

Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate.

Von Ad. Lieben und S. Zeisel.¹

I. Abhandlung:

Crotonaldehyd und seine Derivate.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1880.)

Die Umwandlungen organischer Körper und namentlich ihre synthetische Darstellung haben durch die Arbeiten der letzten Decennien eine ausserordentliche Ausdehnung und Entwicklung erfahren. Allein so glänzend die auf diesem Gebiete errungenen Erfolge sind, so kann es doch nicht zweifelhaft sein, dass die Methoden, durch welche die zahlreichen Synthesen und Umwandlungen eines Körpers in einen anderen herbeigeführt wurden, im Allgemeinen gänzlich verschieden von jenen sind, welche die Natur für die gleichen oder für ähnliche Zwecke in Anwendung bringt. Während die Chemiker sich meist kräftig wirkender Agentien, wie starker Säuren, Alkalien, des Chlors, Chlorphosphors, Zinkäthyls, Natriums u. dgl. bedient, häufig auch hohe Temperaturen benützt haben, sehen wir die Synthesen im Pflanzenleibe sich bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen und unter Umständen, welche alle heftigen Actionen auszuschliessen scheinen. Wenn man den in der Natur sich abspielenden chemischen Processen nachgehen will, deren Ergründung für den Chemiker nicht minder wichtig ist, als für den Physiologen, so verdienen daher die Wirkungen schwacher Agentien und vielleicht in besonderem Grade diejenigen, die man in früherer Zeit als Contactwirkungen zu bezeichnen pflegte, unsere Aufmerksamkeit

¹ Vergl. die vorläufigen Mittheilungen: Anzeiger der kais. Akad. der Wiss. zu Wien (1877), p. 178; (1879), p. 86. Berichte der deutschen chem. Gesellsch. (1879), p. 570.

vor Allem auf sich zu ziehen. Von diesem Gedanken geleitet, hat Einer von uns schon vor langer Zeit die „Einwirkung schwacher Affinitäten auf Aldehyd“¹ zum Gegenstande einer Arbeit gemacht, und zwar wurde Aldehyd deshalb gewählt, weil er durch seine Veränderlichkeit eine für das Studium schwacher Eingriffe besonders geeignete, und zugleich durch die Einfachheit seiner Zusammensetzung besonders interessante Substanz schien.

Das von dem obenbezeichneten Gesichtspunkte erheblichsste Resultat, zu welchem jene Arbeit führte, war die Erkenntniss, dass unter dem Einflusse von Salzlösungen, die selbst keine Veränderung dabei erfahren, der Aldehyd sich in einen neuen Körper C_4H_6O verwandelt, so zwar, dass aus je 2 Mol. Aldehyd unter Austritt von H_2O ein complicirteres Molekül aufgebaut wird. Der wichtige Unterschied zwischen einer durch Kohlenstoffbindung oder durch Sauerstoffbindung herbeigeführten Vereinigung zweier Reste war zu jener Zeit noch nicht klar gelegt. Überhaupt wurde die Constitution des neuen Aldehydderivates C_4H_6O damals nicht weiter erforscht, und ist es bekanntlich das Verdienst Kekulé's in einer in jeder Hinsicht ausgezeichneten Arbeit² dies gethan und dem Körper C_4H_6O , den er als Crotonaldehyd erkannte, seine Stellung im chemischen System angewiesen zu haben.³

¹ Sitzungsber. der kais. Akad. der Wiss. 41, p. 649 (1860).

² Ann. der Ch. u. Ph., 162, p. 77 (1872).

³ Was mich damals am meisten interessirte, war die Entstehung des Körpers C_4H_6O durch den Einfluss von Salzlösungen, die selbst keine Veränderung dabei erleiden, und ich habe daher im Anschlusse an die publicirten Versuche damals, 1860 — 61, noch eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um zu ermitteln, welchen Salzen diese Wirkung zukommt. Ich entnehme meinen alten Notizen aus jener Zeit, dass concentrirte Lösungen von Manganchlorür, Eisenchlorür, Zinkchlorid, Zinksulfat bei Wasserbadhitze Aldehyd in C_4H_6O und noch höher siedende Producte verwandeln. In demselben Sinne, aber schwächer erfolgt die Wirkung von Alaunlösung. Besonders schwach wirken Glaubersalz- und Chloreciumlösungen ein; bei letzterer konnte ich erst bei Anwendung einer gesättigten Lösung Spuren von C_4H_6O erhalten. Lösungen von kohlensaurem Natron, sowie Barytwasser wirken wohl kräftig ein, liefern aber nicht C_4H_6O , sondern rothe, in Wasser unlösliche, sehr dicke Flüssigkeiten, die als Zwischenproducte von Aldehyd und Aldehydharz (wie wir heute sagen, höhere Condensations-

Auch sprach Kekulé den Gedanken aus, den der Eine von uns 12 Jahre früher bei dem damals viel weniger vorgeschrittenen Zustande der chemischen Synthese nicht auszusprechen gewagt hatte, dass nämlich die geheimnissvolle Rolle der Salze, deren grosse Bedeutung für das Pflanzenleben längst festgestellt, aber nicht erklärt ist, vielleicht durch die obigen Versuche eine Erklärung findet, — dass die Synthesen, die sich im pflanzlichen Organismus vollziehen, vielleicht wenigstens theilweise durch die Salze vermittelt werden, die sich in den Säften finden. In der That waren die obigen Versuche, die zur Entdeckung des Condensationsproductes C_4H_6O geführt hatten, mit organischsauren Salzen (ameisensaure, essigsäure, weinsaure Alkalien) angestellt worden, wie solche ohne Zweifel in den Pflanzensäften enthalten sind.

Wir haben uns nun, an jene alte Untersuchung anknüpfend, zur Aufgabe gestellt, einerseits die Wirkung von Salzlösungen, insbesondere auf Aldehyde, weiter zu erforschen, andererseits die dadurch zu erhaltenden Condensationsproducte sammt ihren nächsten Derivaten, die sämmtlich unbekannt oder wenig erforschten Körpergruppen angehören, näher zu studiren, endlich so viel als möglich das Gesetz aufzuklären, nach dem sich die Condensation zwischen gleichartigen oder auch ungleichartigen Molekülen vollzieht.

