

Über ein Kondensationsprodukt des Äthoxyl-acetaldehyds mit Acetaldehyd

von

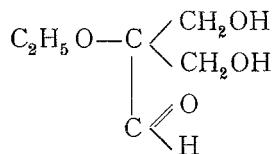
Bruno Eissler und Alexander Pollak.

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

(Vorgelegt in der Sitzung vom 12. Juli 1906.)

Im vergangenen Jahre hat A. Klüger¹ im hiesigen Laboratorium die Einwirkung eines Aldehydes, und zwar des Formaldehydes auf Äthoxylacetaldehyd bei Gegenwart eines Kondensationsmittels studiert, um dadurch diesen Aldehyd, dessen Abscheidung ihm vorher nicht gelungen war, zu charakterisieren.

Er erhielt ein Aldol, dessen Zusammensetzung



er durch die Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, Aldehydreaktionen und Darstellung des die beiden freien (OH)-Gruppen beweisenden Diacetats bestimmte und aus dessen Bildung das Vorhandensein des damals noch nicht rein abgeschiedenen Körpers $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CH}_2\text{C} \swarrow \text{H}$ hervorging.

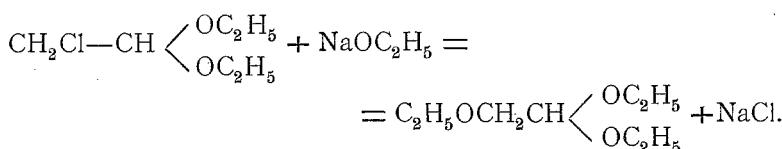
¹ Aus den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXIV, Abt. II b, Mai 1905.

Hofrat A. Lieben veranlaßte uns nun, uns mit der Herstellung eines Kondensationsproduktes des Äthoxylacetaldehydes mit Acetaldehyd und der von diesem Aldol ableitbaren Verbindungen zu beschäftigen.

Herstellung des Äthoxylacetals.

Zu diesem Zwecke war es zunächst unsere Aufgabe, uns Äthoxylacetaldehyd darzustellen; dabei arbeiteten wir nach den in der früher genannten Abhandlung von Klüger gemachten Angaben.

Unser Ausgangsprodukt bildete das von der Firma Kahlbaum & Co., Berlin, hergestellte und vorher destillierte Chloracetal, das nach der Methode Lieben's¹ mit Na-Äthylat umgesetzt wurde:



Lieben verwendete dabei das Alkoholat in Form eines Kristallbreis, den er durch Eintragen von metallischem Natrium in überschüssigen Äthylalkohol und Eindampfen der Lösung zu Breikonsistenz erhalten hatte.

Klüger dagegen empfiehlt trockenes alkoholfreies Natriumäthylat, mit der Bemerkung, daß er die Ausbeute auf diese Weise erhöht habe, da die Trennung des Acetals vom Alkohol wegfallen.

Wir fanden nun, daß die Umsetzung mit dem von Alkohol durchtränkten Natriumalkoholat eine vollständigere ist, und kehrten nach einigen Versuchen zu Lieben's Verfahren zurück.

Das Chloracetal wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumäthylat anfangs in Einschmelzröhren aus schwer schmelzbarem Glase im Bombenofen auf 150° 36 Stunden lang erhitzt.

¹ Ann. der Chemie und Pharmazie, Bd. 146, p. 196 ff.

Diese Methode hat aber den Nachteil, daß das Glas von dem im Alkohol gelösten Äthylat beim Erhitzen im Bombenofen angegriffen wird und beim Abkühlen deshalb und wegen der unregelmäßigen Abkühlung oft springt.

Hofrat Lieben hat nicht im Bombenofen, sondern im Ölbad auf die angegebene Temperatur erhitzt, infolgedessen dürfte wegen der gleichmäßigeren Erwärmung, respektive Abkühlung dieser Übelstand wegfallen sein.

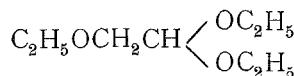
Wir modifizierten daher die Darstellungsweise derart, daß wir eine größere Einschmelzflasche aus schwer schmelzbarem Glase verwendeten, diese in einen zuschraubbaren, mit Klingerit gedichteten Stahltopf stellten und im Ölbad erhitzten, wobei wir, um den Druck im Innern der Flasche zu kompensieren, Äthylalkohol in den Stahltopf brachten.

