CO₂, 0.1004 g H₂O. — 0.1055 g Sbst.: 0.2104 g CO₂, 0.0910 g H₂O.

C₄H₈O₂. Ber. C 54.54, H 9.09.
Gef., 54.39, 54.40, 9.20, 9.58.

Frisch destillierter Oxy-isobutyraldehyd ergab, mit Silberoxyd im Wasser bei $80-90^{\circ}$ oxydiert, das Silbersalz der α -Oxy-isobuttersäure.

0.1463 g Sbst.: 0.0745 g Ag.
C₄H₇O₃Ag. Ber. Ag 51.16. Gef. Ag 50.92.

Molekulargewicht, spez. Gewicht und Brechungsindex der flüssigen Form des Oxy-aldehyds sind von der Zeit seiner Aufbewahrung abhängig. Das Molekulargewicht der polymeren krystallinischen Form entspricht einem Trimeren.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50): 0.2349 g Sbst. in 20.70 g Benzol: $\Delta = 0.160^{\circ}$. — 0.2831 g Sbst. in 21.08 g Benzol: $\Delta = 0.282^{\circ}$. — 0.5911 g Sbst. in 21.08 g Benzol: $\Delta = 0.497^{\circ}$.

[C₄H₈O₂]₃. Ber. Mol.-Gew. 264. Gef. Mol.-Gew. 274, 239, 282.

Die physikalischen Konstanten des flüssigen Oxy-aldehyds sind in der Tabelle 2 angegeben, aus welcher auch die rasche Polymerisation des flüssigen Produktes zu ersehen ist.

Tabelle 2.

Fraktion Sdp. ₅₀ 62—64°:	Spez. Gew.	Brech.-Index	Mol.-Gew.
1. Sofort nach der Destillation.....	—	—	95.1
2. Nach 4 Stdn.	—	—	100.5
3. Nach 48 Stdn.	$d_0^0 = 1.1014$ $d_{20}^{20} = 1.0830$	$n_D^{20} = 1.44181$ $n_a = 1.43070$	226 (Mittel aus 3 Versuchen).

Der Oxy-aldehyd wurde ferner durch sein Semicarbazon charakterisiert. Das Oxim stellt nach Franke eine unter 19 mm bei 110° siedende, ölige Flüssigkeit dar.

Das Semicarbazon entsteht nur aus frisch destilliertem, noch nicht polymerisiertem Oxy-aldehyd. Die Abscheidung des reinen Semicarbazons bietet einige Schwierigkeiten, weil es sich leicht in Wasser löst. Es bildet sich in wäßriger oder alkohol. Lösung (60%). Nachdem man die Lösungsmittel im Vakuum oder im Exsiccator entfernt hat, wird der Rückstand mit Benzol, Chloroform oder absol. Äther extrahiert und das so erhaltene Semicarbazon aus Benzol oder Chloroform krystallisiert; Schmp. 164—165°.

0.1066 g Sbst.: 26.0 ccm N (8°, 760 mm).

C₅H₁₁O₂N₃. Ber. N 28.97. Gef. N 29.20.

p-Nitrophenyl-hydrazon: Nach den Angaben von Dworzak und Prodinger¹⁹⁾ liefert der α -Oxy-isobutyraldehyd in 50-proz. Essigsäure mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin ein orangefarbenes *p*-Nitrophenyl-hydrazon, das nach dem Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol bei $153-159^{\circ}$ unt. Zers. schmilzt. In einer Arbeit von Dworzak und Pierri²⁰⁾ ist die Analyse, nicht aber der Schmp., angeführt. Nach unseren Versuchen hat das Hydrazon von Dworzak einen zu hohen Schmp.; das *p*-Nitrophenyl-hydrazon selbst schmilzt bei 157° unt. Zers., und es ist sehr schwer, das Hydrazon vom Hydrazin zu befreien.

¹⁹⁾ Monatsh. Chem. 53/54, 588 [1929].

²⁰⁾ Monatsh. Chem. 52, 146 [1929].

Methyl-acetyl-carbinol.

