

Über Condensationsproducte des Isovaleraldehyds

von

Hugo Rosinger.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1901.)

Vor etwa fünf Jahren hat Kohn¹ durch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Isovaleraldehyd zwei Producte erhalten, deren eines (bei 84° im Vacuum von 18 *mm*) sich als ungesättigter Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ (Dimethyl-2,6-Hepten-3-Methylal-3) erwies, während die Constitution des anderen Productes (circa 140 bis 146° sub 18 *mm*) unaufgeklärt blieb. Einige kleine Vorversuche Kohns, die sich namentlich mit der Bestimmung des Moleculargewichtes² dieses Körpers befassten, gaben keine verlässlichen Resultate, während die Analysen für ein Polymeres des Valerals sprachen: $(C_5H_{10}O)_x$.

Als bald darauf Kohn³ zur Aufklärung der Constitution des $(C_5H_{10}O)_x$ neuerdings die Condensation des Valerals mit alkoholischem Kali durchführte, kam er zu einem dritten Condensationsproducte, das sich von den beiden obenerwähnten wieder unterschied (Siedepunkt 120° sub 18 *mm*) und sich als Valeraldol $(C_5H_{10}O)_2$, (Dimethyl-2,6-Heptan-4-ol-Methylal-3) aufklärte. So hatte die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Isovaleraldehyd drei Condensationsproducte ergeben, und zwar:

¹ Monatshefte für Chemie, XVII, 126 ff.

² Ebenda, XVII, 147 ff.

³ Ebenda, XVIII, 203 ff.

1. Den ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, Siedepunkt 84° sub 18 *mm*.

2. Das Valeraldol¹ $C_{10}H_{20}O_2$, Siedepunkt 120° sub 18 *mm*.

3. $(C_5H_{10}O)_x$, Siedepunkt 146° sub 18 *mm*.

Den Körper $(C_5H_{10}O)_x$ hatte auch Reychler² durch vierstündiges Erhitzen von Valeral mit trockener Pottasche erhalten. Dass dieses Product ein Polymeres des Valerals sei, wusste auch er, nur ließ er sich durch eine kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung zu der Annahme eines dimolecularen Polymeren verleiten, was ihn zu weiteren unrichtigen Hypothesen und Behauptungen bewog, so zu der Annahme einer Aldolconstitution.

Herr Hofrath Lieben forderte mich auf, durch neue Versuche die Constitution des bei 146° (sub 18 *mm*) siedenden $(C_5H_{10}O)_x$ aufzuklären, und es gelang mir, dafür die trimolecular Formel $(C_5H_{10}O)_3$ zu erweisen und den Körper als Monoisovaleriansäureester des Glycols $C_{10}H_{22}O_2$ (Heptan-4-ol-3-Methylol-2,6-Dimethyl) zu erkennen.

Zunächst gieng ich an die

Darstellung des $C_{15}H_{30}O_3$ durch Condensation mit alkoholischem Kali.

Isovaleraldehyd stellte ich mir nach der von Kohn angegebenen Weise³ her, und zwar erhielt ich nach 27 Oxydationen (= Anwendung von 5400 g Isoamylalkohol) eine Ausbeute von 1275 g Valeral. Nachdem ich bei der Condensation die Entstehung der drei Condensationsproducte erwarten musste, wollte ich die Condensationsbedingungen dadurch ändern, dass ich das alkoholische Kali auf verschiedene Weise zusetzte, bald plötzlich, bald langsam, dann mit und ohne Kühlung. Hiedurch wollte ich ermitteln, wann ich die beste Ausbeute des $C_{15}H_{30}O_3$ erhalte. Je 100 g Valeral nahm ich zu drei Condensationen mit genannten Modificationen.

¹ Bezüglich dessen siehe Anmerkung 1 auf folgender Seite.

² Ber., 1896, Ref. 1152. Bull. soc. chim. (3), 15, 970 bis 973; 1896.

³ Monatshefte für Chemie, XVII, 127.

I. In 100 g Valeral wurde alkoholisches Kali (zehnprocentig) langsam eintropfen gelassen, wobei die Temperaturerhöhung durch Schütteln und Kühlen stets aufgehoben wurde. Die Temperatur war bis 71° gestiegen und blieb nach der Kühlung bei 35°. In Verwendung kamen 13 g alkoholisches Kali.