Unsere ersten Versuche bezogen sich auf den Propionaldehyd und auf ein durch Einwirkung von Salzlösungen daraus dargestelltes Condensationsproduct. Bald sahen wir uns jedoch veranlasst, auch den Crotonaldehyd in den Kreis unserer Untersuchungen aufzunehmen, und da dessen chemische Geschichte einfacher ist, halten wir es für zweckmässig, unsere Darlegung mit den Versuchen zu eröffnen, die sich auf Crotonaldehyd beziehen.

Darstellung von Crotonaldehyd. Zum Zwecke der Bereitung haben wir uns stets der Einwirkung einer Lösung von essigsaurem Natron auf Acetaldehyd bedient. 1 Volum concentrirter

producte als C_4H_6O) zu betrachten sind. Ich habe diese Versuche nicht publicirt, weil ich sie damals unterbrechen musste und später nicht dazu kam, sie wieder aufzunehmen, wie ich es immer beabsichtigt hatte.

Lieben.

Salzlösung wurde mit etwa 10 Vol. Acetaldehyd in Glasröhren oder starkwandige Kolben eingeschmolzen und durch 24 Stunden auf 100° erhitzt.

Ein Theil des Aldehyds blieb unverändert und konnte bei den einzelnen Operationen als flüchtigste Fraction zurückgewonnen werden, ein Theil wird in Crotonaldehyd, ein anderer Theil in schwer zu trennende Condensationsproducte übergeführt, die von 140° bis über 200° destilliren, und endlich verwandelt sich ein Theil in harzartige Substanzen, die bei der Destillation mit Wasserdampf im Rückstand bleiben.

Verhalten des Crotonaldehyds zu Natriumbisulfit. Soviele uns bekannt ist, liegt über dies Verhalten noch keine Angabe vor. Wir haben gefunden, dass sich Crotonaldehyd in concentrirter Natriumbisulfitlösung leicht und unter Erwärmen auflöst; nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen, die übrigens im Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Lösung der Krystalle zeigt den charakteristischen stechenden Geruch des Crotonaldehydes nicht mehr.

Wenn insoweit das Verhalten des Crotonaldehydes mit dem der bekannten (gesättigten) Aldehyde übereinstimmt, so zeigt sich dagegen ein wesentlicher Unterschied, sobald man den Crotonaldehyd aus seiner Verbindung wieder abzuseiden sucht. Wohl tritt auf Zusatz von kohlensaurem Natron zu einer Lösung, die 1 Molekül Bisulfit auf 1 Molekül Crotonaldehyd enthält, der charakteristische Geruch des Crotonaldehydes auf, doch entwickelt sich keine Kohlensäure und geht bei der Destillation nur eine Spur von einem stechend riechenden Öl über. Der Destillationsrückstand besteht aus einer wasserhellen gelblichen Flüssigkeit, in der sich kein Harz abgeschieden hat, und die die Verbindung in unzersetztem Zustande noch enthält. Dasselbe findet auch bei Anwendung eines Überschusses von kohlensaurem Natron statt.

Es ergibt sich daraus, dass die Natriumbisulfitverbindung des Crotonaldehydes bei weitem stabiler ist, als die entsprechenden Verbindungen der gesättigten Aldehyde. Wir werden auf die Zusammensetzung und Constitution dieser Verbindung, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind, in einer späteren

Mittheilung zurückkommen. Übrigens erinnert das Verhalten des Crotonaldehydes an das des Acroleins.

Verhalten des Crotonaldehydes zu Brom. Wenn man Brom in durch Eis gekühltes Crotonaldehyd langsam eintröpfeln lässt, so verschwindet es ohne Bromwasserstoff zu entwickeln, und zwar geht die Addition so lange fort, bis dem Gewicht nach 2 Br auf $1C_4H_6O$ eingetragen sind, wo dann Bromfärbung auftritt. In einem Versuche haben wir um 5.05 Grm. Crotonaldehyd bis zu beginnender Färbung mit Brom zu sättigen, 11.66 Grm. Brom verbraucht, während sich theoretisch 11.54 Grm. Brom berechnen. Das Product entspricht demnach der Formel $C_4H_6Br_2O$ und stellt ein schweres Öl dar, das nicht unzersetzt destillirt werden kann und das, auf -35° abgekühlt, nicht erstarrt, sondern nur dickflüssig wird. Bei längerem Stehen färbt es sich dunkel und gibt Bromwasserstoff ab. In concentrirter Natriumbisulfidlösung löst es sich unter Erwärmung vollständig auf; nach einigen Stunden erstarrt die Flüssigkeit zu einem festen weissen Krystallkuchen. Man darf aus diesem Verhalten wohl schliessen, dass das Bromadditionsproduct noch die Aldehydnatur bewahrt hat und demnach als Bibrombutyraldehyd betrachtet werden kann, wie es die Formel $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHO$ ausdrückt.

Reduction des Crotonaldehydes. Bisher liegen unseres Wissens keine Angaben über Reduction, sei es von Crotonaldehyd, sei es von anderen Aldehydecondensationsproducten vor, und doch bietet gerade die Reduction derartiger ungesättigter Aldehyde ein besonderes Interesse. Abgesehen von der Möglichkeit weiterer Condensationen oder der Bildung pinakonartiger Körper, selbst bei Annahme einer einfachen glattverlaufenden Reduction, drängt sich doch die Frage auf, ob der nascirende Wasserstoff sich an der Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung anlagern werde, ähnlich wie wir es für das Brom und Kekulé für den Chlorwasserstoff beobachtet haben, oder ob vielmehr die Aldehydkette den Angriffspunkt für die Wirkung des zugeführten Wasserstoffes abgibt. In beiden Fällen konnte denkbarer Weise als letztes Endproduct einer erschöpfenden Einwirkung von nascirendem Wasserstoff normaler Butylalkohol erhalten werden, doch war dies im zweiten Falle nicht sehr wahrscheinlich, sondern

musste man vielmehr erwarten, dass die Reaction bei der Bildung eines ungesättigten Alkohols (des bisher unbekanntes Crotonylalkohols) stehen bleiben werde.

Obgleich wir, ehe wir die Reduction des Crotonaldehydes in Angriff nahmen, bereits eine lange Reihe von Versuchen über die zweckmässigste Art der Reduction des Propionaldehydecondensationsproductes ausgeführt und dadurch Erfahrungen gesammelt hatten, gelangten wir gleichwohl nicht rasch zum Ziele.

