

Über Condensationsproducte des Isobutyraldehydes.

Von **W. Fossek.**

(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1881.)

Über Aufforderung des Herrn Professor Lieben liess ich eine concentrirte Natriumacetatlösung auf Isobutyraldehyd einwirken, in der Erwartung, analoge Körper, wie sie unter Einfluss dieses Salzes aus Acetaldehyd hervorgehen, zu erhalten. Die dabei entstandenen Producte sind der Gegenstand der folgenden Untersuchungen.

Zur Darstellung des Isobutyraldehydes wendete ich so ziemlich dasselbe Verfahren an, welches Lipp¹ gebrauchte, nur brachte ich einige kleine Abänderungen in Anwendung, die an sich nicht bedeutend, doch eine nicht unbeträchtliche Besserung in der Ausbeute im Gefolge zu haben scheinen. In einen mit Isobutyralkohol (200 Grm.) beschickten Kolben, der vorher im Wasserbade auf 90° erwärmt wurde und durch den ein langsamer Kohlensäurestrom ging, liess ich eine für die Oxydation der nur halben Menge Alkohol hinreichende berechnete Menge stets warm gehaltenen Chromsäuregemisches (133 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 450 Grm. H_2O , 180 Grm. H_2SO_4) in kleinen Tropfen einfließen, während gleichzeitig die Destillation des Aldehydes von statten ging. Dieses Verfahren ergab an bei 60—64° siedendem Isobutyraldehyd, der ohne weitere Reinigung zu den ferneren Versuchen verwendet wurde, eine Ausbeute von nahezu 64 Procent von dem in Verwendung genommenen Alkohol entgegen 45 Procent nach Lipp.

In den Literaturangaben der letzten Jahre finden öfter Producte Erwähnung, welche durch Behandlung des Isobutyraldehydes mit Kaliumhydrat, mit Chlor oder mit kohlensaurem

¹ Ann. Chem. Pharm. 205, 1.

Kalium entstanden sind, die meistens schon vom Autor für Condensations- oder Polymerisationsproducte gehalten werden, deren nähere Erforschung aber noch niemals hinreichend vorgenommen wurde.

Schon als Pfeiffer ¹ die nächsten Derivate des Isobutyraldehydes näher untersuchte, erwähnt er eines eigenthümlich riechenden zwischen 145—155⁰ übergehenden Körpers, der durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Isobutyraldehyd entstand.

Auch Krämer ² beobachtete schon beim Einleiten von Chlor in unreinen Isobutyraldehyd die Bildung eines „Condensationsproductes“, das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, sich bei der Destillation, die bei 170⁰ begann, zersetzte.

In letzterer Zeit hat es Urech ³ versucht, auf dem von Gäss und Hell beim Valeraldehyd mit Erfolg eingeschlagenen Wege, durch ein Zwischenproduct zu den Condensationsproducten des Isobutyraldehydes zu gelangen. Durch Behandeln des Isobutyraldehydes mit Pottasche erhielt er einen zähflüssigen polymeren Körper, der sich bei der Destillation zersetzte und zwar unter Abscheidung von Isobutyraldehyd, Wasser und höher siedenden esterartig riechenden Verbindungen. Diese letzteren zerlegte er in einen über 200⁰ siedenden restirenden Theil und ein bei 155⁰ übergehendes Product, dessen Elementaranalyse ihn bestimmte, diesen Körper als eine Zusammenlagerung dreier Moleküle Isobutyraldehyd unter Austritt eines H₂O entstanden zu denken und demnach für ihn die Formel C₁₂H₂₂O₂ aufzustellen. Die über 200⁰ siedende, gelbgefärbte, verschieden riechende und weniger leicht bewegliche Substanz unterwarf er keiner weiteren Untersuchung, da er durch die Destillation kein innerhalb engerer Grenzen übergehendes Product abzuseiden vermochte.

Mit diesen bisher nur in den angeführten wenig scharfen Umrissen beschriebenen Körpern zeigen die Producte viele Ähnlichkeit, die ich durch die Einwirkung von Natriumacetat auf Isobutyraldehyd erhielt, so dass ich ihre Identität mit diesen fast vermuthen möchte.

¹ Ber. d. chem. Ges. V. 699.

² Ber. d. chem. Ges. VII. 252.

³ Ber. d. chem. Ges. XII. 191 u. 1744.

Darstellung der Condensationsproducte.