Auf diese Weise vermieden wir den eventuellen Substanzverlust, da, wenn auch das Glasgefäß sprang, was infolge der gleichmäßigen Erwärmung im Ölbad selten eintrat, die nun im Stahltopf befindliche Substanz nicht verdampfen konnte; außerdem konnten wir größere Mengen Chloracetal als sonst verarbeiten.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt wurde auf Wasser gegossen und die gelbbraun gefärbte Ölschichte von der wässrigen NaCl - und $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lösung, die noch ausgeäthert wurde, getrennt, mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und der Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Zuerst ging Essigäther, Alkohol, um 100° herum ein Gemisch von Alkohol und den Acetalen, das noch destilliert wurde, und schließlich Chloracetal und Äthoxylacetal über.

Das Destillat von 160 bis 168° enthielt in der Hauptmenge Äthoxylacetal, war aber noch ziemlich chlorhältig; da die Siedepunkte von Chloracetal 156° und Äthoxylacetal 164° nahe aneinander liegen, war eine vollständige Trennung durch Destillation nicht möglich; wir erhitzten daher, um das Chlorprodukt zu zerstören, mit metallischem Natrium zuerst im Wasserbade, dann mit der freien Flamme. Die darauffolgende Fraktionierung ergab eine chlorfreie wasserhelle Substanz

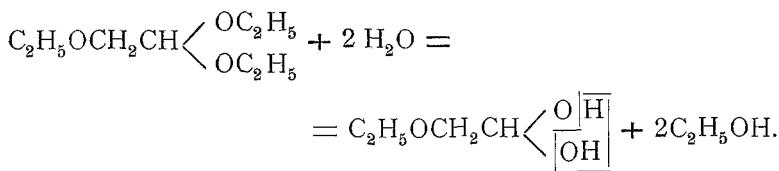
bei 164° , deren Elementaranalyse die Formel



bestätigte.

Darstellung des Äthoxylacetaldehyds.

Aus dem so gewonnenen Äthoxylacetal stellten wir durch Behandlung mit sehr verdünnter H_2SO_4 den Äthoxylacetaldehyd dar; die Reaktion verläuft dabei nach folgender Gleichung:



Klüger versetzte das Äthoxylacetal mit sehr schwach angesäuertem Wasser (2 Tropfen H_2SO_4 auf $250 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$) und erhielt so lange am Rückflußkühler, bis die Ölschichte verschwunden war. Die Reindarstellung aus dieser Lösung gelang ihm aber nicht.

Wir verfuhren in gleicher Weise, leiteten aber während des Prozesses durch die Flüssigkeit kontinuierlich einen langsamem CO_2 -Strom. Dadurch wurde außer der Oxydation noch verhindert, daß die Reaktion plötzlich und stürmisch eintrat und infolge des Stoßens der gebildete Aldehyd aus dem Kühler entwich.

Die Isolierung des Aldehydes selbst hatte Leißer und nach ihm Klüger durch Destillation der Lösung und durch Extraktion mit Äther vergeblich versucht. Wir stellten also den Versuch einer Abscheidung in der Weise an, daß wir mit einer Kältemischung von Eis und kristallisiertem Chlorcalcium (-20°) die Lösung kühlten, wobei sich das Wasser als Eis abschied, und daß wir zugleich den dabei flüssig bleibenden Aldehyd mit Äther extrahierten. Um die Abscheidung des Eises in kompakter Masse, die den Äthoxylacetaldehyd eingeschlossen halten könnte, zu verhindern, wurde fortwährend umgeschüttelt, so

daß Eis in körniger Form ausfror. Der abgegossene Ätherauszug wurde zuerst sorgfältig mit wasserfreiem Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation fraktioniert. Wir erhielten bei 72° eine wasserhelle Flüssigkeit mit dem charakteristischen Aldehydgeruch, die die Aldehydreaktionen und bei der Verbrennung mit der Formel übereinstimmende Resultate ergab. Doch war die Ausbeute gering, da noch Äthoxylacetaldehyd in der Lösung geblieben, die deutlich eine ammoniakalische Silberlösung reduzierte. Aus 30 g Äthoxylacetal erhielten wir statt theoretisch 16 g nur 3 g Aldehyd.