Weder die Einwirkung von Zink und Schwefelsäure, noch von Zink und Salzsäure, noch von Natriumamalgam mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure (so dass die Flüssigkeit stets schwach sauer erhalten wurde) auf eine wässrige Lösung von Crotonaldehyd, führten uns zu den erwarteten Alkoholen; vielmehr wurde neben harzigen Producten ein zwar mit Wasserdampf destillirbares, doch hoch siedendes Öl erhalten.

Nicht glücklicher waren wir, als wir die Einwirkung von Zink und Chlorwasserstoffgas auf eine ätherische Lösung von Crotonaldehyd versuchten, wobei wir ein wenig gefärbtes zähes harzartiges Product erhielten. Auch die Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung der Natriumbisulfitverbindung des Crotonaldehydes, die durch eingeleitetes schweflig saures Gas stets sauer erhalten wurde (ein Versuch, auf den wir in einer späteren Mittheilung über die Natriumbisulfitverbindungen noch zurückkommen werden) gab nicht das gewünschte Resultat.

Endlich gelang die Reduction in vollkommen befriedigender Weise durch Anwendung des folgenden Verfahrens:

1 Theil Crotonaldehyd wurde in 15 Theilen 50^o/iger Essigsäure gelöst und mit 3 Theilen feiner Eisenfeile versetzt, darauf das Gemenge unter häufigem Umschütteln durch acht Tage bei Zimmer-Temperatur stehen lassen. Dann wurde gewöhnlich der Inhalt mehrerer Flaschen, deren jede mit etwa 25 Grm. Crotonaldehyd beschickt worden war, in einen Kolben übertragen und zur Beendigung der Reaction durch einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Wenn man hierauf abdestillirt, sieht man schon mit den ersten Wassertropfen ein leichtes Öl übergehen, das einen durchdringenden, doch angenehmen Geruch besitzt, während später der stechende Geruch des Crotonaldehydes sich geltend macht. Ein Theil des Öles löst sich übrigens in der allmähig

zunehmenden Menge des wässerigen Destillates wieder auf. Man trennt das Öl im Destillat von der wässerigen Schicht und gewinnt aus der letzteren durch eine Reihe von Destillationen den darin gelösten Theil des Öles. Die Menge desselben entspricht so ziemlich der des angewandten Crotonaldehydes.

Die weitere Verarbeitung geschieht nun in der Weise, dass zunächst der flüchtigste Theil des Öles, der den oben erwähnten von Crotonaldehyd ganz verschiedenen Geruch zeigt, aus dem Wasserbade abdestillirt, der Destillationsrückstand (um ihn von noch beigemengten Aldehyden zu befreien) mit Natriumbisulfitleösung geschüttelt, davon getrennt und mit verdünnter Kalilauge durch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Man destillirt dann ab, trennt die aufschwimmende ölige Schicht von der wässerigen und unterwirft diese noch einer Reihe von Destillationen, um hiedurch sowie durch Potaschenzusatz zu den ersten Destillationsfractionen den Theil der oberen Schicht möglichst vollständig zu gewinnen, der in der unteren aufgelöst ist.

Man hat so schliesslich als Resultat der Reduction des Crotonaldehydes zwei Producte erhalten, deren eines, an Menge weit geringere, noch vor der Behandlung mit Bisulfit und mit Kali aus dem Wasserbade abdestillirt worden ist, während das andere, das die Behandlung mit den genannten Agentien durchgemacht hat, einen relativ höheren Siedepunkt zeigt.

Das flüchtigere Product ist nicht anderes als Normalbutyraldehyd. Es destillirte nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei 75—78°, gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen schönen Silberspiegel, und mit concentrirter Natriumbisulfitleösung eine weisse krystallinische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung. Bei der mittelst feuchten Silberoxyds vorgenommenen Oxydation lieferte es neben einem Silberspiegel ein Silbersalz, das wir in sechs Fractionen successive krystallisiren liessen. Vier Fractionen davon wurden analysirt und zeigten folgenden Procentgehalt an Silber:

I	II	IV	VI
56.98	55.75	55.89	55.59

Mit Ausnahme der sehr kleinen ersten Fraction, in der wohl nur desshalb ein zu hoher Silbergehalt gefunden wurde, weil sie

stark reducirt war, stimmen die anderen Fractionen befriedigend untereinander und mit der Zusammensetzung des Silberbutyrats überein, welches 55·38% Silber enthält. Eine kleine Verunreinigung mit crotonsaurem Silber ist allerdings nicht ganz ausgeschlossen, da der oxydirte Butyraldehyd leicht mit Spuren von der Reduction entgangenem Crotonaldehyd verunreinigt sein konnte. Übrigens wurde zur weiteren Bestätigung, dass die durch Oxydation erhaltene Säure wirklich Buttersäure, und zwar Normalbuttersäure ist, aus einem Theil des Silbersalzes die Säure wieder in Freiheit gesetzt und in Calciumsalz verwandelt. Die in der Kälte gesättigte klare Lösung des Calciumsalzes zeigte das für Normalbuttersäure charakteristische Verhalten beim Erwärmen Krystallschüppchen auszuschleiden, die sich beim Erkalten wieder auflösten.

Das bei der Reduction erhaltene höher siedende Product, das die Hauptmenge ausmachte, zeigte nach sorgfältigem Trocknen durch Digestion mit geglühtem Kalk und mehrmaliger Destillation über Natrium einen nahezu constanten Siedepunkt bei 117—117·5°. Dieser Siedepunkt, der fast genau mit dem des normalen Butylalkohols zusammenfällt, die Art der Entstehung, endlich die Beobachtung, dass bei der Reduction zugleich mit diesem Körper Normal-Butyraldehyd gebildet wird, scheinen von vorneherein jeden Zweifel auszuschließen, dass die vorliegende Substanz etwas anderes sein könne, als normaler Butylalkohol. Eine eingehende Untersuchung hat uns jedoch gezeigt, dass in Wirklichkeit ein Gemenge von zwei Alkoholen hier vorliegt.