Dieser Keto-alkohol entsteht mit guter Ausbeute aus dem Oxy-isobutyraldehyd in schwach saurer Lösung beim Erhitzen, auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, ferner beim Erhitzen in alkalischer Lösung. Den Angaben²¹⁾ nach stellt der Keto-alkohol eine farblose Flüssigkeit mit dem Sdp. gegen 148° (144–145°, 141–142°) dar, die in Wasser leicht löslich ist und ein festes Dimeres mit dem Schmp. 95.5° bildet. Da sich das Oxy-keton leicht polymerisiert, ist es schwer, es durch physikalische Konstanten zu charakterisieren. Bei unseren Versuchen wurde das Oxy-keton durch die Analysen seines Semicarbazons (Schmp. 184–185°), das sich vom Semicarbazon des Oxy-aldehyds (Schmp. 164–165°) durch geringere Löslichkeit in Wasser unterscheidet, und durch das Osazon vom Schmp. 166–167° (Oxy-isobutyraldehyd liefert kein Osazon) identifiziert.

Isomerisations-Versuche mit α -Oxy-isobutyraldehyd²²⁾.

Eine fast vollständige Umwandlung des Oxy-aldehyds in Methyl-acetyl-carbinol vollzieht sich in saurer Lösung, wobei keine sauren Isomerisations-Produkte entstehen. In alkalischer Lösung verläuft die Isomerisation nur teilweise unter Bildung von Oxy-keton; als Hauptprodukt entsteht Isobuttersäure, oder Oxy-isobuttersäure, unter Beimischung von Isobutylenglykol, falls auch die Umwandlung nach Cannizzaro stattfindet. Das Isobutylenglykol wurde zu Isobutyraldehyd dehydratisiert, den wir als Semicarbazone nachwiesen. Die Isobuttersäure wurde durch die Analysen der Salze charakterisiert. Daß die erhaltene Säure gesättigten Charakter besaß, aber nicht Metacrylsäure war, zeigten die Reaktionen mit Brom und Permanganat. Die Oxy-isobuttersäure läßt sich leicht an ihren Eigenschaften, besonders dem Schmp., und auch an ihren Salzen erkennen. Der Oxy-isobutyraldehyd und das Methyl-acetyl-carbinol liefern entsprechende Stickstoffderivate, die für sie charakteristisch sind.

I) Isomerisation in saurer Lösung.

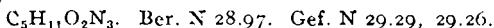
Versuch I: 2.5 g kryst. Oxy-aldehyd (Schmp. 73–74.5°) wurden mit 10 ccm 0.8-proz. Schwefelsäure im Rohr 6 Stdn. auf 132–135° erhitzt. Beim Öffnen wurde kein Druck und kein Geruch nach Schwefeldioxyd konstatiert. Die gelbe, schwach harzig getrübte Flüssigkeit wurde filtriert, die Schwefelsäure mit Bariumcarbonat neutralisiert, der Niederschlag von BaSO₄ abfiltriert und die Lösung sorgfältig mit Äther extrahiert. Diese Extraktion lieferte nur 2–3 Tropfen eines angenehm riechenden, gelben Öls. Da das Methyl-acetyl-carbinol²³⁾ sehr leicht in Wasser löslich ist und mit Äther kaum extrahiert werden kann, wurde die zuvor mit Äther behandelte wäßrige Lösung (12 ccm) bei gewöhnlichem Druck mit Hilfe eines Dephlegmators destilliert. Die Hauptmenge siedete bei 104° und lieferte nach 24 Stdn. ein Semicarbazone, das nach dem Uinkristallisieren aus 40-proz. Alkohol bei 185²⁴⁾ schmolz und eine Depression mit dem Oxy-isobutyraldehyd-Semicarbazone zeigte. Aus der Mutterlauge wurde nach Entfernung des Oxy-keton-Derivates noch ein Semicarbazone erhalten,

²¹⁾ v. Pechmann, B. 23, 2426 (1890).

²²⁾ s. a. Tabelle 1. ²³⁾ Beilstein, I, 827. ²⁴⁾ Beilstein, III, 114.

das bei $164-165^{\circ}$ schmolz und dem Derivat des Oxy-isobutyraldehyds entsprach.

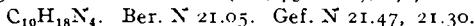
0.0802, 0.0901 g Semicarbazon vom Schmp. 185° : 19.4 ccm N (7° , 761.6 mm), 21.9 ccm N (7.5° , 759.5 mm).