Elementaranalyse:

I. 0·1505 g Substanz ergaben 0·2996 g CO_2 und 0·1223 g H_2O .

II. 0·1807 g Substanz ergaben 0·3727 g CO_2 und 0·1490 g H_2O .

Das ist auf 100 Teile:

	<u>Gefunden</u>		<u>Berechnet für</u>
	I	II	<u>$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$</u>
C	54·29	54·36	54·54 ₆
H	9·11	8·93	9·09
O	—	—	36·36 ₄
			100·00

Klüger hat, um die Trennung des Aldehydes vom Wasser zu umgehen, die Umsetzung des Äthoxylacetals zu dem entsprechenden Aldehyd in Acetonlösung vorgenommen. Er löste das Acetal in der dreifachen Menge Aceton, setzte das berechnete Quantum H_2O , das in oben angegebener Weise angesäuert war, zu, erhitzte diese Lösung in Einschmelzröhren auf 90 bis 95° im Wasserbade durch zwei Tage und erhielt nach seiner Angabe bei der Destillation fast quantitativ den Äthoxylacetaldehyd.

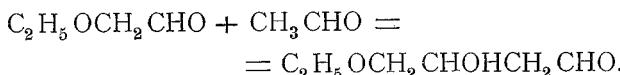
Wir arbeiteten genau nach dieser Vorschrift, es gelang uns aber nicht, den Aldehyd acetonfrei zu bekommen. Das Destillat bei 71 bis 73° wies noch den Acetongeruch auf und

gab bei der Elementaranalyse keine befriedigenden Resultate. Außerdem erhielten wir einen großen Teil des Acetals unverseift zurück.

Da die Ausbeute an reinem Aldehyd sehr gering ist, arbeiteten wir weiterhin so fort mit der wässerigen Lösung, die wir auf die früher angegebene Weise bereitet hatten, versetzten sie zur Abstumpfung der noch vorhandenen Schwefelsäure mit aufgeschlemmttem Baryumcarbonat und konzentrierten sie etwas durch Ausfrieren des Wassers; denn bei dem Versuche, die Zersetzung des Acetals mit so wenig Wasser vorzunehmen, wie sie für die Kondensation nötig ist, trat keine Umsetzung ein.

Darstellung des Aldols.

Die Kondensation des Äthoxylacetaldehyds mit Acetaldehyd verläuft, wie die späteren Ergebnisse zeigten, nach folgender Gleichung:



Zur Durchführung dieses Prozesses versetzten wir die eingegangene wässrige Lösung, die wir durch Umsetzung von 30 g Acetal erhalten hatten, mit der berechneten Menge Acetaldehyd (8 g) und verwendeten als Kondensationsmittel wasserfreie Pottasche.

Zuerst nahmen wir 1 g Pottasche, schüttelten einige Zeit und ließen das Reaktionsgemisch 48 Stunden stehen, ohne daß irgend eine Reaktion eintrat. Ebensowenig Resultat ergab ein Zusatz von 2 g und dann 5 g. Mit 10 g Pottasche erhielten wir endlich nach 12 Stunden eine Ölschichte, die nach längerem Schütteln größer wurde. Späterhin verwendeten wir 15 g Pottasche, wobei bald nach dem Eintragen die Abscheidung eines gelben, zähflüssigen Körpers begann, die nach mehreren Stunden beendet war. Längeres Stehen verursachte keine Zunahme der Ölschichte. Das Öl wurde mittels Scheidetrichters von der Pottaschelösung abgehoben und mit wenig Wasser gewaschen, die etwas gelb gefärbte Lösung noch mit Äther ausgezogen. Die

ätherische Lösung wurde mit dem Öl vereinigt und mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels verjagten wir am Wasserbade den Äther und den Alkohol, der noch von der Verseifung herrührte, und unterwarfen den Rückstand einer Vakuumdestillation, wobei, um die Oxydation zu verhindern und regelmäßiges Sieden zu bewirken, durch eine Kapillarröhre CO_2 durchgeleitet wurde.