Zwei damit ausgeführte Analysen gaben folgende Resultate:

0·3287 Grm. Substanz gaben 0·784 CO₂ und 0·3745 H₂O.

0·166 Grm. derselben Substanz gaben 0·3965 CO₂ und 0·19 H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		C ₄ H ₁₀ O	C ₄ H ₈ O
Kohlenstoff	65·04	65·14	64·86	66·67
Wasserstoff	12·66	12·72	13·51	11·11
Sauerstoff	—	—	21·63	22·22
			100·00	100·00

Wie die Vergleichung zeigt, liegen die erhaltenen Zahlen zwischen den für die Formeln $C_4H_{10}O$ des Butylalkohols und C_4H_8O des Crotonylalkohols (Butyraldehyd ist ausgeschlossen) berechneten. Trotzdem würde man aus den Analysen allein noch nicht den Schluss zu ziehen wagen, dass die erhaltene Substanz von constantem Siedepunkte ein derartiges Gemenge sei. Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche lassen jedoch in dieser Hinsicht keinen Zweifel, und berechtigen uns zu dem Schlusse, dass bei der Reduction des Crotonaldehydes durch Eisen und Essigsäure drei Producte gebildet werden, nämlich normaler Butyraldehyd, normaler Butylalkohol und Crotonylalkohol. Die Anlagerung des nascirenden Wasserstoffes findet also, wie es scheint, gleichzeitig an beiden Angriffspunkten des Moleküls statt, an der Stelle der doppelten Bindung und zugleich an der Aldehydkette.

Die Ausbeute an Butyraldehyd ist in verschiedenen Operationen verschieden und kann unter Umständen sehr gering sein, indem statt seiner um so mehr Butylalkohol erhalten wird.

Verhalten des Alkoholgemenges zu Brom und darauf gegründete Trennungsversuche. Wenn man dem bei 117° siedenden Reductionsproduct des Crotonaldehydes, von dem oben Analysen mitgetheilt sind, tropfenweise Brom zusetzt, so verschwindet das zugefügte Brom ohne die Flüssigkeit zu färben und ohne HBr zu entwickeln, bis endlich eine Grenze erreicht wird, bei der ein weiter zugefügter Tropfen Brom dauernde Gelbfärbung hervorruft. Dabei hat sich herausgestellt, dass die aufgenommene Menge Brom gleich gross ist, mag man nun das trockene Product oder die Lösung desselben in Wasser der Behandlung mit Brom unterwerfen.

Da der normale Butylalkohol, dessen Gegenwart in dem Reductionsproducte kaum bezweifelt werden kann, kein Brom aufzunehmen vermag, so ist es wohl kein allzu kühner Schluss, die Addition von Brom auf die Anwesenheit eines ungesättigten Alkohols (Crotonylalkohols) zurückzuführen. Das so entstehende Additionsproduct konnte aber ein bequemes Mittel abgeben, die beiden Alkohole, deren Siedepunkte offenbar sehr nahe an einander liegen, von einander zu trennen. In der That ist uns die Abscheidung des Butylalkohols auf diese Weise sehr leicht

gelingen und zwar haben wir zwei Wege eingeschlagen, die beide zum Ziele führten.

Einmal haben wir die wässrige Lösung des bei 117° siedenden Reductionsproductes gebromt, wobei eine kleine Menge eines schweren Öles sich abscheidet, während der grösste Theil im Wasser gelöst bleibt. Indem wir diese Lösung mit schwefelsaurem Natron versetzten und mit Äther ausschüttelten, haben wir die im Wasser gelösten Producte gewonnen, darauf den Äther abdestillirt und den Rückstand, um Zersetzung des Bromürs möglichst hintanzuhalten, im Vacuum der Destillation unterworfen. Bei einem Drucke von 50 Mm. ging bei 56° eine alkoholisch riechende Flüssigkeit über, die alle Eigenschaften des normalen Butylalkohols besass.

Nach sorgfältigem Trocknen mittelst gechlühten Kalkes und wiederholter Destillation über kleinen Mengen Natrium zeigte sie (bei gewöhnlichem Druck) den corrigirten Siedepunkt $116^\circ 3$ und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2095 Grm. gaben 0.4985 CO_2 und 0.2498 H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$
Kohlenstoff	64.89	64.86
Wasserstoff	13.25	13.51
Sauerstoff	—	21.63
		<hr/> 100.00

Endlich wurde zur weiteren Bestätigung für die Natur der analysirten Substanz ein Theil derselben durch Erhitzen mit HBr im zugeschmolzenen Rohre in ein Bromür verwandelt, das an Siedepunkt und Zusammensetzung als normales Butylbromür erkannt wurde. Es destillirte fast vollständig bei $100.5 - 101^\circ$ (corr.) (das normale Butylbromür siedet unter 744 Mm. Druck bei 100.4°) und lieferte bei der Brombestimmung nach Carius folgende Werthe:

0.1203 Grm. Substanz lieferten 0.1651 AgBr .

In 100 Theilen:

	Gefunden	C_4H_9Br
Brom.	58·42	58·39

Der zweite und eigentlich bequemere Weg, den wir zur Abscheidung des Butylalkohols aus dem Reductionsproducte in Anwendung gebracht haben, geht dahin, das zunächst bereitete Bromadditionsproduct mit der 20fachen Menge Wasser am Rückflusskühler durch etwa 30 Stunden zu kochen. Wenn man dann etwa zwei Drittel der Flüssigkeit abdestillirt, so bleibt neben HBr eine nicht flüchtige, in Wasser lösliche Substanz (Butenylglycerin, auf das wir später zurückkommen) im Rückstand, während man aus dem Destillate theils direct, theils durch wiederholte Destillationen ein stechend riechendes Öl abscheiden kann, das die Eigenschaft besitzt, ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels zu reduciren.

Schüttelt man dasselbe mit Natriumbisulfidlösung, so geht der stechend riechende, Silberoxyd reducirende Körper (jedenfalls ein Aldehyd, vielleicht Crotonaldehyd) in die Lösung über, während normaler Butylalkohol ungelöst zurückbleibt.