Es wurden 3.4 g Oxy-keton-Semicarbazon erhalten, die 2.05 g Oxy-keton entsprachen. Das Semicarbazon des Oxy-aldehyds (0.34 g) entsprach 0.2 g Oxy-isobutyraldehyd. Es hatten sich also 80 % des Oxy-isobutyraldehyds zu Methyl-acetyl-carbinol isomerisiert, und gegen 8 % waren unverändert geblieben.

Versuch 2: 2.5 g kryst. Oxy-aldehyd (Schmp. $73-74.5^{\circ}$) wurden mit 7 ccm 0.8-proz. Schwefelsäure 8 Stdn. auf $136-139^{\circ}$ erhitzt. Nach Entfernung der Schwefelsäure wurden 5 ccm der neutralen Lösung mit 5 ccm Eisessig verdünnt und unter leichtem Erwärmen mit 1.5 g Phenyl-hydrazin behandelt. Nach 24 Stdn. war das Osazon als dicke, gelbe Masse (3.1 g) entstanden. Nach dem Umkristallisieren aus heißem 96-proz. Alkohol oder aus 80-proz. Essigsäure schmolz das Produkt bei 167° ²⁵⁾.

0.1005, 0.0992 g Osazon: 18.2 ccm N (10° , 756 mm), 17.7 ccm N (8° , 758 mm).



Die übrigen 5 g der wässrigen Lösung des neutralen Produktes wurden mittels Semicarbazids in ein Semicarbazon übergeführt. Es wurden 1.66 g umkristallisiertes Semicarbazon des Methyl-acetyl-carbinols (Schmp. 185°) erhalten. In den Mutterlaugen war kein Oxy-isobutyraldehyd-Semicarbazon vorhanden. Es wurden demnach gegen 2 g Methyl-acetyl-carbinol erhalten, die 80 % der theoret. Ausbeute entsprechen. Oxy-isobutyraldehyd ließ sich nicht nachweisen.

II. Isomerisation in alkalischer Lösung.

Versuch 3: 2.5 g kryst. Oxy-aldehyd (Schmp. $73-74.5^{\circ}$), 3 g Natriumhydroxyd (für 1 g-Mol. NaOH ber. 1.13 g) und 100 ccm Wasser (im ganzen also 3-proz. oder 0.75-n. NaOH-Lösung) wurden im verschlossenen Gefäß bei Ziminer-Temperatur 180 Stdn. stehen gelassen. Die klare, gelbliche Lösung wurde mit Kohlendioxyd neutralisiert; dann wurden die neutralen Produkte, nach Zugabe von verd. Schwefelsäure auch die Säuren, mit Äther extrahiert.

Die neutralen Produkte stellten ein dickes, gelbes Öl dar, das mit Fehlingscher Lösung reagierte. Nach dem Verdünnen mit 15 ccm Wasser wurden die flüchtigen Produkte durch Dampf-Destillation bis zum Verschwinden der Reaktion mit Fehlingscher Lösung abgetrieben. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert und dessen Abdampf-Rückstand mit Semicarbazid umgesetzt. Da sich auch bei langem Stehen kein Semicarbazon abschied, wurde die Lösung im Vakuum eingedunstet und der Rückstand mit Benzol behandelt. So wurden 0.6 g eines Oxy-isobutyraldehyd-Semicarbazons vom Schmp. 164° erhalten, die 0.37 g Oxy-aldehyd entsprachen (14.8 % d. Th.).

Der neutrale Rückstand nach Entfernen des Oxy-aldehyds wurde mit 10 ccm 25-proz. Schwefelsäure zerlegt und das entstandene flüchtige Produkt mit Wasserdampf abgetrieben. Die ölichen Tropfen wurden mit Äther auf-

²⁵⁾ v. Pechmann, B. **21**, 1413 [1888]; Scheiber, Wolf, A. **357**, 40.

genommen und in ein Semicarbazon übergeführt, das nach dem Umkristallieren aus 70-proz. Alkohol bei 125° schmolz und dem Semicarbazon des Isobutyraldehyds entsprach²⁶⁾. Es wurden 0.79 g reiner Substanz erhalten, die 0.44 g Isobutyraldehyd oder 0.55 g *asymm.* Dimethyl-äthylenglykol (43.9% d. Th.) entsprachen.