II. In 100 g Valeral wurde alkoholisches Kali langsam eintropfen gelassen; die Temperaturerhöhung hiebei (bis 75°) wurde nicht durch Kühlung und dergleichen gehemmt. In Verwendung kamen 13 g Kali.

III. In 100 g Valeral wurde das alkoholische Kali auf einmal plötzlich eingegossen, so dass die Temperatur rapid bis über 85° stieg, bis sie schließlich bei 70° stehen blieb; weitere Tropfen alkoholischen Kalis zeigten keine Reaction. In Verwendung kamen 14 g Kali.

Hernach wurde jede der drei Fractionen noch mit je 10 g alkoholischem Kali versetzt und einen ganzen Tag im Wasserbade auf 70 bis 80° erwärmt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, mit Wasser gewaschen und mit Äther extrahiert. Nach Entfernung des Äthers wurde (jedes der drei Condensationsproducte) im Vacuum fractioniert destilliert; hiebei wurden drei Fractionen aufgefangen:

1. 80 bis 100°. 2. 100 bis 140°. 3. 140 bis 160° sub 14 mm.

Die Ausbeute war wie folgt:

	80 bis 100° (C ₁₀ H ₁₈ O)	100 bis 140° ¹ (Aldol C ₁₀ H ₂₀ O ₂)?	140 bis 160° (C ₁₅ H ₃₀ O ₃)
I.	16 g	11 g	23 g
II.	17 g	9 g	21 g
III.	14 g	12 g	28 g

¹ Das Valeraldol C₁₀H₂₀O₂ (Siedepunkt 120° sub 18 mm) entsteht lediglich bei niedriger Temperatur (10 bis 15° unter Kühlung). Findet bei der Einwirkung des condensierenden Agens eine etwas lebhaftere Erwärmung statt, oder wird ein wenig mehr als die zur Bildung des Aldoles gerade nöthige Menge Alkalis verwendet, so geht die Reaction weiter und das Aldol wandelt sich in die beiden anderen Producte (C₁₀H₁₈O, Siedepunkt 84° sub 18 mm und C₁₅H₃₀O₃, Siedepunkt 146° sub 18 mm) um. Wenn ich bei der Condensation trotzdem auch ein Destillationsproduct bei 120° erhielt, so mag darin wohl auch eine geringe Menge Aldol gewesen sein, zum großen Theile war es aber sicher nur ein Gemenge der beiden anderen Producte.

Die drei Fractionen 100 bis 140° der drei Condensationen vereinigte ich, versetzte mit 15 g alkoholischem Kali und erhitzte einige Stunden im Wasserbade auf 80°, dann (nach Beseitigung des Alkohols, Waschen mit Wasser, Extrahieren mit Äther und Entfernen des Äthers) destillierte ich im Vacuum, wobei ich

— 140°	140 bis 160° sub 16 mm
geringe Menge	circa 15 g

erhielt. Alle Fractionen 140 bis 160° vereinigte ich dann, destillierte sie nochmals im Vacuum, wobei sie bei 146° (sub 18 mm) übergiengen.

Eine Analyse überzeugte mich, dass ich den Körper $(C_5H_{10}O)_3$ habe:

0.2924 g Substanz gaben 0.3052 g Wasser und 0.7471 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$
H	11.59	11.63
C	69.67	69.77

Es wäre für die Ausbeute an dem Producte $C_{15}H_{30}O_3$ weit zweckmäßiger gewesen, eine geringere Menge Kali zur Condensation zu verwenden. Jetzt, da die Esterconstitution des $C_{15}H_{30}O_3$ nachgewiesen, ist es nämlich offenbar, dass durch die Anwendung der größeren Kalimenge bei der Condensation der Ester sich theilweise verseifen und sich neben dem Ester schon das Glycol $C_{10}H_{22}O_2$ bilden konnte, das wegen des benachbarten Siedepunktes sich vom Ester nicht entfernen ließ. Hiefür spricht auch die Thatsache, dass sich schon bei der Condensation Valeriansäure abspaltet.