Bei einem Drucke von 18 mm Hg erhielten wir vorerst einen geringen Vorlauf, der wohl noch Alkohol und vielleicht auch Acetaldol enthielt; jedoch war eine Fraktionierung dieses Vorlaufes der geringen Menge wegen unmöglich. Die Hauptmenge ging bei 122 bis 125° über. Es ist dies ein gelbes, sehr zähflüssiges Öl, das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und, wenn auch wenig, in Wasser, zeigt deutlich Aldehydreaktionen, gibt nämlich mit ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte schon Reduktion zu metallischem Silber und bei gelindem Erwärmen im Wasserbade einen Silberspiegel und färbt eine schweflige Säure Fuchsinlösung rot.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Resultaten:

I. 0·1523 g Substanz ergaben 0·3045 g CO_2 und 0·1280 g H_2O .

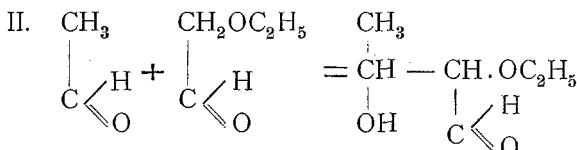
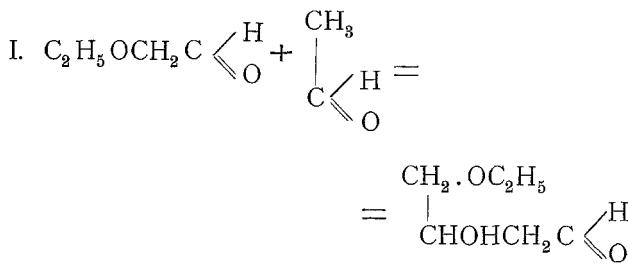
II. 0·3240 g Substanz ergaben 0·6469 g CO_2 und 0·2660 g H_2O .

In 100 Teilen :

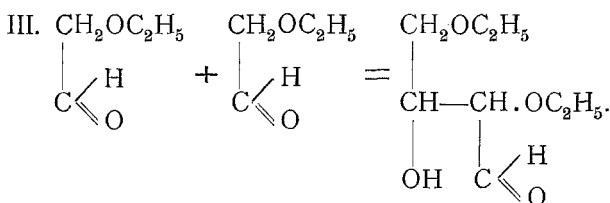
	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
C	54·53	54·45	54·54 ₅
H	9·42	9·20	9·09 ₁
O	—	—	36·36 ₄
			100·00

Aus diesen Analysen lässt sich nun die Bruttoformel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ berechnen.

Es sind aber folgende Reaktionsprodukte mit dieser Zusammensetzung möglich:



oder endlich



Die beiden ersten Aldole sind isomer und haben die empirische Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3 = (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$. Sie entstehen durch die Kondensation 1 Moleküls Äthoxylacetaldehyds mit 1 Molekül Acetaldehyd, und zwar findet bei I. die Anlagerung so statt, daß die $(-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{array})$ -Gruppe des Acetaldehyds, bei II. die des Äthoxylacetaldehyds erhalten bleibt. Ferner haben wir in dem einen Falle das Äthoxyl in γ -im anderen in α -Stellung zur Aldehydkette. Das dritte Aldol endlich kann sich durch Kondensation zweier Moleküle Äthoxylacetaldehyd bilden und hat die Formel $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4 = (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4$.

Ein vierthes mögliches Produkt, das Acetaladol, mit der Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2$, das durch Vereinigung von zwei

Molekulärer Acetaldehyd entsteht, kommt hier nicht in Betracht, da es viel niedriger siedet (Siedepunkt 72° bei 16 mm Druck).

Um nun zu konstatieren, welches der drei möglichen Aldole wir vor uns hätten, machten wir vorerst eine Äthoxylbestimmung nach Zeisel.

Die beiden Isomeren enthalten 1 (C_2H_5O)-, das dritte Aldol 2 (C_2H_5O)-Gruppen.

Äthoxylbestimmung:

0·2360 g Substanz ergaben 0·4105 g AgJ. Diesen entsprechen 0·07878 g Äthoxyl, d. i. 33·38 % des Aldols; für 1 (C_2H_5O)-Gruppe in den Fällen I und II berechnet 34·09 % und für 2 (C_2H_5O)-Gruppen in III 51·14 %.

Durch diese Bestimmung ist also die dritte Formel ausgeschlossen.