Viel schwieriger als die Gewinnung des Butylalkohols ist diejenige des Crotonylalkohols, der nach unserer durch die schon mitgetheilten Versuche sehr wahrscheinlich gemachten Voraussetzung in dem bei 117° siedenden Reductionsproduct des Crotonaldehydes neben Butylalkohol enthalten ist. Bei der Behandlung mit Brom wird dieser Körper in ein Bromür übergeführt, dem man mit Wahrscheinlichkeit die Formel $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2OH$ beilegen darf. Die Bromverbindung des Crotonylalkohols lässt sich darnach auch als zweifach gebromten Normalbutylalkohol oder als Dibromhydrin eines noch unbekanntes Butenylglycerins betrachten. Die Reindarstellung dieses Bromürs ist uns bis jetzt nicht gelungen.

Beim Kochen mit Wasser wird es zerlegt und liefert neben HBr, Butenylglycerin und einen flüchtigen stechend riechenden, aldehydartigen Körper, wie dies schon aus der obigen Darlegung zu entnehmen ist.

Wir haben versucht, es durch Destillation bei verringertem Druck rein zu erhalten und haben beobachtet, dass nach dem Abdestilliren des begleitenden Butylalkohols, bei 50 Mm. Druck

bei 120—130° eine dickliche, fast farblose und geruchlose Flüssigkeit übergeht, die wir für das gesuchte Dibromür hielten. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen näherten sich jedoch mehr einer Verbindung C_4H_7BrO , die durch Abspaltung von HBr aus dem Dibromür hervorgehen könnte.

Bei einem anderen Versuch haben wir uns begnügt unter 20 Mm. Druck den Butylalkohol abzudestilliren und an dem Destillationsrückstand eine Brombestimmung vorzunehmen; auch hier wurde jedoch weniger Brom gefunden, als der Formel $C_4H_8Br_2O$ entspricht. Es weist dies darauf hin, dass entweder schon beim Bromiren selbst oder bei dem darauf folgenden gelinden Erhitzen, das zum Abdestilliren des Butylalkohols im Vacuum nothwendig ist, eine theilweise Abspaltung von HBr stattfindet. Fast zur Gewissheit wurde diese Vermuthung erhoben, als bei einer Partie Reductionsproduct, die wir bei Ausschluss von Wasser mit Brom behandelt hatten, der Nachweis gelang, dass der bei gelindem Erhitzen im Vacuum abdestillirte Butylalkohol auch Butylbromür beigemengt enthielt. Das Butylbromür verdankt höchst wahrscheinlich der Wechselwirkung zwischen Butylalkohol und $C_4H_8Br_2O$ oder dem daraus sich abspaltenden HBr seine Entstehung. In ähnlicher Weise wurde bei einer in Gegenwart von Wasser vorgenommenen Bromirung freie Bromwasserstoffsäure im Wasser nachgewiesen, die entweder aus dem Bibromür sich abgespalten hat, oder aus dessen Wechselwirkung mit Wasser entstanden ist. Wir beabsichtigen zur Aufklärung dieser Verhältnisse noch weitere Versuche anzustellen.

Da die Reindarstellung des Bibromürs $C_4H_8Br_2O$ so grosse Schwierigkeiten bot, so versuchten wir das unreine Bromür, das nach dem Abdestilliren des Butylalkohols im Vacuum als Destillationsrückstand verbleibt, einer Reduction mit nascirendem Wasserstoff zu unterwerfen. Wir vermutheten, dass die Reduction nicht bis zur Bildung von Butylalkohol fortschreiten, sondern sich auf Losreissung des angelagerten Broms beschränken und uns so zur Gewinnung des gesuchten Crotonylalkohols führen würde. Eine Verunreinigung des Bibromürs mit dem durch Abspaltung von HBr daraus hervorgehenden C_4H_7BrO erschien für diesen Zweck nicht bedenklich, da auch hier dasselbe Reductionsproduct zu erwarten stand.

Je 25 Grm. des beim Erhitzen im Wasserbade als Rückstand einer Destillation im Vacuum verbliebenen unreinen Bromürs wurden in je 1 Liter Wasser gegossen und allmählig mit 500 Grm. einprocentigen Natriumamalgams versetzt. Als nach Verlauf einiger Tage das Amalgam aufgebraucht war, wurde abdestillirt und das Destillat neuerdings mit 500 Grm. Natriumamalgam, die im Laufe einiger Tage in kleinen Portionen eingetragen wurden, behandelt. Dann wurde abdestillirt, und durch eine Reihe von Destillationen ein theilweise im Wasser gelöstes Öl ausgeschieden. Dies Öl wurde durch Destillation von einer Spur eines höher siedenden bromhaltigen Körpers befreit und mittelst Potasche, dann Kalk, endlich wiederholter Destillation über kleinen Mengen Natrium getrocknet. Es destillirte bei $117^{\circ}5-120^{\circ}$, zeigte einen dem Allylkohol ähnlichen, doch nicht stechenden Geruch und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2114 Grm. Substanz gaben 0·5136 CO_2 und 0·22 H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Kohlenstoff.	66·26	66·67
Wasserstoff	11·56	11·11
Sauerstoff.	—	22·22
		<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin-bottom: 5px;"/> 100·00

Die gefundenen Werthe nähern sich sehr stark denen, die sich für den gesuchten Crotonylalkohol $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ berechnen. Auch der beobachtete Siedepunkt stimmt mit dem, der sich für diesen Alkohol erwarten lässt, überein. Man begreift nun auch leicht, dass dieser Alkohol, wenn er mit Normalbutylalkohol gemengt erhalten wird, wie es bei der Reduction des Crotonaldehydes der Fall ist, sich nicht durch Destillation davon trennen lässt, sondern ein ziemlich constant bei etwa $117-118^{\circ}$ siedendes Product liefern muss, wie es in der That beobachtet wurde. Vollkommen rein ist aber der analysirte Crotonylalkohol noch nicht; vielmehr ist er wahrscheinlich mit circa 10% Butylalkohol verunreinigt, der entweder (was wir für das Wahrscheinlichere halten) in dem für die Reduction verwendeten Bromür schon enthalten war, oder aber bei der Reduction als Nebenproduct ent-

standen ist. Dass diese Verunreinigung wirklich vorhanden ist, lässt sich annähernd schon aus der obigen Analyse schliessen, noch sicherer aber ergibt es sich aus Bromirungsversuchen, die wir zu diesem Zwecke anstellten.