Darstellung des $C_{15}H_{30}O_3$ durch Condensation mit Pottasche.¹

175 g Valeral wurden mit 17 g trockener Pottasche vier Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann alles, was bis 170°

¹ Ber., 1896, Ref. 1152. Bull. soc. chim. (3), 15, 971.

(unter gewöhnlichem Drucke) übergieng — dies war unveränderter Aldehyd — abdestilliert. Dieser unveränderte Aldehyd, der hauptsächlich bei 90° übergieng, wurde wieder mit Pottasche vier Stunden am Rückflusskühler gekocht und wieder bis 170° destilliert; dies so fort, bis nur eine geringe Menge unveränderten Valerals bei der Destillation bis 170° übergegangen war. Jetzt wurden alle Rückstände der Destillationen bis 170° vereinigt, in Äther aufgenommen, von der Pottasche durch Filtration befreit und nach Entfernung des Äthers im Vacuum fractioniert destilliert (sub 16 *mm*):

1. —100°	2. 100 bis 140°	3. 140 bis 160° (bei 148 bis 150° ziemlich constant)
17 g	15 g	59·5 g

Eine Analyse des bei 148 bis 150° (sub 16 *mm*) siedenden Körpers ergab: $(C_5H_{10}O)_3$.

0·2486 g Substanz gaben 0·2576 g Wasser und 0·6356 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$
H	11·51	11·63
C	69·73	69·77

Nachdem ich auf diese Weise mir den Körper in größerer Menge dargestellt hatte, begann ich dessen Untersuchung, indem ich einerseits eine Acetylierung, anderseits eine vielleicht mögliche Verseifung auszuführen versuchte. Noch sei bemerkt, dass der Körper kein Brom addiert.

Acetylierung mit Essigsäureanhydrid im Rohre.

10 g Substanz wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid (138°) im zugeschmolzenen Rohre durch mehrere Stunden auf 160° erhitzt, hierauf überschüssiges Anhydrid verjagt und das Reactionsproduct gut mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Jetzt wurde einigemal ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet, vom Äther befreit und im Vacuum destilliert. Bei 152 und 154° (sub 18 *mm*) gieng das Reactionsproduct über,

dem Ausgangsproducte in Farbe, Geruch und Consistenz ähnlich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·17475 g Substanz gaben 0·1755 g Wasser und 0·4477 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$
H	11·2	11·63
C	69·71	69·77

Diese Zahlen lagen den Zahlen des Ausgangsproductes so nahe, dass ich den Acetylierungsversuch für erfolglos hielt. Dass dies wirklich der Fall war, ergibt sich mit Sicherheit aus dem Versuche der Verseifung, den ich noch nachträglich an dem bei der Acetylierung erhaltenen Producte ausführte. Die durch Verseifung erhaltene Säure musste in einem Falle aus Valeriansäure und Essigsäure, im anderen Falle aus reiner Valeriansäure bestehen. Aus der Säure wurde Silbersalz dargestellt und davon fünf Fractionen gemacht.

- I. 0·8494 g Ag-Salz gaben geglüht 0·4378 g metallisches Ag, d. h. 51·54% Ag.
- II. 4·6548 g Ag-Salz gaben geglüht 2·4113 g metallisches Ag, d. h. 51·80% Ag.
- V. 3·0424 g Ag-Salz gaben geglüht 1·5697 g metallisches Ag, d. h. 51·59% Ag.

Berechnet für $(C_2H_3O_2Ag)$: 64·65% Ag, für $(C_3H_5O_2Ag)$: 51·65% Ag. Diese Zahlen zeigen, dass keine Acetylierung stattgefunden hat.

Verseifung des $C_{15}H_{30}O_3$ durch alkoholisches Kali.