Verschiedene Versuche zur Ermittlung des zur Bildung von Condensationsproducten günstigsten Verhältnisses von Natriumacetat zu Isobutyraldehyd führten zu dem Ergebniss, dass weder die Menge der zugesetzten Salzlösung, noch deren Concentration von erheblichem Einfluss auf die Codensation selbst zu sein scheint. Diese im ersten Augenblicke etwas befremdende Wahrnehmung scheint mir aber mit der geringen Löslichkeit des Isobutyraldehydes in Wasser- und Salzlösungen im Zusammenhange zu stehen. Die Einwirkung der beiden Flüssigkeiten wird vornehmlich auf ihre Berührungsflächen beschränkt sein, deren Dimensionen aber bis zu einem gewissen Grade ziemlich unabhängig von der Menge bleiben.

Kaliumacetat scheint weniger energisch zu wirken, als das Natriumsalz. Zinkchlorid in sehr geringer Menge zugesetzt, verwandelte nach einiger Zeit und ohne Anwendung von Erwärmung sämmtlichen Isobutyraldehyd in die trimolekulare polymere Modification.

Nach dem von Lieben und Zeisel bei verschiedenen Aldehyden schon angewandten Verfahren, schloss ich gleiche Volume von Isobutyraldehyd und einer concentrirten Natriumacetatlösung in Glasröhren ein und setzte diese durch 60—70 Stunden im Luftbade einer Temperatur von circa 150° aus. Nach dieser Zeit wurde der gesammte Inhalt der Röhren, dessen Aldehydschichte inzwischen merklich ihr Volum verringert und eine gelbbräunliche Farbe angenommen hatte, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wodurch eine theilweise Trennung der entstandenen Producte erreicht wurde.

In die Vorlage ging als mit Wasserdämpfen flüchtig zuerst der unverändert gebliebene Aldehyd und später ein von diesem ganz verschieden angenehm esterartig riechendes etwas gelblich gefärbtes Product über, das sich in der Aldehydschichte löste. Im Rückstand, also mit Wasserdämpfen nicht oder nur wenig flüchtig verblieb auf der Natriumacetatlösung schwimmend, neben wenig gelblichem Harz, ein ziemlich dickflüssiges gelbbraunes Öl von ganz eigenartigem aber schwachem Geruch.

Den mit Wasserdampf flüchtigen Theil will ich als I., den im Rückstand gebliebenen als II. Product beschreiben.

I. Product.

Das mit Wasserdampf übergegangene Destillat bestand aus zwei Schichten; einer zum grössten Theil aus Isobutyraldehyd bestehenden, oberen öligen und einer wässerigen. Dieser letzteren wurden vorerst durch eine Reihe von Destillationen die darin in geringem Masse gelösten öligen Producte entnommen und diese dann mit der öligen Schichte vereinigt, weiter ausfractionirt.

Bis 120° ging neben etwas Wasser eine wasserhelle Flüssigkeit über, die noch immer den charakteristischen Geruch des Isobutyraldehydes zeigte. Das Destillat färbte sich über 120° gelblich und ein angenehmer esterartiger Geruch trat hervor, der nun alle Fractionen, die bis 150° übergangen, begleitete.

Mit dieser Temperatur aber fing zugleich die Substanz im Destillirkölbchen an, sich unter Braunfärbung und mit Knistern begleiteter Wasserabspaltung zu zersetzen. Wurde demungeachtet weiter erhitzt, so destillirte unter beharrlichem Steigen der Quecksilbersäule des Thermometers ein dickflüssiges, gelbes Öl von scharfem und brenzlichem Geruch und eben solchem Geschmack über, bis gegen 350° die Destillation stille stand und eine theerartig aussehende und frappant nach Theer riechende Masse zurückblieb.

In Folge dieser Wahrnehmung schien es zweckmässig, die fernere Bearbeitung in der Weise vorzunehmen, dass aus den unter normalen Druck bis 130° übergegangenen Fractionen zuerst der Isobutyraldehyd abgetrennt und zu weiteren Condensationen verwendet wurde, während die dabei zurückbleibenden höher siedenden Theile die Destillation im Vacuum erfuhren.

Dabei ist zu erwähnen, dass der aus diesen Fractionen wieder gewonnene Isobutyraldehyd einen bedeutend niedrigeren Siedepunkt zeigte, (bei 56°) als der ursprünglich zur Condensation verwendete (der von 60 — 64° übergang), was wohl darauf hindeutet, dass das als Verunreinigung im Aldehyd vorhanden gewesene Aceton vom Natriumacetat nicht angegriffen und darum in relativ grösserer Menge in dem wiedergewonnenen Theile des Isobutyraldehydes enthalten ist.