0.906 Grm. des analysirten Alkohols, vorsichtig bis zur beginnenden Färbung mit Brom versetzt, nahmen 1.778 Grm. davon auf (während sich für reinen Crotonylalkohol 2.013 Grm. Br berechnen). Daraus ergibt sich ein Gehalt von 88.3 Procent Crotonylalkohol in der untersuchten Substanz.

Bei einem zweiten Versuche nahmen 0.8744 Grm. desselben Alkohols, der aber diesmal in wässriger Lösung angewandt wurde, 1.7184 Grm. Brom auf, entsprechend 88.43 Procent Crotonylalkohol.

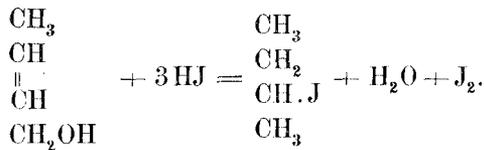
Wir hoffen, dass es uns gelingen wird, sei es auf dem hier eingeschlagenen Wege, sei es mit Hilfe des im Folgenden zu beschreibenden Butenylglycerins den Crotonylalkohol rein zu erhalten und werden dann auf das Studium dieses Körpers zurückkommen. Man darf sich davon einen Beitrag zur Kenntniss der so interessanten Gruppe ungesättigter primärer Alkohole versprechen, von denen der Allylalkohol bisher der einzige Repräsentant ist.

Nur einige Versuche, die wir mit dem bei 117° siedenden Gemenge der beiden Alkohole, das durch Reduction des Crotonaldehydes erhalten wird, ausgeführt haben, sollen hier noch erwähnt werden, da sie einige Schlüsse auf die Eigenschaften des Crotonylalkohols gestatten.

Verhalten des Alkoholgemenges zu Jodwasserstoff oder Jod und Phosphor. Wir wollten versuchen, ob der in dem Gemenge enthaltene Crotonylalkohol durch die genannten Agentien in Crotonyljodür oder aber unter Wasserstoffaddition in ein Butyljodür (voraussichtlich secundäres) verwandelt würde. War das erstere der Fall, so durfte man erwarten, dass es gelingen werde, das Crotonyljodür von dem gleichzeitig aus Normalbutylalkohol entstandenen Jodür durch Überführung in eine feste Quecksilberverbindung zu trennen, ähnlich wie eine solche für Jodallyl bekannt ist.

Das bei 117° siedende Gemenge von Normalbutyl- und Crotonylalkohol wurde in der Kälte mit gasförmigem HJ gesättigt,

im Dunkeln aufbewahrt, nach 2 Tagen neuerdings mit HJ gesättigt und der Einwirkung wieder 2 Tage Zeit gelassen. Die Flüssigkeit, die sich schon während des Einleitens gebräunt hatte, enthielt nun viel freies Jod und wurde mit verdünnter Natronlauge bis zur Entfärbung versetzt. Das erhaltene farblose, schwere Öl, das durch Einwirkung von Jodwasserstoff unter Vermeidung jeder Erwärmung entstanden war, destillirte nach Waschen und Trocknen bei 124—129° und gab bei Ausführung der V. Meyer'schen Reaction sehr schön die rothe Färbung in alkalischer, dagegen die blaue in saurer Lösung. Dieses Verhalten, sowie der Siedepunkt, endlich die Abscheidung von Jod bei der Bereitung lassen mit Sicherheit schliessen, dass das gewonnene Product ein Gemenge von Normalbutyljodür mit secundärem Butyljodür ist, welches letztere an Stelle des Crotonyljodürs aus dem ungesättigten Alkohol entstanden ist, im Sinne der Gleichung:



Im Wesentlichen die gleichen Resultate erhielten wir als wir auf das bei 117° siedende Alkoholgemenge Jod und Phosphor einwirken liessen. Zwar trat ein an Jodallyl erinnernder Geruch auf, der auf die Bildung von Crotonyljodür hinweist, doch verschwand er, sobald erwärmt wurde und das erhaltene Jodür erwies sich wie oben als ein Gemenge von normalem und secundärem Butyljodür. Auch gab es mit Quecksilber keinerlei Verbindung. Wir halten es übrigens für möglich, dass bei Anwendung anderer Verhältnisse der reagirenden Substanzen es doch noch gelingen könnte, aus Crotonylalkohol durch Jod und Phosphor Crotonyljodür zu gewinnen, während Jodwasserstoff dazu nicht geeignet erscheint.

Butenylglycerin. Wir haben schon oben bei der Abscheidung des Butylalkoholes die Bedingungen angegeben, unter denen Butenylglycerin entsteht. Wenn man, wie dort beschrieben, das bei 117° siedende Reductionsproduct des Crotonaldehydes (Gemenge von Normalbutyl- und Crotonylalkohol) mit Brom

sättigt, das Bromadditionsproduct mit überschüssigem Wasser am Rückflusskühler kocht, endlich $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit abdestillirt, so geht Normalbutylalkohol, begleitet von einem stechend riechenden aldehydartigen Körper, in das Destillat, während Butenylglycerin neben Bromwasserstoffsäure in Wasser gelöst im Destillationsrückstande verbleibt. Zur Beseitigung der Bromwasserstoffsäure wurde überschüssiges Bleioxyd eingetragen, damit gekocht, nach dem Erkalten abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb eine gelblich gefärbte, sehr dicke Flüssigkeit, die durch Ausziehen mit absolutem Alkohol, in dem sie sich in jedem Verhältniss löst, von etwas unlöslich zurückbleibendem PbBr_2 getrennt werden konnte. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb wieder eine sehr dicke Flüssigkeit von rein süßem Geschmack, die bei einem auf 27 Mm. verringerten Drucke der Destillation unterworfen bei $172\text{--}175^\circ$ (uncorr.) überging.

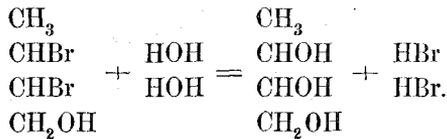
Die Destillation ist von einer nur sehr geringfügigen Zersetzung begleitet. Das destillirte Product stellte eine sehr schwach gelbliche, ausserordentlich dicke Flüssigkeit dar, die selbst in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther nicht krystallinisch, sondern nur zu einer glasartigen durchsichtigen Masse erstarrte. (Bekanntlich gelingt es auch beim gewöhnlichen Glycerin nur schwer, es zur Krystallisation zu bringen.) Die Analyse des durch längeres Stehen über Schwefelsäure getrockneten Productes ergab Zahlen, die mit der Formel eines Butenylglycerins $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ übereinstimmen.