20 g Substanz wurden 10 Stunden mit alkoholischem Kali gekocht, dann der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und schließlich mit Kohlensäure gesättigt.

a) Die sich abscheidende Ölschichte wurde ausgeäthert und nach Trocknen des Äthers und Verjagen desselben die rückständige Flüssigkeit im Vacuum destilliert. Bei 143° (sub 15 mm) gieng constant ein sehr zähflüssiges Product über, das sich in Farbe, Geruch und Consistenz vom Ausgangsproducte unterschied. Menge circa 12·3 g.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·1093 g Substanz gaben 0·1242 g H_2O und 0·2781 g CO_2 .
 II. 0·1164 g Substanz gaben 0·1328 g H_2O und 0·2957 g CO_2 .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$
H	12·63	12·67	12·64
C	69·39	69·29	68·96

Diese Procentzahlen ergaben die Formel: $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$.

b) Die vom Äther abgelassene wässrige Lösung wurde etwas eingengt, dann mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert, die sich abscheidende Ölschichte mit Äther ausgezogen, der Äther verjagt und der Rückstand destilliert. Bei 160 bis 175° — unter gewöhnlichem Drucke — gieng eine stark saure Flüssigkeit über, von prägnantem Isovaleriansäuregeruch. Aus diesem Destillate stellte ich Silbersalze dar, und zwar zwei Fractionen:

- I. 0·3610 g Ag-Salz (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet) hinterließen abgeglüht 0·1857 g metallisches Ag, d. h. 51·44% Ag (berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$: 51·65% Ag).
 II. 0·1842 g Ag-Salz hinterließen abgeglüht 0·0950 g metallisches Ag, d. h. 51·58% Ag.

Die entstandene Säure war reine Isovaleriansäure; der Körper spaltet sich glatt in $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$ und Isovaleriansäure. Später verfolgte ich diese Spaltung quantitativ; die diesbezüglichen Zahlen theile ich dort mit.

Diese Resultate legten die Vermuthung nahe, dass der untersuchte Körper nicht ein dimoleculares, sondern ein trimoleculares Polymeres des Valerals sei.

Dementgegen standen die von Kohn¹ und Reychler² bei der Bestimmung der Dampfdichte erhaltenen Zahlen. Darum glaubte ich vor allem, diese Frage einer neuen experimentellen Prüfung unterziehen zu müssen, und machte daher drei Moleculargewichtsbestimmungen.

A. Nach der Methode von Raoult-Beekmann; durch Messung der Siedepunktserhöhung. Lösungsmittel Benzol (Siedepunkt 80°; Constante 26·1).

Gewicht des Lösungsmittels	Eingebrachte Substanz	Beobachtete Erhöhung	Daraus abgeleitetes Moleculargewicht	Berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$
15·8810 g	0·1129 g	0·080°	232·0	} 258
15·8810	0·2715	0·170	262·4	
15·8810	0·4607	0·290	261·8	
15·8810	0·7360	0·470	257·4	

B. Nach der Methode von Eykmann; durch Messung der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur. Lösungsmittel Phenol (Schmelzpunkt 42°; Constante 72).

Gewicht des Lösungsmittels	Eingebrachte Substanz	Beobachtete Depression	Daraus abgeleitetes Moleculargewicht	Berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$
19·9752 g	0·1075 g	0·15°	258·3	} 258
19·9752	0·5246	0·70	270·13	
19·9752	0·9130	1·30	253·14	

¹ Monatshefte für Chemie, XVII, 147 ff.

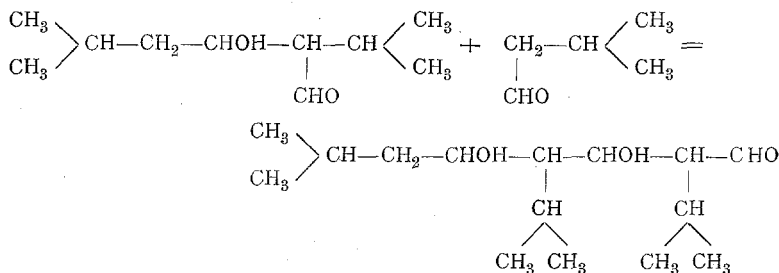
² Ber., 1896, Ref. 1152. Bull. soc. chim. (3), 15, 972.

C. Nach der Methode von Bleier-Kohn; durch Messung der Druck-
erhöhung im Vacuum. Heizflüssigkeit Anilin (mehrmals destilliert,
Siedepunkt 182°; Constante 77·6).