0.0909 g Sbst.: 24.7 ccm N (8°, 762 mm). — 0.0883 g Sbst.: 24.0 ccm N (9°, 762 mm).
 $C_5H_{11}ON_3$. Ber. N 32.56. Gef. N 32.62, 32.56.

Die sauren Isomerisations-Produkte, die bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf 2.5 g Oxy-isobutyraldehyd entstanden, wogen annähernd 1 g. Die erhaltene Säure (Schmp. 78°), die mit Wasserdampf nicht flüchtig war, kristallisierte aus Äther in langen Nadeln und wurde als α -Oxy-isobuttersäure²⁷⁾ identifiziert (0.63 g = 43% d. Th.). Ein Teil der Säure wurde in das entsprechende Silbersalz übergeführt.

0.1002 g Ag-Salz: 0.0514 g Ag. — 0.1515 g Ag-Salz: 0.0777 g Ag.
 $C_4H_7O_3Ag$. Ber. Ag 51.18. Gef. Ag 51.29, 51.28.

Bei Zimmer-Temperatur tritt also bei Einwirkung von 3-proz. Natronlauge auf den Oxy-isobutyraldehyd die Reaktion von Cannizzaro ein unter Bildung von Oxy-isobuttersäure (43% d. Th.) und *asymm.* Dimethyl-äthylenglykol (43.8% d. Th.), das durch sein Dehydratisations-Produkt, den Isobutyraldehyd, charakterisiert wurde. Außerdem wurden bei diesem Versuch gegen 15% unveränderter Oxy-isobutyraldehyd zurückgehalten.

Versuch 4: Der vorige Versuch wurde unter denselben Bedingungen wiederholt, nur wurde der Oxy-aldehyd als frisch destilliertes flüssiges Monomeres verwendet (Sdp.₂₀ 43—45°). Eine Lösung von 3 g Oxy-aldehyd, 4 g Kaliumhydroxyd (Theorie 2 g; 1 g-Mol. Oxy-aldehyd : 1 g-Mol. KOH), 90 ccm Wasser (entspr. 4.4-proz. oder 0.8-n. KOH) wurden 96 Stdn. bei Zimmer-Temperatur in einer Wasserstoff-Atmosphäre stehen gelassen. Die neutralen und sauren Isomerisations-Produkte wurden wie zuvor isoliert und bestimmt.

Es wurden erhalten: 0.6 g = 20% unveränderter Oxy-isobutyraldehyd, der durch das Semicarbazon charakterisiert wurde; 0.9 g Isobutyraldehyd-Semicarbazone, entspr. 0.63 g = 41% *asymm.* Dimethyl-äthylenglykol, und 0.86 g = 49.1% Oxy-isobuttersäure. In diesem Falle trat mithin nur die Reaktion von Cannizzaro, aber keine Isomerisation ein.

Versuch 5: 2 g kryst. Polymeres, 2.6 g Kali (Theorie 1.3 g), und 90 ccm Wasser wurden (3-proz. oder 0.75-n. Lösung) 3 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Die stark dunkle Lösung, wie gewöhnlich aufgearbeitet, ergab nur *asymm.* Dimethyl-äthylenglykol (51% d. Th.) das als Isobutyraldehyd charakterisiert wurde, und Oxy-isobuttersäure (45%).

Versuch 6: Hier wurde die Wirkung von Alkalilauge in Gegenwart von Kupferhydroxyd untersucht; verwendet wurden 2 g kryst. Oxy-aldehyd, 13 g Kupfersulfat (statt 12 g, für die Oxydation bis zur Oxy-säure ber.), 6.3 g Kaliumhydroxyd (5 g für 13 g Kupfersulfat und 1.3 g ber. für 1 Mol. Oxy-aldehyd: 1 Mol. KOH) und 40 ccm Wasser. Beim Zusatz der Oxy-aldehyd-Lösung zur alkalischen Lösung und zum Kupferhydroxyd wurden Erwärmung und Veränderung der blauen Farbe des Niederschlages in grün beobachtet. Das Gemisch wurde 15 Stdn. im siedenden Wasserbade

²⁶⁾ Beilstein, III, 103.

