

Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate.

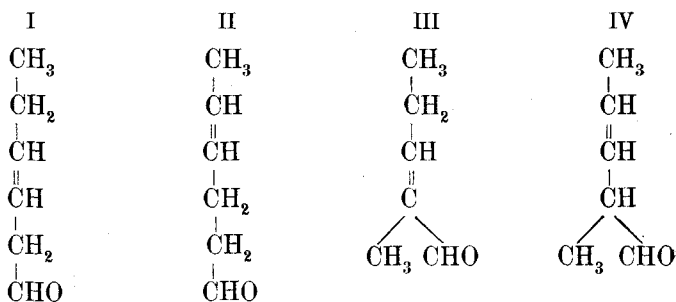
Von Ad. Lieben und S. Zeisel.

II. Abhandlung.

Methyläthylacrolein und seine Derivate.

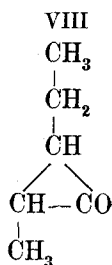
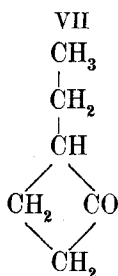
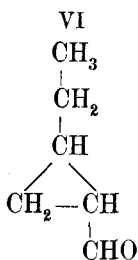
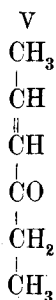
(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jänner 1883.)

Wir haben in unserer I. Abhandlung¹ bereits erwähnt, dass wir durch Einwirkung von Salzlösungen auf Propionaldehyd ein Condensationsproduct erhalten haben, mit dessen eingehender Untersuchung wir seit 1877 beschäftigt sind.² Für die Art, wie zwei Moleküle Propionaldehyd unter Austritt von H₂O zu einem Condensationsproduct C₈H₁₀O zusammentreten können, bieten sich vielerlei Möglichkeiten dar, wie die folgenden Formeln zeigen:



¹ Monatshefte f. Chemie (1880) p. 818. — Sitzgsb. d. k. Akad. d. Wiss. (2) 82. p. 960.

² Vgl. vorl. Mittheilungen: Anzeiger d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien (1877) p. 178, (1879) p. 86, ferner Berl. Ber. (1879) p. 570, (1880) p. 2032.



Unsere Untersuchung hat nun sowohl durch das Studium der Reductions- wie der Oxydationsproducte des $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ mit Evidenz ergeben, dass die Condensation in der Weise erfolgt, dass der Sauerstoff des einen Aldehydmoleküls mit dem Wasserstoff der CH_2 -Gruppe des anderen Propionaldehydmoleküls als Wasser austritt.

Auf diese Weise entsteht ein Condensationsproduct von Aldehydnatur, das an einer Stelle des Moleküls eine doppelte Bindung enthält, daher wie ein ungesättigter Körper sich verhält und dem die obige Formel III zukömmt. Man kann es als Propionaldehyd betrachten, in dem αH_2 durch Propylden $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\parallel}{\text{C}}\text{H}$ ersetzt sind, oder was auf dasselbe hinausläuft als Acrolein, in welchem ein αH durch CH_3 und ein βH durch C_2H_5 substituirt ist. Dem entsprechend kann es als Propyldenpropionaldehyd oder als Methyläthylacrolein bezeichnet werden. Wir haben die letztere Bezeichnung gewählt, weil sie an das erste und am längsten bekannte Glied der ganzen Reihe erinnert.

Während wir mit dieser Untersuchung beschäftigt waren und auch das obige Resultat bezüglich der Art, wie die Condensation sich vollzieht, bereits mit grosser Wahrscheinlichkeit festgestellt hatten, erschien eine Reihe von Arbeiten, welche verwandte Gegenstände behandelten und für den Vorgang bei der Condensation zu analogen Resultaten wie die von uns erhaltenen führten.

So sprachen sich Gabriel und Michael¹ rücksichtlich der Condensation zwischen Phtalsäureanhydrid und Propionsäure-

¹ Berl. Ber. (1878) p. 1013.

anhydrid dahin aus, dass αH_2 aus der Propionsäure herausgenommen und durch einen Phtalsäurerest ersetzt werden.