0·1987 Grm. Substanz gaben 0·3325 CO_2 und 0·1725 H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$
Kohlenstoff	45·64	45·28
Wasserstoff	9·64	9·43
Sauerstoff	—	45·29
		<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 100·00

Die Entstehung dieses Glycerins darf man sich wohl in der Weise denken, wie es die folgende Gleichung ausdrückt:



Darnach lässt sich der neue Körper als gewöhnliches Glycerin betrachten, indem 1 H aus der primären Alkoholkette CH_2OH durch CH_3 ersetzt ist. Auch drückt die obige Formel aus, dass das neue Glycerin 2 secundäre Alkoholketten neben einer primären enthält, während vom gewöhnlichen Glycerin gerade das Umgekehrte gilt.

Diese Betrachtung liefert den Schlüssel zur Erklärung der im ersten Augenblick befremdlichen Thatsache, dass das hier beschriebene Butenylglycerin einen etwas niedrigeren Siedepunkt zeigt als das bekannte Glycerin, für welches bei 12 Mm. Druck der Siedepunkt bei $179^{\circ}5$ angegeben wird. In ganz ähnlicher Weise und wohl aus demselben Grunde liegt der Siedepunkt des Butylenglycols $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ um circa 12° niedriger als der des Trimethylenglycols $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, oder auch der Siedepunkt des Propylenglycols $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ niedriger als der des Äthylenglycols $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

Die folgenden, mit dem neuen Glycerin ausgeführten Versuche zeigen seine grosse Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Glycerin.

Triacetin des Butenylglycerins. 3 Grm. des obigen Glycerins wurden mit 20 Grm. Essigsäureanhydrid, in dem es sich leicht auflöste, in eine Glasröhre eingeschmolzen und durch 20 Stunden auf 150° erhitzt. Dann wurde das Rohr geöffnet und der bräunliche Inhalt destillirt, bis das Thermometer im Dampf 160° anzeigte. Die Destillation wurde nun Vorsichts halber bei einem auf 27 Mm. verringerten Druck ¹ fortgesetzt und nunmehr

¹ Diese, sowie die meisten Vacuumdestillationen, wurde in der Weise ausgeführt, dass in den Kork des mit Kühler und weiterhin mit der Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzten Destillirkolbens eine unten ausgezogene, beiderseits offene Thermometerröhre eingepasst war, die bis nahe auf den Grund reichte. In Folge dessen strich, sobald das Vacuum hergestellt war, fortwährend ein feiner Luftstrom durch die siedende Flüssigkeit. Der Druck im Apparat wurde durch diese Disposition nur um wenige Millimeter erhöht, dagegen wurde aber das sonst so lästige Stossen ganz oder fast ganz vermieden.

ging das ganze Product bis auf einen sehr geringen theerartigen Rückstand bei 153—155° (uncorr.) über.

Das Destillat stellte eine wasserhelle, etwas dickliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit dar, von schwachem, aber angenehmem Geruche.

Die Analyse führte zur Formel des Butenyltriacetins, $C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$.

0·3785 Grm. gaben 0·7139 CO_2 und 0·2379 H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$
Kohlenstoff	51·44	51·72
Wasserstoff	6·98	6·90
Sauerstoff	—	41·38
		<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 100·00

Eine weitere Bestätigung erhält diese Analyse und ihre Deutung durch eine Zersetzung des Triacetins, die wir mittelst überschüssigen Wassers im zugeschmolzenen Rohr vornahmen. 0·5202 Grm. Triacetin mit der 40fachen Menge Wasser durch 30 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 160° erhitzt, lieferten 0·3966 Grm. freigewordener Essigsäure (durch Titration bestimmt) d. i. 76·24%, während sich theoretisch, bei Annahme vollständiger Zersetzung, 77·59% Essigsäure berechnen würden.

Wir haben endlich noch versucht, das Butenyltriacetin bei gewöhnlichem Drucke zu destilliren und haben uns überzeugt, dass es unzersetzt übergeht und bemerkenswerth constant siedet. Der aus der Calibrationstabelle und für den herausragenden Quecksilberfaden corrigirte Siedepunkt wurde bei 261·8° gefunden bei dem auf 0° reducirten Bar. 740·2 Mm.

Nach Wurtz siedet das Triacetin des gewöhnlichen Glycerins bei 268°, also bei einer etwas höheren Temperatur, ganz entsprechend den oben bei Vergleichung der Siedepunkte der Glycerine selbst gemachten Beobachtungen.

Einwirkung von HJ auf Butenylglycerin. Nach Analogie mit dem gewöhnlichen Glycerin, welches mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure bekanntlich Isopropyljodür liefert, durfte man erwarten, aus dem hier beschriebenen Butenylglycerin,

wenn ihm die oben beigelegte Constitution zukommt, secundäres Butyljodür zu erhalten. Der Versuch hat unsere Erwartung bestätigt.

Das Butenylglycerin scheidet mit rauchender Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte Jod aus. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohre wurde mit Wasser verdünnt und destillirt. Es ging mit den Wasserdämpfen ein schweres Öl über, das bei 117—120° siedete und bei Vornahme der V. Meyer'schen Reaction die blaue Pseudonitrolfärbung gab. Auf essigsäures Silber bei Gegenwart von Eisessig wirkte es schon bei gewöhnlicher Temperatur sogleich ein, und entwickelte ein Gas (Butylen), welches von Brom absorbiert wurde und damit nach Entfernung des überschüssigen Broms ein schweres farbloses Öl (Butylenbromür) lieferte.

Aus alledem folgt, dass das Product der Einwirkung überschüssiger Jodwasserstoffsäure auf Butenylglycerin secundäres Butyljodür ist.

Seine Entstehung erfolgt nach der Gleichung:



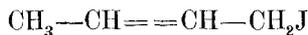
Crotonyljodür aus Butenylglycerin. Bekanntlich liefert gewöhnliches Glycerin mit Jod und Phosphor Allyljodür, das jedoch meist mit Isopropyljodür gemengt erhalten wird. Um die Bildung des letzteren zu vermeiden, scheint es zweckmässig einen Überschuss von Glycerin relativ zu Jod und Phosphor in Anwendung zu bringen.