Siedepunkt der Substanz	Heizflüssig- keit Anilin	Anfangs- druck	Substanz- menge	Druck- erhöhung	Daraus ab- geleitetes Molecular- gewicht	Berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$
146° sub 14 mm, d. i. 258° bei ge- wöhnlichem Drucke	Siede- punkt 182°	18 mm	0·0228 g	7 mm	252·4	258
		18	0·0246	7·5	254·5	

Auf Grund dieser Ergebnisse ist also dem Condensations-
producte unbedingt die Formel $C_{15}H_{30}O_3$ zuzuschreiben.

Man konnte nun daran denken, dass ein derartiger Körper
durch aldolartige Vereinigung von 1 Molecül Valeraldol mit
1 Molecül Valeral entstehen könne:



Gegen diese Annahme sprach aber die Passivität gegen
Hydroxylamin¹ — das Valeraldol gab sehr leicht ein Oxim² —,
ferner sprach dagegen die gegenüber dem Valeraldol weitaus
größere Beständigkeit des Körpers; denn, während das Valeral-
dol beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke in Valeral
und — hauptsächlich — den ungesättigten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$
zerfällt,³ erwies sich der Körper $C_{15}H_{30}O_3$ als unzersetzt unter

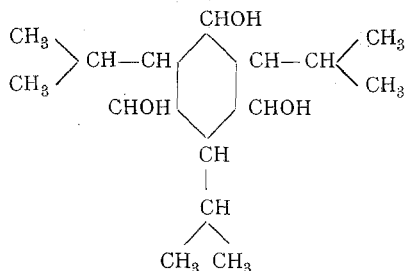
¹ Monatshefte für Chemie, XVII, 149.

² Ebenda, XVIII, 207.

³ Ebenda, XVIII, 206. Siehe auch Anmerkung 1 auf S. 3.

Atmosphärendruck destillierbar, und zwar destilliert er unter gewöhnlichem Drucke bei 250 bis 260° (hauptsächlich 258° C.). Somit war die Vermuthung einer Aldolaldehydconstitution unhaltbar.

Ebenso konnte man auch nicht an eine cyclische Constitution eines sechsgliedrigen Kohlenstoffringes denken, etwa so:



da gegen diese Constitution die durch die Verseifung erzeugte Abspaltung sprach, dann auch das Resultat der Acetylierung, die eine Triacetatbildung hätte ergeben müssen.

Vielmehr war es am wahrscheinlichsten, das untersuchte Condensationsproduct $C_{15}H_{30}O_3$ für den Monovaleriansäure-ester des dem Valeraldol entsprechenden Glycoles $C_{10}H_{22}O_2$ anzusehen, dessen Entstehung ebenso zu deuten wäre wie die des schon bekannten Isobuttersäureesters¹ des dem Isobutyraldol entsprechenden (Octo-) Glycoles. Um diese Auffassung sicher festzustellen, war es nothwendig, den Glycolcharakter des durch Verseifung erhaltenen Productes $C_{10}H_{22}O_2$ zu erweisen, ferner zu prüfen, ob außerdem bei der Verseifung nur Valeriansäure und wieviel Valeriansäure erhalten wird. Ich nahm deshalb die Verseifung noch einmal vor.

20 g $C_{15}H_{30}O_3$ wurden mit 100 g alkoholischem Kali (zehnprocentig) einen Tag unter Wasserstoffeinleitung (um einer Oxydation durch die Luft möglichst zu begegnen) am Rückflusskühler gekocht, dann der Alkohol abdestilliert, in Wasser aufgenommen, mit Kohlensäure gesättigt, mit Äther extrahiert und

- a) die wässerige Lösung,
- b) die ätherische Lösung

untersucht.

¹ Brauchbar und L. Kohn, Monatshefte für Chemie, XIX, 23 ff.

a) Die wässrige Lösung wurde eingengt, mit Schwefelsäure übersäuert und das Öl mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat — mit Wasser war ein saures Öl übergegangen — führte ich in ein Silbersalz über durch Kochen mit Silberoxyd. Die fractionierte Krystallisation ergab mir fünf Fractionen nadelartiger Krystalle, die im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet wurden.