Ebenso bewies eine Molekulargewichtsbestimmung, die wegen der Zersetzlichkeit des Körpers beim Erhitzen unter Atmosphärendruck nach der Methode von Bleier-Kohn unter verminderterem Drucke gemacht werden mußte, daß dem Aldol die Formel $C_6H_{12}O_3$ zuzuschreiben ist.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn:¹

Temperatur: 189° (siedendes Anilin).

Druck = 18 mm.

q = Gewicht der Substanz = 33·3 mg.

p = gefundener Überdruck nach Verdampfen der Substanz = 280 mm.

K = Konstante für diese Temperatur und verwendeten Apparat = 1060.

$$M = K \cdot \frac{q}{p} = 1060 \frac{33 \cdot 3}{280},$$

$M = 126,$

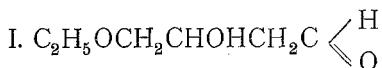
für $C_6H_{12}O_3$ berechnet 132,

für $C_8H_{16}O_4$ berechnet 176.

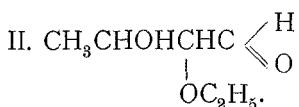
¹ Monatshefte für Chemie, 20, 505 ff. und 909 ff.

Konstitutionsermittlung des Äthoxylacetaldols.

Es blieben also nur mehr zwei Formeln als möglich übrig, und zwar:

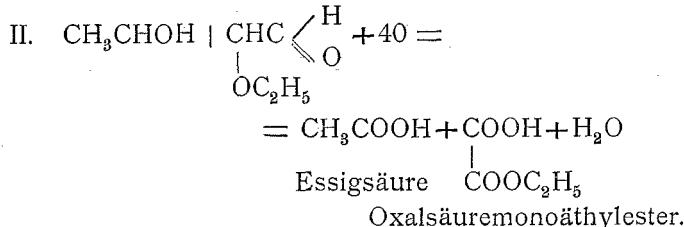
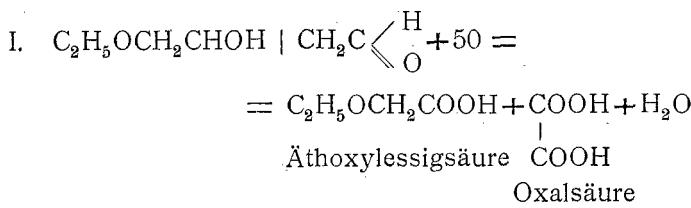


und



Unsere nächste Aufgabe bestand also darin, festzustellen, welches der beiden Isomeren wir vor uns hätten. Diesen Nachweis suchten wir dadurch zu erbringen, daß wir das Aldolmolekül durch Oxydation spalteten und die Spaltungsprodukte, die bei den beiden Formen verschieden sein müßten, analysierten.

Die Oxydation kann nach folgenden Schemen vor sich gehen:



Ist die Formulierung I richtig, so muß die Oxydation Äthoxylessigsäure und Oxalsäure, im Falle II dagegen Essigsäure und sauren Oxalsäureäthylester ergeben.

Wir oxydierten 5 g Aldol in alkalischer, wässriger Suspension mit 20 g KMnO₄. Nachdem wir das Ende der Reaktion nach dem Absetzen des Mangansperoxyds an der Entfärbung

der violetten Lösung erkannt hatten, filtrierten wir den Niederschlag ab, dampften am Wasserbade ein, säuereten an und ätherten aus.

Den Ätherauszug trockneten wir mit wasserfreiem Natriumsulfat und verdampften den Äther.

Mit einem Teile des Rückstandes machten wir die Reaktion auf Oxalsäure, indem wir die Lösung mit CaCO_3 behandelten. Wir erhielten einen weißen Niederschlag, der in Essigsäure unlöslich, in Salzsäure dagegen löslich war, also der Reaktion nach mit Calciumoxalat identisch war. Ein Versuch, Essigsäure nachzuweisen, verlief mit negativem Resultate; durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure erhielten wir nicht den charakteristischen Geruch von Essigester noch mit Ferrichlorid den rotbraunen Niederschlag von basischem Ferriacetat.

Der größte Teil des Rückstandes wurde dann in einem Vakuum von 30 mm destilliert, wobei wir eine größere Fraktion bei 116 bis 118° erhielten.