Die unter gewöhnlichem Luftdruck über 130° siedenden Theile spalteten sich durch Fractionirung im evacuirten Raume bei circa 18 Mm. Druck in zwei Hauptfractionen, von welchen

die eine zwischen 50 und 70°, die andere, der Menge nach weit geringere, bei 140° übergang. Nach dieser Abtrennung des höher siedenden Productes, das sich identisch mit dem erwies, welches bei der ersten Destillation mit Wasserdämpfen mit dem Natriumacetat im Rückstand blieb und auch mit diesem vereinigt wurde, konnte das weitere Ausfractioniren des niederer siedenden Theiles wieder unter Atmosphärendruck vorgenommen werden, ohne dass die geringsten Zersetzungs-Erscheinungen auftraten.

Nach einer Reihe von Destillationen, bei welchen, wie bei allen früheren, jede Berührung mit Luft sorgfältigst vermieden und welche daher sämmtlich im Kohlensäurestrom vorgenommen wurden, erhielt ich ein bei 149—151° übergehendes, wasserklares und ziemlich dünnflüssiges Product von dem schon oft erwähnten angenehmen, esterartigen Geruch, das mit frischgeschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum davon abdestillirt wurde. Die Elementaranalysen, zu welchen ich Kupferoxyd verwendete, ergaben mir einige Schwierigkeiten, indem ich so lange einen zu niederen Percentgehalt an Kohlenstoff fand, bis ich die Ursache davon in unvollständiger Verbrennung erkannte und das Kupferoxyd mit Bleichromat vertauschte. Die mit Bleichromat ausgeführten Analysen gaben folgende Zahlen:

| | | | | |
|------|----------------------------|------------------------|-----|-------------------------|
| I. | 0,2572 Grm. Substanz gaben | 0,7210 CO ₂ | und | 0,2564 H ₂ O |
| II. | 0,1803 | 0,5033 | | 0,1823 |
| III. | 0,2468 | 0,6842 | | 0,2403 |

Für 100 Theile:

| Berechnet für C ₈ H ₁₄ O | Gefunden | | |
|---|----------|-------|-------|
| | I. | II. | III. |
| C = 76,19 | 76,45 | 76,13 | 75,62 |
| H = 11,11 | 11,00 | 11,23 | 10,85 |
| O = 12,70 | | | |
| <hr/> | | | |
| 100,00 | | | |

Die gefundenen Zahlen zeigen genügende Übereinstimmung mit denen, welche dem Körper C₈H₁₄O zukommen. Seine Entstehung findet Ausdruck durch die Gleichung:



Er reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels und gibt mit Natriumbisulfit eine krystallinische

Verbindung, durch welche Eigenschaften seine Aldehydnatur ausser Zweifel steht. Bei der Natriumbisulfitverbindung ist zu erwähnen, dass diese Verbindung nicht aus einer Lösung des Körpers $C_8H_{14}O$ in gesättigter Natriumbisulfitlösung (wie beim Crotonaldehyd) hervorging, sondern dass sich die krystallinische Verbindung nach einigem Umschütteln der beiden Flüssigkeiten abschied, ohne dass eine Lösung dabei zu bemerken war. Auch beim Zusetzen von Soda zu einer wässerigen Lösung dieser Verbindung, zeigte diese ein anderes Verhalten, als die analoge Verbindung des Crotonaldehydes, indem sie dadurch zerlegt und nahezu alles Condensationsproduct abgeschieden wurde.

Bromaddition. Wurde in ein mit Eis gut gekühltes Substanzröhrchen, das das erhaltene Condensationsproduct enthielt, Brom in kleinen Tropfen einfallen gelassen, so verschwanden die ersten unter starkem Zischen spurlos in der Flüssigkeit, die später zugesetzt aber brachten in dieser eine Missfärbung hervor, welche das Ende der Reaction nicht erkennen und so die quantitative Bestimmung der verbrauchten Brommenge nicht ausführen liess. Ich versuchte daher ein Verdünnungsmittel anzuwenden. Bei einem ersten Versuche wurden 0,3021 Grm. Substanz mit der zehnfachen Menge trockenen Schwefelkohlenstoffes versetzt und bei guter Kühlung Brom in kleinen Tropfen und langsam zugesetzt, bis die rothe Färbung nicht mehr verschwand. Ich verbrauchte dazu 0,3878 Grm. Brom, während nach der Theorie ($C_8H_{14}O + Br_2$) sich 0,3756 Grm. berechnen. Ein zweiter Versuch, bei welchem ich das zugesetzte Brom mit Schwefelkohlenstoff verdünnt hatte, ergab auf 0,2217 Grm. $C_8H_{14}O$ eine verbrauchte Brommenge von 0,2938 (theoretisch 0,2815). Mit saurem schwefligsauren Natron lieferte auch das Bromadditionsproduct noch eine krystallinische Verbindung.