Berechnung
für $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$

I. 0·2355 g Ag-Salz hinterließen geglüht 0·1205 g metallisches Ag, d. i. 51·17 % Ag.	} 51·65 %
II. 0·2142 g Ag-Salz hinterließen geglüht 0·1106 g metallisches Ag, d. i. 51·64 % Ag.	
III. 0·1372 g Ag-Salz hinterließen geglüht 0·0708 g metallisches Ag, d. i. 51·61 % Ag.	
IV. 0·0624 g Ag-Salz hinterließen geglüht 0·0320 g metallisches Ag, d. i. 51·60 % Ag.	
V. 0·0636 g Ag-Salz hinterließen geglüht 0·0328 g metallisches Ag, d. i. 51·57 % Ag.	

b) Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Äther verjagt und die restliche Flüssigkeit im Vacuum destilliert. Bei 142° (sub 14 mm) destillierte wieder das früher erwähnte Product, dessen Analyse wieder die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ergab:

0·1734 g Substanz gaben 0·2010 g Wasser und 0·4374 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$
H	12·85	12·64
C	68·8	68·96

Acetylierung des $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$.

4·34 g $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$ wurden mit einer gleichen Menge Natriumacetat und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid einen ganzen Tag gekocht, dann das Reactionsproduct in Wasser aufgenommen, mit Soda gewaschen und mit Äther extrahiert;

dann wurde der Äther getrocknet, schließlich verjagt und die Flüssigkeit im Vacuum destilliert. Bei 145° (18 mm) gieng ein Product über, das dem Ausgangsproducte $C_{10}H_{22}O_2$ im Siedepunkte sehr nahe, sonst aber ziemlich unähnlich war. Es war nicht so zähflüssig, hatte auch einen anderen Geruch. Ausbeute 4.5 g.

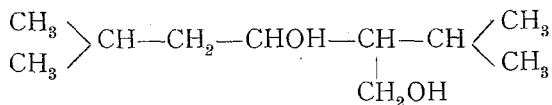
Die Analyse ergab:

0.1114 g Substanz gaben 0.0972 g Wasser und 0.2672 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{26}O_4$
H	9.93	10.08
C	65.41	65.12

Das erhaltene Acetat addierte kein Brom. Damit war das Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen und somit die Thatsache der Glycolconstitution des $C_{10}H_{22}O_2$ bewiesen; seine Constitution ist dem Valeraldol entsprechend die folgende:



Zunächst wollte ich jetzt quantitativ feststellen, ob 1 Molecül des $C_{15}H_{30}O_3$ bei der Verseifung 1 Molecül Säure liefert. Hievon überzeugte ich mich durch folgende zwei

quantitative Bestimmungen der Isovaleriansäure.

A. 3.1432 g $C_{15}H_{30}O_3$ wurden mit 10 cm³ einer titrierten alkoholischen Kalilösung mehrere Stunden am Rückflusskühler unter H-Einleitung gekocht, dann auf 500 cm³ verdünnt und mit Oxalsäure ($\frac{1}{5}$ -normal) titriert (Indicator: Phenolphthalein).

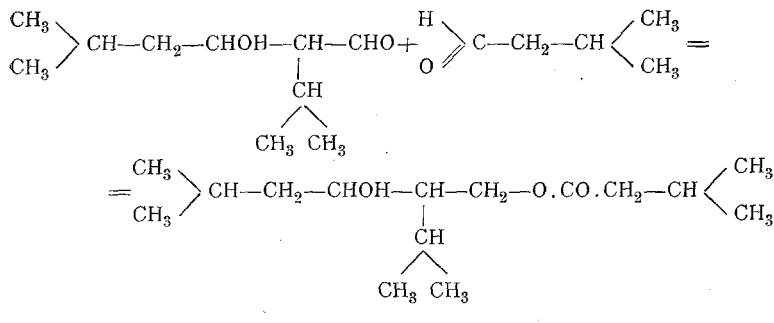
10 cm³ KOH verbrauchten vor der Verseifung 127 cm³ $\frac{1}{5}$ -Normaloxalsäure, nach der Verseifung 66.5 cm³ $\frac{1}{5}$ -Normaloxalsäure. Es haben somit die 3.1432 g $C_{15}H_{30}O_3$ soviel Valeriansäure abgespalten als 60.5 cm³ $\frac{1}{5}$ -Normaloxalsäurelösung oder 12.1 cm³ Normaloxalsäure äquivalent ist, d. i. 1.2342 g Isovaleriansäure oder 39.26% des Substanzgewichtes.