Die Elementaranalyse wie auch eine Äthoxylbestimmung, die wir mit diesem Spaltungsprodukte im Zeisel'schen Apparate machten, stimmten auf Äthoxylessigsäure.

Elementaranalyse:

0·2940 g Substanz ergaben 0·4953 g Kohlensäure und 0·2033 g Wasser.

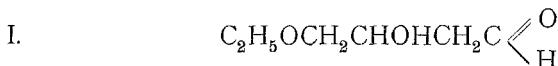
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$
C	45·95	46·15
H	7·75	7·69
O.....	—	46·16
		100·00

Äthoxylbestimmung:

0·1855 g Substanz ergaben 0·4145 g Ag J; dem entsprechen 0·07938 g ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$), d. i. 42·79% der Substanz, berechnet 43·27%.

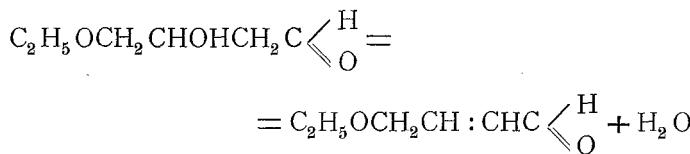
Durch den Nachweis der Bildung der Äthoxylessigsäure und Oxalsäure und der Abwesenheit von Essigsäure glauben also die Verfasser mindestens den Wahrscheinlichkeitsbeweis erbracht zu haben, daß dem Aldole die Formel



(4) Äthoxyl-acetaldol zuzuschreiben ist.

Darstellung des ungesättigten Aldehyds, des γ -Äthoxyl- α -Krotonaldehyds, aus dem Aldol.

Um im Aldolmolekül die Hydroxylgruppe nachzuweisen, versuchten wir die Abspaltung von einem Molekül H_2O und die Darstellung des dem Äthoxylacetaldol entsprechenden ungesättigten Aldehydes, wobei die Reaktion:



zu erwarten war.

Wir erhitzten zu diesem Zwecke 6 g Aldol mit 4 g (statt berechnet 3·7 g) entwässertem, gepulvertem Natriumacetat in einem kleinen Kölbchen am Rückflußkühler im Ölbad auf 120 bis 130°. Um eine Oxydation der Aldehydgruppe zu vermeiden, leiteten wir CO_2 in den Apparat. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde die zähe Flüssigkeit dünnflüssig. Das Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Die Destillation ergab eine Hauptfraktion bei 157° unter Atmosphärendruck, die eine klare wasserhelle Flüssigkeit darstellte.

Die Elementaranalyse bestätigte die erwartete Formel:
 0·1455 g Substanz ergaben 0·3353 g CO_2 und 0·1142 g H_2O .

In 100 Teilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für C₆H₁₀O₂</u>
C.....	62·85	63·16
H.....	8·80	8·77
O.....	—	28·07
		100·00

Die doppelte Bindung im Molekül, die an Stelle der ausgetretenen Atomgruppen (OH, H) anzunehmen ist, wurde durch Addition von Brom qualitativ und quantitativ nachgewiesen.

0·2405 g Substanz wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und dazu langsam eine Bromlösung in Schwefelkohlenstoff von bekanntem Gehalte aus einer Bürette so lange zugetropft, bis der letzte zufließende Tropfen nicht mehr entfärbt wurde.

Für die früher genannte Menge des γ -Äthoxyl- α -Krotonaldehydes wurden 18·5 cm³ Bromlösung verbraucht.

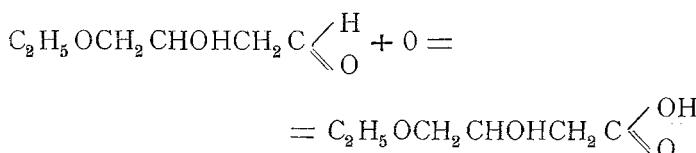
1 cm³ Bromlösung enthielt 0·018 g Brom,

18·5 cm³ Bromlösung enthielten 0·3330 g Brom.

0·2405 g Aldehyd addierten also 0·3330 g Brom, d. i. auf 1 Grammolekül umgerechnet 157·8 Brom = 2 Atome Brom (statt 160).

Oxydation des Aldols zur γ -Äthoxyl- β -Oxybuttersäure.