Durch diese Addition von 2Br auf 1 Molekül $C_8H_{14}O$ ist die Stellung dieses Productes, dessen Aldehydnatur schon erwiesen wurde, als in die Reihe der ungesättigten Verbindungen gehörend, wohl zur Genüge festgestellt.

In welcher Weise aber die Entstehung dieses Körpers durch Zusammenlagerung 2 Moleküle C_4H_8O unter Austritt eines H_2O gedacht werden kann, welche Stelle die doppelte Bindung einnimmt, darüber konnten mir möglicherweise die Oxydations-

producte einigen Aufschluss geben, deren Darstellung ich nun unternahm.

Oxydationsversuche. Die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf den ungesättigten Körper $C_8H_{14}O$ konnte nach den von Lieben und Ziesel bei den Aldehydcondensationsproducten $C_6H_{10}O$ und C_5H_8O gemachten Beobachtungen, je nach ihrer mehr weniger energischen Wirkung verschieden verlaufen. Bei Anwendung starker Oxydationsmittel stand wohl eine Zerreissung des complicirten Moleküls und dadurch bedingte Entstehung niederer zusammengesetzter Säuren in Aussicht. Bei weniger kräftig wirkenden konnte jedoch auch die Entstehung einer dem condensirten Aldehyd entsprechenden ungesättigten Säure von der Formel $C_8H_{14}O_2$ erwartet werden. Demgemäss brachte ich zwei Verfahren in Anwendung, deren eines auf der stark oxydirenden Wirkung des Bichromates, deren anderes aber auf der wenig heftigen Einwirkung des Sauerstoffes der Atmosphäre beruhte.

Wurde Kaliumbichromat in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit dem Condensationsproduct zusammengebracht, so trat nach einigen Tagen und ohne Anwendung irgend welcher Erwärmung eine vollständige Reduction des Bichromates ein. Bei der Destillation der grünen Flüssigkeit mit Wasserdampf ging ein stark saures wässriges Destillat über, auf dessen Oberfläche neben nicht angegriffener Substanz ein ganz eigenthümlich nach der gelben Rübe (*Daucus Carota*) riechendes Öl schwamm, das auch theilweise in der Flüssigkeit gelöst war. Dieses neutrale Öl wurde zwar oberflächlich isolirt, doch wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht. In dem bei der Destillation im Kolben gebliebenen grünen Rückstand ergab die Prüfung auf fixe Säuren kein Resultat.

Aus dem die entstandenen sauren Producte in wässriger Lösung enthaltenden Destillate wurden durch fractionirte Sättigung mittelst frisch gefälltem kohlelsauren Kalk und darauffolgender Destillation fünf Fractionen von Kalksalzen abgeschieden.

Die Ca-Bestimmung der beiden ersten und der beiden letzten Fractionen ergab in den bei 100^0 getrockneten Substanzen folgende Zahlen:

| | | | | | |
|-------------|--------|----------|-------|--------|-----|
| I. Fraction | 0,3604 | Substanz | gaben | 0,1334 | CaO |
| II. „ | 0,3176 | „ | „ | 0,1120 | „ |
| IV. „ | 0,3306 | „ | „ | 0,0920 | „ |
| V. „ | 0,1988 | „ | „ | 0,0534 | „ |

Ergibt Ca in 100 Theilen:

| Gefunden. | Berechnet auf essigs. Calcium. |
|--|-----------------------------------|
| I. Fract. . . . 26,43 } II. „ . . . 25,19 } | 25,31 |
| | auf isobuts. Calcium. |
| IV. Fract. . . . 19,87 } V. „ . . . 19,18 } | 18,69 |

Die Zahlen der II. Fraction kommen den auf essigsäuren, die der V. Fraction den auf isobuttersäuren Kalk (durch die leichtere Löslichkeit im heissen als im kalten Wasser als dieser erkannt) berechneten ziemlich nahe und lassen daher die Entstehung dieser beiden Säuren bei der Oxydation dieses Condensationsproductes durch Kaliumbichromat als erwiesen erscheinen. Dennoch scheinen mir diese Daten zur Entscheidung für die Constitution der Formel nicht hinreichend zu sein, und ich will vorerst neue weitere Versuche anstellen, bevor ich mich für die Aufstellung einer Structurformel entscheide.