Fittig¹ machte darauf aufmerksam, dass die Perkin'schen Synthesen aromatischer Säuren (aus aromatischen Aldehyden und Anhydriden fetter Säuren), die Perkin selbst durch Eingreifen des Aldehydsauerstoffs in die endständige Methylgruppe der fetten Säuren erklärt hatte, noch eine andere Deutung zulassen und dass einiger Grund für die Annahme vorhanden sei, der Sauerstoff der aromatischen Aldehyde wirke auf αH_2 der fetten Säuren ein und veranlasse die Condensation an dieser Stelle. In demselben Sinne sprachen sich Baeyer und Jackson² bezüglich der Constitution der aus Bittermandelöl und Normalbuttersäure dargestellten Phenylangelicasäure aus.

Endlich unterzogen Conrad und Bischoff³ im Anschluss an ihre schönen Arbeiten über Synthesen mittelst Malonsäure-ester auch die Perkin'schen Synthesen einer eingehenden Discussion und lieferten überzeugender als bis dahin geschehen war den Nachweis, dass die Condensation in der angeführten Weise und nicht in der Art wie sich Perkin dieselbe zuerst vorgestellt hatte, erfolgt. Auch standen sie nicht an, die Regel, die sich zunächst nur für die Einwirkung aromatischer Aldehyde auf Fettsäureanhydride ergeben hatte, auf andere Fälle zu übertragen und gaben nicht nur für die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Anhydride von fetten Säuren, sondern auch für die Condensation des Valeraldehyds zu $C_{10}H_{18}O$ und die Bildung der Furfurangelicasäure aus Furfurol und Normalbuttersäureanhydrid Erklärungen in diesem Sinne.

Ganz auf denselben Standpunkt wie Conrad und Bischoff haben sich neuerdings Claisen und Claparède⁴ in ihren interessanten Arbeiten über Condensation von Aldehyden mit Ketonen etc. gestellt und für die Richtigkeit der dargelegten Auffassung weitere Belege geliefert. Auch glaubt Claisen⁵, dass

¹ Lieb. Ann. (1879) 195. p. 169.

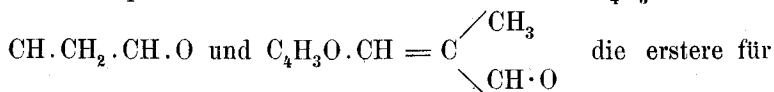
² Berl. Ber. (1880) p. 116.

³ Lieb. Ann. (1880). 204, p. 177.

⁴ Claisen, Berl. Ber. (1881) p. 345 u. p. 2468. — Claisen u. Claparède Berl. Ber. (1881) p. 349, p. 2460 u. p. 2472.

⁵ Berl. Ber. (1881) p. 2468, Anmerkung.

dieselbe Regel vielleicht für die Condensation von Aldehyden mit Aldehyden gilt, im Gegensatz zu J. G. Schmidt,¹ der die von ihm beobachtete Condensation von Furfurol mit Propionaldehyd durch Einwirkung des Aldehydsauerstoffs von Furfurol auf die CH₃-gruppe des Propionaldehyds deutet. Er hält daher für das Condensationsproduct von den beiden Formeln C₄H₃O · CH =



wahrscheinlicher, während man die zweite anzunehmen hätte, wenn im Sinne der oben in ihrer historischen Entwicklung dargelegten Regel die Condensation stets an der CH₂- (eventuell CH₃-) gruppe erfolgt, die unmittelbar an eine CO-gruppe gebunden ist.