Wenn 1 Molecül $C_{15}H_{30}O_3$ 1 Molecül Isovaleriansäure abspaltet, so beträgt das 39·53% seines Gewichtes.

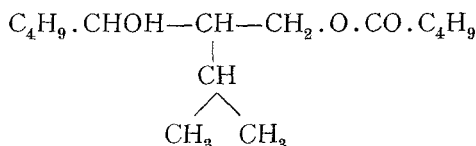
B. 3·1526 g $C_{15}H_{30}O_3$ wurden mit 10 cm^3 alkoholischem Kali (titriert) acht Stunden lang unter H-Einleitung am Rückflusskühler gekocht, dann auf 500 cm^3 verdünnt und mit Oxalsäure ($\frac{1}{5}$ -normal) titriert (Indicator: Phenolphthaleïn).

10 cm^3 KOH verbrauchten vor der Verseifung 129·5 cm^3 $\frac{1}{5}$ -Normaloxalsäure, nach der Verseifung 71·5 cm^3 $\frac{1}{5}$ -Normaloxalsäure. Es haben somit 3·1526 g $C_{15}H_{30}O_3$ soviel Valeriansäure abgespalten als 58·0 cm^3 $\frac{1}{5}$ -Normaloxalsäurelösung oder 11·6 cm^3 Normaloxalsäure äquivalent ist, d. i. 1·1940 g Isovaleriansäure oder 37·88% des Substanzgewichtes (berechnet 39·53%). Diese beiden quantitativen Erweise, dass ein Molecül $C_{15}H_{30}O_3$ 1 Molecül Isovaleriansäure abspaltet, zeigen, dass der Körper $C_{15}H_{30}O_3$ ein Monoisovalerjansäureester des Glycols sei.

Nun kann es wohl zwei isomere Monoisovaleriansäureester des Glycols geben; im vorliegenden Falle aber dient offenbar die Aldehydkette des Isovaleraldols als Angriffspunkt für ein herantretendes Molecül Valeral und geht dabei CHO in $CH_2O.CO.C_4H_9$ über. Daher muss der Ester sich von der primären Alkoholkette ableiten, wie folgende Gleichung zeigt:



Nur ein Umstand widersprach der hier angenommenen Constitution des Esters: der erfolglose Acetylierungsversuch. Ein Körper von der Form:



sollte ein Monoacetat liefern können. Ein früherer Acetylierungsversuch war aber erfolglos gewesen. Gleichwohl gab ich die Hoffnung, ein Acetylderivat doch zu erhalten, nicht auf und versuchte eine andere Art der Acetylierung.

Acetylierung nach Grönwald.¹

6 g $C_{15}H_{30}O_8$ wurden in 35 g Essigsäureanhydrid gelöst und der Lösung ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugefügt. Nach einigen Stunden Stehens, während dessen die anfangs wasserhelle Flüssigkeit tief braun wurde, goss ich das Reaktionsgemisch vorsichtig in Wasser. Dann wurde die sich abscheidende Ölschichte mit Soda und Wasser gewaschen, schließlich getrocknet und destilliert. Siedepunkt des Productes: 150° sub 18 mm. In den äußeren Eigenschaften war es dem Ausgangsproducte sehr ähnlich, im Siedepunkte sehr nahe, nur der Geruch war etwas verschieden. Die Analyse ergab:

0.1166 g Substanz gaben 0.1075 g Wasser und 0.2892 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{32}O_4$	(Berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$)
H	10.24	10.67	(11.63)
C	67.65	68.0	(69.77)

Diese Zahlen sprachen am ehesten für die Bildung des Monoacetates $C_{17}H_{32}O_4$; ich überzeugte mich aber von der thatsächlichen Bildung des Monoacetates des Esters durch die Verseifung des Acetylierungsproductes und die

quantitative Bestimmung der Säure bei der Verseifung des Acetylderivates.

3.4710 g $C_{17}H_{32}O_4$ wurden mit 20 cm^3 alkoholischem Kali (titriert) im Silberkolben durch acht Stunden unter Wasserstoff-einleitung gekocht, dann der Alkohol abdestilliert, in 500 cm^3 Wasser die rückständige Flüssigkeit aufgenommen und mit $\frac{1}{5}$ -Normalsäure titriert (Indicator: Phenolphthaleïn).