Die Oxydation, die durch den Sauerstoff der Luft bewerkstelligt werden sollte, veranstaltete ich in der Weise, dass ich die Substanz in einem flachen Schälchen über Kaliumhydrat circa zwei Monate der Berührung mit trockener Luft aussetzte. Ab und zu leitete ich auch einen Sauerstoffstrom darüber.

Die Flüssigkeit im Schälchen wurde unter dem Einfluss der Luft, ohne sich dunkler zu färben, dickflüssig und zeigte keine merkliche Volumabnahme. Das Kaliumhydrat zerbröckelte nach dieser Zeit bei Berührung und erschien gelb gefärbt.

Nun schied ich vorerst die vom Kaliumhydrat aufgenommenen wie ich erwarten konnte, flüchtigsten Säuren, durch Versetzen desselben mit verdünnter Schwefelsäure und nachheriger Destillation ab und sättigte das saure Destillat vollständig mit kohlensaurem Kalk.

Das resultirende bei 100^o getrocknete Salz gab bei der Ca-Bestimmung folgende Zahlen:

0,3466 Grm. Substanz ergaben 0,1184 CaO.

In 100 Theilen:

| Gefunden. | Berechnet für essigsäures Calcium. |
|------------|---------------------------------------|
| Ca = 24,39 | 25,31 |

Den dickflüssigen Inhalt des Schälchens unterwarf ich so lange der Destillation mit Wasserdampf, bis das übergehende Destillat kaum mehr auf blaues Lakmuspapier reagierte. Dabei zeigte es sich, dass die angewandte Substanz fast vollständig oxydirt war, denn an der Oberfläche des Destillates erschienen nur wenige kleine Tröpfchen, die nach Absättigung des sauren Destillates nicht verschwanden und sich durch den Geruch als unverändertes Condensationsproduct erkennen liessen.

Der wässrige Rückstand im Kölbchen war gelblich gefärbt, aber vollkommen klar und von stark saurer Reaction. Durch Sättigung dieses Rückstandes, sowie des Destillates mit kohlen-saurem Kalk erhielt ich zwei Salzlösungen, welche ich im Wasserbade etwas einengte und im Vacuum zur Trockene brachte.

Bis nun untersuchte ich nur das aus dem Destillate dargestellte Kalksalz. Dieses hatte kaum eine krystallinische Structur, sah bräunlich aus und zersetzte sich beim Erhitzen auf 100^o.

Die Ca-Bestimmung der im Vacuum zum constanten Gewichte gebrachten Substanz hatte folgendes Resultat:

0,2778 Grm. Substanz gaben 0,0534 Grm. CaO.

In 100 Theilen:

| Gefunden. | Berechnet für $(C_8H_{13}O_2)_2Ca$ |
|------------|---------------------------------------|
| Ca = 13,73 | 12,42 |

Ogleich diese Zahlen nicht scharf stimmen, halte ich es doch für sehr wahrscheinlich, dass das vorliegende Salz die Säure enthält, welche der Formel $C_8H_{14}O_2$ entspricht.

II. Product.

Als zweites Product, welches durch die Einwirkung des Natriumacetates auf Isobutyraldehyd entstand, erhielt ich jenes

hochsiedende Öl, das mit Wasserdämpfen wenig flüchtig, bei der ersten Destillation des Röhreninhalts mit der Natriumacetatlösung im Kolben zurückblieb.

Vom Natriumacetat getrennt, nahm ich die fernere Fractionirung, da dieses Product sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck zersetzte, im evacuirten Raume vor. Nach einer Reihe solcher Operationen erhielt ich schliesslich die Hauptmenge davon, als eine unter einem Druck von 18 Mm. bei 136—138° siedende, fast farblose, wenig bewegliche Flüssigkeit, vom angenehmen aber schwachen Geruch und bitteren kratzenden Geschmack. In Wasser zeigte es sich unlöslich, leicht löslich in Äther und Alkohol.

