

## 52. F. Urech: Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Isobutylaldehyd.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 23. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht, aus Isobutylaldehyd kohlenstoffreichere Verbindungen herzustellen, habe ich Kaliumcarbonat angewendet, dessen Einwirkung auf Valeraldehyd C. Hell zuerst beobachtet und eingehender mit Gäss untersucht hat (diese Berichte VIII, 369). Der Isobutylaldehyd wurde durch Oxydation von reinem Isobutylalkohol aus der Fabrik von Kahlbaum mit verdünntem Chromsäuregemisch dargestellt. Wie Krämer constatirt hat (diese Berichte VII, 252), entsteht hierbei auch Aceton. Sowohl von letzterem als auch von Isobutylaldehyd erhält man grössere Mengen, wenn sie während des Oxydationsvorganges durch rasche Destillation dem Oxydationsherd entzogen werden. Ich unterlasse es, hier ausführlich mein Oxydationsverfahren, sowie die Behandlung der zwei Oxydationsdestillatschichten zu beschreiben. Aus letzteren wurde durch Abdestilliren auf dem Wasserbade ein aceton- und isobutylaldehydhaltiges Gemisch erhalten, und mit einem Theil davon der Versuch gemacht, das Aceton mittelst Wasser grösstentheils zu entfernen, was auch soweit gelang, dass eine Probe des bei 65° übergegangenen Destillats des methodisch gewaschenen Isobutylaldehyds, mit etwa 0.01 Vol. conc. Schwefelsäure gemischt, auf offenem Uhrglas in kurzer Zeit Paraisobutylaldehyd gab, während letzterer aus obigem Gemisch so leicht nicht erhalten wurde. Es gehen allerdings auch erhebliche Mengen Isobutylaldehyd mit dem wässrigen Aceton in Lösung. Ein ganz acetonfreier Isobutylaldehyd wurde indessen nicht erhalten, für den vorliegenden Zweck war es aber auch nicht erforderlich, denn eine Einwirkung von Kaliumcarbonat findet innerhalb der Temperaturgrenzen und der Zeitdauer, wie sie hier innegehalten wurden, nur auf den Isobutylaldehyd, nicht auf Aceton statt.

Wie Hell u. Gäss beim Valeraldehyd feststellten, entsteht auch aus Isobutylaldehyd beim Zusammenstehen mit Kaliumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur eine zähflüssige, in Wasser wenig lösliche Verbindung, die von unverändertem Isobutylaldehyd mittelst Luftpumpe, von Aceton auch mittelst Wasser vollkommen gereinigt werden kann. Zum Theil spaltet sie sich, für sich der Destillation unterworfen, in Isobutylaldehyd, zum Theil entstehen unter Wasseraustritt Condensationsprodukte, der Siedepunkt des niedrigst Siedenden ist aber etwa noch doppelt so hoch als der des Isobutylaldehyds und des Acetons, eine Reindarstellung des ersteren mittelst fractionirter Destillation demnach schnell ausführbar. Auf alle Fälle erhielt man auf diesem Wege einen absolut acetonfreien Isobutylaldehyd. Mit Wasserdämpfen destillirt, geht dieser zähflüssige Körper unverändert über, seine nähere Bestimmung werde ich erst noch vornehmen. Die Uebereinstimmung in dem Verhalten von

Kaliumcarbonat gegen Isobutylaldehyd mit dem gegen Valeraldehyd bei gewöhnlicher Temperatur liess auch für die Einwirkung bei höherer Temperatur analoges Verhalten voraussetzen. Demgemäss sollten sich zwei Moleküle unter Austritt eines Wassermoleküls zu einem sog. Condensationsprodukt von der Formel  $C_8H_{14}O$  vereinigen, dessen Siedepunkt, da der des von Hell und Gäss erhaltenen Homologen.  $C_{10}H_{18}O$ , bei  $187-191^\circ$  liegt, zwischen  $150^\circ$  und  $160^\circ$  liegen dürfte.

Bei Behandlung von Aceton und vielleicht auch noch etwas isobutylalkoholhaltigem Isobutylaldehyd mit Kaliumcarbonat im siedenden Wasserbad entstanden höher siedende, leichtflüssige, angenehm esterähnlich riechende Verbindungen, welche sich durch weitläufige fractionirte Destillation in solche unterhalb  $120^\circ$ , in solche der Hauptmenge nach um  $150^\circ$  herum und solche über  $170^\circ$  siedende trennen liessen. Es liess sich ein zwischen  $153^\circ$  und  $155^\circ$  siedendes Produkt in grösserer Menge ansammeln, doch trat gegen das Ende jeder neuen Destillation desselben wieder gelbgefärbtes höher Siedendes auf, sei es, dass ersteres noch anfänglich davon enthielt oder, was mir wahrscheinlicher, sich nicht unverändert vollständig destilliren liess. Die Analysen einer farblosen, bei  $154^\circ$  aufgefangenen Probe wiesen auf die Vereinigung dreier Moleküle Isobutylaldehyd unter Austritt eines Wassermoleküls hin, da sie zu der Formel  $C_{12}H_{22}O_2$  stimmten. Diese in Wasser kaum lösliche Verbindung ist nicht etwa durch einmalige Anhydrisirung des Paraisobutylaldehyds entstanden. Paraisobutylaldehyd, der aus einfachem Isobutylaldehyd so leicht mittelst wenig conc. Schwefelsäure entsteht, bildet sich nicht, wie besonders constatirt wurde, bei Anwendung von Kaliumcarbonat und verhält sich auch gegen letzteres selbst beim Erhitzen gegen  $200^\circ$  in zugeschmolzenem Glasrohr sehr resistent. Es liegt mir noch ob, nachzuweisen, ob die Verbindung  $C_{12}H_{22}O_2$  aus dem beschriebenen, bei gewöhnlicher Temperatur sich bildenden, zähflüssigen Körper durch Anhydrisirung entsteht.