Nach der Gleichung



ist bei sehr mäßiger Oxydation in neutraler Lösung eine γ -Äthoxyl- β -Oxybuttersäure zu erwarten.

Um diese Oxydation durchzuführen, behandelten wir 5 g Aldol, das in Wasser suspendiert war, mit der genau berechneten Menge Kaliumpermanganat, indem wir es in neutraler

wässriger Lösung zutropfen ließen. Nach dem Absetzen des gebildeten Braunsteins war die Lösung entfärbt und das Öl verschwunden. Das Mangandioxyd wurde abfiltriert, das Filtrat in einer Schale am Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft, dann mit Schwefelsäure versetzt, um die entstandene Säure aus ihrem Kaliumsalze frei zu machen, und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Calciumcarbonat versetzt, solange sich Kohlensäure entwickelte, dann mit einem kleinen Überschuß von CaCO_3 erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und dann ins Vakuum gestellt. Nach einiger Zeit schieden sich weiße Kristalle aus, die abgepreßt, bei 110° getrocknet und der Analyse unterworfen wurden.

Elementaranalyse:

$0 \cdot 2050$ g Ca-Salz lieferten $0 \cdot 2850$ g Kohlensäure und $0 \cdot 1207$ g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4)_2\text{Ca}$
C.....	43·23	43·07
H.....	6·60	6·65
O.....	—	38·28
Ca.....	—	12·00
		100·00

Ein Teil der Kristalle wurde zur Bestimmung des Calciumgehaltes im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht:

Es ergaben dabei:

$0 \cdot 3420$ g Ca-Salz $0 \cdot 05622$ g CaO, d. i. $0 \cdot 04018$ g Ca.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Ca	11·75	12·00

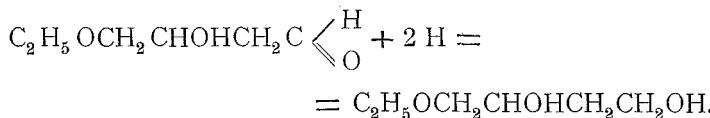
Die erhaltenen Kristalle sind also das Ca-Salz der erwarteten Oxybuttersäure.

Die Säure selbst konnten wir wegen der geringen Substanzmenge nicht abscheiden und bestimmen.

Reduktion zum Glykol.

Zur Herstellung des dem Aldol entsprechenden Glykols suspendierten wir 5 g Aldol in ungefähr 50 g Wasser, setzten das Dreifache des berechneten Quantums amalgamisierten Aluminiums (3 g) zu und ließen 24 Stunden stehen. Das Aluminium war nach dieser Zeit vollständig umgesetzt und das suspendierte Öl war in Lösung gegangen. Diese Lösung wurde, da ein Filtern von gebildetem Aluminiumhydroxyd nicht möglich war, im Schacherlapport ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde getrocknet, der Äther verjagt und bei gewöhnlichem Druck fraktioniert.

Bei 210° erhielten wir ungefähr 0·5 g eines sehr schwach gelb gefärbten Öles, das bei der Verbrennung die Formel des erwarteten Körpers ergab, wobei der Mechanismus der Reaktion folgender war:



Der Körper ist ein (4)-Monoäthyläther des (1, 3, 4)-Butylglyzerins oder (4)-Äthoxyl-(1, 3)Butylglykol. Die geringe Ausbeute ist darauf zurückzuführen, daß dieses Glykol in Wasser ziemlich löslich ist und daß ein Teil des Aldols nicht reduziert wurde; denn die Lösung gab noch nach dem Ausäthern mit ammoniakalischer Ag-Lösung einen deutlichen Spiegel. Daher war es nicht möglich, die beiden freien Hydroxylgruppen durch Acetylierung nachzuweisen.

Elementaranalyse:

0·1320 g Substanz lieferten 0·2590 g Kohlensäure und 0·1265 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für <chem>C6H14O3</chem>
C.....	53·51	53·73
H.....	10·65	10·45
O.....	—	35·82
		100·00

Zum Schlusse unserer Ausführungen gestatten wir uns, Herrn Hofrat Dr. A. Lieben für seine Anregungen und Ratschläge unseren besten Dank auszusprechen und auch Herrn Professor Dr. C. Pomeranz und Herrn Dr. Leiser für ihre Unterstützung zu danken.