Wir versuchten nun, ob es gelinge, bei Beobachtung der angedeuteten Vorsicht, aus Butenylglycerin ein dem Jodallyl vergleichbares Crotonyljodür zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurden 5.7 Grm. trockenes Butenylglycerin mit 1.9 Grm. gepulverten Jods unter Erwärmen und Umschütteln gemengt und darauf, während ein langsamer Kohlen säurestrom durch den Apparat strich, 0.3 Grm. Phosphor in kleinen, sorgfältig getrockneten Stückchen allmählig eingetragen. Nach jedem Eintragen eines Phosphorstückchens wurde erwärmt, um

die Reaction herbeizuführen, die sich sonst in der Kälte nur sehr träge vollzieht.

Es ging etwas Wasser und ein schweres, gelbes Öl über, während ein Rückstand von harzartiger Beschaffenheit hinterblieb. Das gelbe Öl, das einen dem Jodallyl ähnlichen Geruch besass, wurde vom Wasser getrennt und, da es etwas Phosphor enthielt, so lange mit Jod versetzt, bis es gefärbt blieb, hierauf mit alkalischem, dann reinem Wasser gewaschen, mittelst Chlorecalcium getrocknet und destillirt. Es ging bei 131—133° vollständig über. Dieser hohe Siedepunkt, der nicht nur höher als der des secundären Butyljodürs, sondern selbst höher als der des normalen primären Butyljodürs liegt (gerade wie oben für den Crotonylalkohol ein etwas höherer Siedepunkt als der des normalen Butylalkohols beobachtet wurde), lässt keinen Zweifel, dass hier Crotonyljodür erhalten worden ist, und macht es zum Mindesten wahrscheinlich, dass diesem Körper die Formel



zukommt, die ihn als ein primäres Alkyljodür, entsprechend dem früher beschriebenen Crotonylalkohol, erscheinen lässt.

Die Analyse des mittelst trockenen molecularen Silbers von etwas Jod befreiten Productes gab Zahlen, die ziemlich gut für Crotonyljodür $\text{C}_4\text{H}_7\text{J}$ stimmen.

0·1868 Grm. Substanz gaben 0·181 CO_2 und 0·07 H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	$\text{C}_4\text{H}_7\text{J}$
Kohlenstoff	26·43	26·37
Wasserstoff	4·16	3·85
Jod	—	69·78
		<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin-bottom: 5px;"/> 100·00

Obgleich der hohe Siedepunkt und der scharfe Geruch hinreichende Bestätigung für die richtige Deutung dieser Analyse geben, wurde gleichwohl noch das Verhalten des gewonnenen Jodürs zu Quecksilber geprüft, da bekanntlich das Allyljodür in dieser Hinsicht ein von dem der gesättigten Jodüre ganz abweichendes Verhalten zeigt.

Das Crotonyljodür mit metallischem Quecksilber geschüttelt, erstarrte nach einigen Minuten zu einer festen gelben, noch von Quecksilberkügelchen durchsetzten Masse. Diese wurde in heissem 98procentigem Alkohol gelöst und krystallisirte beim Erkalten des Filtrates rein weiss aus. Die Krystalle färbten sich jedoch rasch gelb und gaben bei der Analyse keine stimmenden Zahlen. Immerhin wird durch diese Versuche der Charakter des Jodürs als einer ungesättigten Verbindung bestätigt.

Einwirkung von Oxalsäure auf Butenylglycerin.

Wir haben diesen wichtigen Versuch, der zu einem bequemen Verfahren führen kann, um vom Butenylglycerin zum Crotonylalkohol in ähnlicher Weise zu gelangen, wie man jetzt Allylalkohol aus gewöhnlichem Glycerin darstellt, bisher nur in kleinem Massstabe durchgeführt.

Wir gingen dabei in ganz ähnlicher Weise vor, wie es Tollens für gewöhnliches Glycerin empfiehlt, wendeten eine Oxalsäure an, die mit $\frac{1}{2}$ Procent Salmiak und $\frac{1}{2}$ Procent Kochsalz gemengt war, und trugen successive 1.25 Grm., 1 Grm., 0.75 Grm., 0.5 Grm. und wieder 0.5 Grm. dieser unreinen Oxalsäure in 5 Grm. trockenes Butenylglycerin ein. Nach jedem Eintragen von Oxalsäure wurde allmählig ansteigend bis etwa 255° erhitzt und dann vor dem Zusatz der nächsten Portion Oxalsäure wieder erkalten lassen. Die beobachteten Erscheinungen waren im Wesentlichen dieselben wie bei der Verarbeitung von gewöhnlichem Glycerin. Es entwickelte sich Kohlensäure und destillirte erst wässrige Ameisensäure, während bei den höheren Temperaturen eine klare, stechend riechende Flüssigkeit überging, die sich trübte und ölige Tropfen abschied, als sie in das wässrige Destillat herabfiel. Das gesammte, aus 2 Schichten bestehende Destillat wurde am Rückflusskühler mit Kalilauge gekocht, wobei der stechende Geruch verschwand, und darauf der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging ein Öl über, das abgehoben wurde, während eine zweite Partie Öl aus der wässrigen Schicht des Destillates, in der es gelöst war, durch wiederholte Destillation und Zusatz von Potasche abgeschieden werden konnte. Die beiden öligen Producte wurden vereint und mit geglühter Potasche getrocknet. Bei der Destillation stieg der Siedepunkt von etwa 100° bis gegen 200°, und zwar erwiesen

sich die flüchtigeren Fractionen, die bis etwa 130° übergangen, bedeutend löslicher in Wasser, als die höher siedenden. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, dass dieselben zum grossen Theil aus Crotonylalkohol bestehen und beabsichtigen auf die hier beschriebene Reaction wieder zurückzukommen, um sie genauer zu studiren. Einstweilen sei noch erwähnt, dass die zwischen 115 und 130° destillirende Fraction, die die Hauptmenge darstellt, schon in der Kälte durch eine Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt wird und dass dabei der charakteristische Geruch von Crotonaldehyd in unverkennbarer Weise auftritt.