Die Verbindung  $C_{12}H_{22}O_2$  wurde Oxydationsversuchen mit sehr verdünntem Chromsäuregemisch unterworfen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird sie nicht davon angegriffen, hingegen beim Kochen; es entwickelt sich etwas Kohlensäure. Nach vollständiger Reduction des Chromsäuregemisches wurde die wässrige Flüssigkeit von noch Unangegriffenem getrennt und destillirt. Das Destillat war stark sauer und roch nach Isobuttersäure. Die auf demselben schwimmenden, braunen Tröpfchen wurden abgehoben; sie haben einen eigenthümlichen Geruch; mit Brom zusammengebracht, entstanden weisse Kryställchen, deren Schmelzpunkt bei  $70^\circ$  lag. Der geringen Menge wegen konnte nur eine Brombestimmung, die 55 pCt. ergab, vorgenommen werden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkte die Silberlösung stark bromentziehend. Aus dem obigen, isobuttersäurehaltigen, wässrigen Destillat wurden Silbersalze gefällt mit deren Bestimmung sowie der Neudar-

stellung des Condensationsproduktes aus reinem Isobutylaldehyd zur Gewinnung grösserer Mengen seiner Oxydationsprodukte ich eben beschäftigt bin.

Stuttgart, Polytechnisches Laboratorium, 20. Januar 1879.

### 53. Carl Hell und Paul Schoop: Ueber Dibromcaprinsäure.

(Eingegangen am 31. December.)

Gelegentlich einer in Gemeinschaft mit Hrn. Medinger veröffentlichten Untersuchung über „Oxydation der Säuren des Rohpetroleums“<sup>1)</sup> hatte der eine von uns die Mittheilung gemacht, dass die bei der Oxydation des condensirten Valeraldehyds entstehende, und in ihrer Zusammensetzung der Petroleumsäure nahekommende Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  von dieser sich wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie mit Brom ein krystallisirbares Additionsprodukt giebt. Herr Gäss<sup>2)</sup>, welcher die Condensationsprodukte des Valeraldehyds genauer untersucht hatte, befand sich damals nicht im Besitz einer genügenden Menge der erwähnten Säure, um die Eigenschaften und Zusammensetzung ihres Bromadditionsprodukts genauer festzustellen. Bei der grossen Wichtigkeit welche die genauere Kenntniss desselben für die Beurtheilung der Constitution des condensirten Valeraldehyds und der daraus gebildeten Säure besitzt, schien es uns wünschenswerth, dasselbe in grösserer Menge darzustellen und so die noch fehlende Lücke auszufüllen. Zur Herstellung der als Ausgangspunkt dienenden Säure  $C_{10}H_{18}O_2$ , die man vielleicht passend — um ihre Abstammung aus Amylaldedyd anzudeuten — als Amydecylensäure bezeichnet, verfahren wir, wie früher angegeben; nur in Beziehung auf die Reinigung der Säure haben wir uns eines modificirten Verfahrens bedient. Statt die aus dem Oxydationsprodukte des condensirten Valeraldehyds abgeschiedene, rohe Säure durch öfters wiederholte und stets mit Verlust verbundene Fractionirung zu reinigen, haben wir die durch einmalige Rectification erhaltene Säure vom Siedepunkt 235—245° in das Kalksalz verwandelt und dieses aus Alkobol umkrystallisirt.

Das so erhaltene Calciumsalz bildet farblose, glänzende Nadelchen oder Blättchen, welche beim Reiben in der Acbatschale stark elektrisch werden. Es verlor beim Trocknen zwischen 105—110° 2.9 pCt., der Calciumgehalt wurde zu 9.95 pCt. bestimmt. Die Formel  $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca + \frac{1}{2}H_2O$  verlangt 2.4 pCt.  $H_2O$  und 10.2 pCt. Ca. Es ist fast unlöslich in Wasser und wird getrocknet von demselben gar nicht mehr benetzt, was bei der Abscheidung der freien Säure

1) Diese Berichte X, 461.

2) Inauguraldissertation, Freiburg 1876.