²⁷⁾ Beilstein, III, 313.

erhitzt, der Überschuß an Alkali mit Kohlendioxyd neutralisiert, der dunkle Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und die neutralen Produkte mit Äther extrahiert. Die hinterbliebene Lösung wurde angesäuert, der Niederschlag von Kupfersalzen mit verd. Schwefelsäure zersetzt und das ausgeschiedene Produkt mit Äther extrahiert. Nach dem Abtreiben des Äthers mit einem langen Dephlegmator hinterblieben gegen 0.6 g (30 % d. Th.) neutrale Produkte, welche zwei Semicarbazone lieferten: 0.16 g vom Schmp. 184°, die 0.1 g Methyl-acetyl-carbinol (5 % d. Th.) entsprechen, und 0.48 g Semicarbazone vom Schmp. 164—165°, die zu 0.3 g (15 % d. Th.) unverändertem Oxy-isobutyraldehyd gehörten.

Aus den mit Wasserdampf flüchtigen Säuren wurden 0.9 g einer nicht krystallisierenden, in Wasser ziemlich schwer löslichen Säure isoliert, die mit Brom und Permanganat nicht reagierte und nach den Analysen ihres Silber- und Calciumsalzes mit der Isobuttersäure identisch war.

0.1164 g Sbst.: 0.0652 g Ag. — 0.2173 g Sbst.: 0.1214 g Ag.

$C_4H_7O_2Ag$. Ber. Ag 55.38. Gef. Ag 56.00, 55.86.

0.1092 g Sbst. (wasser-frei, bei 120° getrocknet): 0.0285 g CaO.

$C_8H_{14}O_4Ca$. Ber. Ca 18.69. Gef. Ca 18.43.

Es wurden nur 0.2 g = 8.5 % einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure, die zu Krystallen erstarrte, gewonnen. Ihr Schmp. 78° zeigte keine Depression beim Zumischen von α -Oxy-isobuttersäure.

0.1453 g Sbst.: 0.0741 g Ag.

$C_4H_7O_3Ag$. Ber. Ag 51.18. Gef. Ag 50.99.

Die Hauptmenge des Oxy-isobutyraldehyds hatte sich also in Isobuttersäure (45 % d. Th.) verwandelt. Von Oxy-isobuttersäure, als dem Oxydations-Produkt des Oxy-aldehyds, wurden 8.5 % d. Th. festgestellt, und außerdem wurden noch 30 % neutraler Produkte erhalten, die 5 % Dimethyl-acetyl-carbinol und unveränderten Oxy-isobutyraldehyd enthielten.

Versuch 7: Die Menge des Kupferhydroxyds wurde hier im Vergleich mit dem Versuch 6 vermindert und der Oxy-aldehyd in monomerer Form verwendet. 2 g flüssiger Oxy-aldehyd, 1 g Kupfersulfat (zur Herstellung von 0.4 g Kupferoxyd) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und zu dieser Lösung 10 ccm Kalilauge zugefügt (2.9 g KOH im ganzen; 2.6 g ber. 1 g-Mol. Oxy-aldehyd: 2 g-Mol. KOH + 0.3 g KOH auf 1 g Kupfersulfat). Beim Zusammengießen der beiden Lösungen scheidet sich kein Kupferoxyd aus, und es entsteht eine klare, dunkelblaue Lösung. Nach 2.5-stdg. Erhitzen auf 100° wurden die neutralen und sauren Produkte wie gewöhnlich isoliert. Erhalten wurden 0.7 g (35 % d. Th.) neutrale Produkte; 0.25 g davon lieferten 0.13 g Semicarbazone des Methyl-acetyl-carbinols und 0.26 g Oxy-isobutyraldehyd-Semicarbazone; weitere 0.2 g bildeten 0.18 g Osazon des Methyl-acetyl-carbinols. Die erhaltenen Mengen von Semicarbazone und Osazon entsprechen 12 % Methyl-acetyl-carbinol und 23 % zurückgehaltenem Oxy-isobutyraldehyd; *asymm.* Dimethyl-äthylenglykol war in den mit Wasserdampf nicht-flüchtigen Substanzen nicht vorhanden, da mit Schwefelsäure kein Isobutyraldehyd entstand. Außerdem wurden 0.82 g (41 %) Isobuttersäure, aber nur 0.17 g (7 %) Oxy-isobuttersäure isoliert.