Mit einer gesättigten Lösung sauren, schwefeligen Natrons geschüttelt, löste es sich nicht darin, schied aber nach einiger Zeit an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine krystallinische Verbindung ab. Mit ammoniakalischem Silbernitrat versetzt, gab es auf Zusatz von Alkohol einen Silberspiegel. Brom addirte es nicht und erlitt mit Luft in Berührung gebracht keine Veränderung.

Die Elementaranalysen ergaben:

- I. 0,2412 Grm. Substanz gaben 0,5923 CO₂ und 0,2368 H₂O
 II. 0,2330 „ „ „ 0,5725 CO₂ „ 0,2247 H₂O

Auf 100 Theile:

| Berechnet für C ₄ H ₈ O | Gefunden. | |
|--|-----------|-------|
| | I. | II. |
| C = 66,67 | 66,96 | 67,00 |
| H = 11,11 | 10,91 | 10,71 |
| O = 22,22 | | |
| <hr/> 100,00 | | |

Demnach erscheint dieses Product als ein Polymeres des Isobutyraldehydes und zwar wie zwei im luftleeren Raume vorgenommene Dampfdichtebestimmungen erwiesen, als eine aus zwei Molekülen Isobutyraldehyd bestehende, bis nun nicht bekannte Modification, der die Formel C₈H₁₆O₂ entspricht. Die Dampfdichtebestimmungen ergaben die Zahlen 5,25 und 5,19, während sich 5,00 für C₈H₁₆O₂ berechnet.

Oxydation. Eine fernere Orientirung über die Constitution dieses Körpers konnte ich von den Producten seiner Oxydation erwarten.

Verdünnte Kaliumbichromatlösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, wirkte schon bei Zimmertemperatur oxydirend darauf ein. Nach circa 10 Tagen war das Bichromat vollständig reducirt. Beim Öffnen des Rohres trat unter geringem Druck ein Gas aus, das sich beim Durchleiten durch Barytwasser als Kohlensäure erwies.

Die weiteren Operationen nahm ich wieder in der Weise vor, dass ich den Röhreninhalt der Destillation mit Wasserdampf unterwarf. Der grüne Rückstand enthielt keine fixen Säuren. Mit dem stark sauren Destillat war auch zugleich in geringer Menge ein Öl übergegangen, welches sich als ein Gemisch der zur Oxydation (im Ueberschuss) verwendeten Substanz und eines anderen mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, höchst angenehm riechenden und dünnflüssigen Productes, das ich bis nun nicht weiter untersuchte, erkennen liess.

Das säurehaltige Destillat versetzte ich mit einer ungenügenden Menge frisch gefällten kohlen-sauren Kalkes, destillirte davon ab und neutralisirte das neuerdings erhaltene Destillat nun vollständig. Demnach hatte ich zwei Fractionen eines Kalksalzes in Händen, welche mir über die bei der Oxydation entstandenen Säuren Aufschluss zu geben versprochen. Die vollkommene Übereinstimmung in der krystallinischen Structur liess übrigens schon ihre gleichartige Zusammensetzung, welche die folgenden Analysen noch bestimmter darlegten, vermuthen.

In den bei 100° getrockneten Fractionen nahm ich die Ca-Bestimmung vor, die zu folgenden Resultaten führte:

| | | | |
|--------------|----------------------|-------|-----------------|
| I. Fraction | 0,2649 Grm. Substanz | gaben | 0,0682 Grm. CaO |
| II. Fraction | 0,1563 „ „ „ | „ | 0,0406 Grm. CaO |

In 100 Theilen:

| Gefunden. | Berechnet für isobutts. Calc. |
|----------------|----------------------------------|
| I. Ca = 18,39 | 18,69 |
| II. Ca = 18,55 | |

Nach diesem Ergebniss erscheint es kaum zweifelhaft, dass dieser als zweites Product bei der Einwirkung von Natriumacetat auf Isobutyraldehyd entstandene hochsiedende Körper eine einfache dimolekulare polymere Modification des Isobutyraldehydes darstellt, in welcher die zwei Aldehydmoleküle etwa durch ihren Sauerstoff miteinander verkettet sind, ohne eine tiefer greifende Änderung oder Condensation erfahren zu haben.

Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. A. Lieben, welcher mir während der Ausführung dieser Arbeit in ausgiebigster und zuvorkommendster Weise seinen Beistand lieh, meinen verbindlichsten Dank zu sagen.