¹ Archiv Pharm., 228, 124.

20 cm^3 KOH verbrauchten vor der Verseifung 190 cm^3 $\frac{1}{5}$ -Normalsäure, nach der Verseifung 76 cm^3 $\frac{1}{5}$ -Normalsäure; die bei der Verseifung an das Kali herangetretene Säuremenge war daher äquivalent 114 cm^3 $\frac{1}{5}$ -Normalsäure oder 22·8 cm^3 Normalsäure. Theoretisch berechnet man für 1 Molecül Essigsäure und 1 Molecül Valeriansäure, d. h. also für 2 Molecüle einbasischer Säure, die aus 1 Molecül Ester bei der Verseifung abgespalten werden, dass 3·4710 g Ester ein Quantum Säure an das Kali abgeben, dass 23·14 cm^3 Normalsäure äquivalent sein muss.

Die sehr annähernde Übereinstimmung des gefundenen mit dem berechneten Werte lässt keinen Zweifel darüber, dass diesmal die Acetylierung wirklich stattgefunden hat. Übrigens wurde auch der directe Nachweis der Essigsäure neben Valeriansäure erbracht, indem die nach der Verseifung erhaltene, von Alkohol befreite und neutralisierte Flüssigkeit zunächst mit Äther extrahiert und dann einerseits die ätherische, anderseits die wässrige Lösung weiter untersucht wurde.

a) Die ätherische Lösung enthielt das Glycol $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$, wie ich mich nach Entfernen des Äthers und Destillation des Productes überzeigte. Dasselbe hatte nämlich Geruch, Farbe, Consistenz und Siedepunkt des Glycoles, und die Analyse ergab:

0·2844 g Substanz lieferten 0·3215 g Wasser und 0·7179 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$
H	12·56	12·64
C	68·85	68·96

b) Die wässrige Lösung wurde eingeeengt, dann mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert und mit Wasserdampf destilliert. Da in dem mit Wasserdampf übergetriebenen Destillat mitgerissene Schwefelsäure vermuthet werden konnte — was sich auch beim Prüfen mit Chlorbaryum bestätigte —, wurde nochmals destilliert und jetzt erst das Destillat in ein Silbersalz übergeführt, von dem sechs Fractionen erhalten wurden.

Fraction I, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

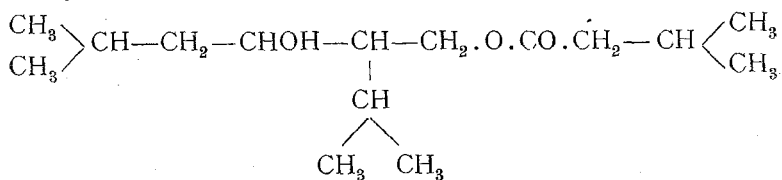
0·8062 g Ag-Salz ließen geglüht 0·4154 g metallisches Ag, d. h.
51·53% Ag (berechnet für $C_5H_9O_2$ Ag: 51·65%).

Fraction VI, im Vacuum getrocknet:

0·4072 g Ag-Salz gaben geglüht 0·2630 g metallisches Ag, d. h.
64·59% Ag (berechnet für $C_2H_3O_2$ Ag: 64·65% Ag).

Es ist also neben Isovaleriansäure Essigsäure abgespalten worden, und ist damit bewiesen, dass sich bei der Acetylierung ein Acetat des Valeriansäureglycolesters gebildet hat.

Durch die vorstehende Untersuchung glaube ich, den Nachweis erbracht zu haben, dass jenes dritte Condensationsproduct des Isovaleraldehyds, das bei 146° sub 18 mm siedet, thatsächlich ein Monoisovaleriansäureester des Heptan-4-ol-3-Methylol-2,6-Dimethyl ist von der Formel:



Diese Mittheilungen kann ich nicht schließen, ohne meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben an dieser Stelle nochmals meinen innigsten Dank auszusprechen für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte und den freundlichen Rath, mit dem er meine Untersuchungen förderte.

Auch Herrn Dr. C. Pomeranz danke ich herzlichst für die Unterstützungen und Rathschläge, die er mir bei meiner Arbeit zutheil werden ließ.