Analysen der Isobuttersäure-Salze: 0.2271 g Sbst.: 0.1254 g Ag.

$C_4H_7O_2Ag$. Ber. Ag 55.38. Gef. Ag 55.21.

0.2022 g Sbst.: 0.0534 g CaO.

$C_8H_{14}O_4Ca$. Ber. Ca 18.69. Gef. Ca 18.89.

Analysen der Oxy-isobuttersäure-Salze: 0.1487 g Sbst.: 0.0761 g Ag.

$C_4H_7O_3Ag$. Ber. Ag 51.18. Gef. Ag 51.16.

0.1111 g Sbst.: 0.0253 g CaO.

$C_8H_{14}O_6Ca$. Ber. Ca 16.30. Gef. Ca 16.24.

Versuch 8: Um die schwach oxydative Wirkung des Kupferoxyds zu vermeiden, wurde es durch Bleioxyd ersetzt. Es wurden 3 g kryst. Oxy-aldehyd, 2 g Bleinitrat, 5 g Kaliumhydroxyd (4.3 g ber. für 1 g-Mol. Oxy-aldehyd: 2 g-Mol. KOH + 0.7 g KOH auf 2 g $Pb(NO_3)_2$) und 90 ccm Wasser angewendet. Wird zur Lösung des Oxy-aldehyds und Bleinitratis in 50 ccm Wasser eine Lösung von Kaliumhydroxyd in 40 ccm Wasser hinzugegossen, so scheidet sich beim Erhitzen im Wasserbade alsbald ein weißer Niederschlag ab, der sich rasch schwarz färbt, wobei die Flüssigkeit dunkel wird. Nach 2.5-stdg. Erhitzen wurde die Lösung mit Kohlendioxyd neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und Äther gewaschen und die neutralen und sauren Substanzen wie gewöhnlich verarbeitet.

Die neutralen Produkte (im ganzen 1.2 g = 40 %) lieferten 42 % Methyl-acetyl-carbinol, das als Semicarbazone und Osazon isoliert wurde, und außerdem noch 30 % des Ausgangs-Oxy-aldehyds.

Die sauren Produkte enthielten 2 g (40 %) Isobuttersäure, die durch ihr Silber- und Calciumsalz charakterisiert wurde. Oxy-isobuttersäure, die als Oxydationsprodukt des Oxy-aldehyds auftreten konnte, wurde bei diesem Versuch nicht gefunden.

Analyse der Isobuttersäure-Salze: 0.3031 g Sbst.: 0.0860 g CaO.

$C_8H_{14}O_4Ca$. Ber. Ca 18.69. Gef. Ca 18.83.

0.2529 g Sbst.: 0.1400 g Ag.

$C_4H_7O_2Ag$. Ber. Ag 55.38. Gef. Ag 55.35.

Bei diesem Versuch waren mithin 40 % neutrale Produkte entstanden, die 21 % Methyl-acetyl-carbinol und 19 % Oxy-isobutyraldehyd enthielten, außerdem 40 % einer sauren Substanz, der Isobuttersäure.

8. Richard Wegler: Über die scheinbare Isomerie des $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl-äthanols.

[Aus d. Laborat. für organ. u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]
(Eingegangen am 14. November 1933.)

Nachdem in neuerster Zeit verschiedene, der Annahme der freien Drehbarkeit in Äthanen widersprechende, Isomere als nicht existierend berichtet worden sind¹⁾, war es von Interesse, einen speziellen Fall in der aliphatisch-aromatischen Reihe näher zu untersuchen, da hier, ähnlich wie bei gewissen Diphenyl-Derivaten, eine behinderte Drehbarkeit vorzuliegen schien. Es handelt sich um das $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl-äthanol (I), das nach den verschiedensten Methoden schon dargestellt worden ist, z. B. von L. Engel und E. Bergmann²⁾ aus Diphenylmethyl-natrium und Benzophenon oder von Orechoff und anderen Forschern³⁾ aus Triphenyl-äthanon und Phenyl-magnesiumbromid, und übereinstimmend den Schmp. 235° zeigte. Dazu

¹⁾ B. 55, 2995 [1922]; Journ. chem. Soc. London 1930, 1395 usw.

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 8, 133 [1930].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 25, 186; C. 1921, III 233.