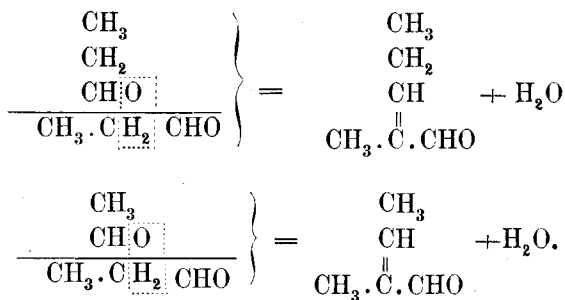
Unsere im Folgenden darzulegende Arbeit ist von den vorstehend besprochenen und gleichzeitig mit der unseren ausgeführten Arbeiten unabhängig und, wie der Leser entnehmen wird, auch unbeeinflusst durchgeführt worden; auch stützen wir uns ausschliesslich auf Thatsachen, die sich im Laufe der Untersuchung ergeben haben. Schon frühzeitig waren wir durch mit relativ kleinen Mengen ausgeführte Vorversuche zu dem damals für uns selbst überraschenden Schluss gekommen, dass die Condensation zwischen zwei Molekülen Propionaldehyd sich in der Eingangs erwähnten Weise vollzieht. Es war uns aber daran gelegen den Vorgang bei der Condensation mit dem möglichst hohen Grad von Sicherheit aufzuklären und auch nach anderen Richtungen hin, in denen sich uns viele Schwierigkeiten entgegenstellten, die Arbeit vor ihrer Veröffentlichung zu einem befriedigenden Abschluss zu bringen.

Gerade durch den Umstand, dass verschiedene Forscher unabhängig von einander und auf ganz verschiedenem Wege zu demselben Condensationsgesetz gelangt sind, dürfte die Glaubwürdigkeit desselben erheblich gewonnen haben. Auch ist unsere Arbeit umsomehr geeignet das Gesetz zu bestätigen und zu verallgemeinern, als wir ausser der Condensation des Propionaldehydes, auch die Condensation eines Gemenges von Propion-

¹ Berl. Ber. (1881) p. 574.

und Acet-aldehyd genau untersucht haben. Wir werden über die dabei erhaltenen Verbindungen in einer nächsten Abhandlung berichten, wollen aber mit Bezug auf das Condensationsgesetz schon hier anführen, dass bei diesem Vorgange der Wasserstoff der mit CO unmittelbar verbundenen CH_2 -gruppe des Propionaldehydes mit dem Sauerstoff des Acetaldehydes sich als Wasser abspaltet und durch Äthyliden ersetzt wird.

Die Condensation verläuft also beim Propionaldehyd einerseits, bei einem Gemenge von Acet- und Propionaldehyd andererseits in folgender Weise:



Die früher erwähnte Vermuthung Claisen's über Condensation von Aldehyden mit Aldehyden erhält dadurch volle Bestätigung und dürfte danach über den Vorgang bei der von Schmidt beobachteten Condensation von Furfurol mit Propionaldehyd wohl kaum mehr ein Zweifel übrig bleiben.

Darstellung von Propionaldehyd.

Die zu unseren Versuchen erforderlichen ansehnlichen Mengen von Propionaldehyd wurden in folgender Weise dargestellt.

Je 100 Grm. Gährungspropylalkohol wurden in einem mit Eiswasser-Kühler verbundenen Kolben bis nahe zum Sieden erwärmt und dann durch einen mit Hahn versehenen Tropftrichter die zur Oxydation der halben Menge, d. i. von 50 Grm. Propylalkohol erforderliche Menge Chromsäuremischung (82 Grm. Kaliumbichromat und 109 Grm. Schwefelsäure mit so viel Wasser

um einen halben Liter zu geben¹⁾ allmählig eingetragen Die einfallenden Tropfen reagiren sehr schnell und unter dem Alkohol sammelt sich nach und nach eine wässerige grüne Schicht an, die an Volum zunimmt, während die obere Schicht durch Abdestilliren von Aldehyd und unverändertem Alkohol fortwährend abnimmt. Bei richtiger Leitung der Operation soll die obere Schicht ganz verschwinden, wenn eben die letzten Tropfen Chromsäuremischung eingeflossen sind. Man setzt dann die Destillation noch fort und verarbeitet das zuerst Übergehende zusammen mit dem schon während der Oxydation erhaltenen Destillat auf Propionaldehyd und Wiedergewinnung von Propylalkohol.

Die später destillirende Partie wird zunächst mit kohlen-saurem Baryt digerirt um die Propionsäure in Salz überzuführen und dann einer Reihe successiver Destillationen unterworfen, um den Propylalkohol, den man zuletzt durch Potasche abscheidet, aus der wässerigen Lösung zu gewinnen.

Aus dem früher erwähnten ersten Destillat wird durch wiederholte fractionirte Destillation der Propionaldehyd als flüchtigster Antheil ausgezogen und anderseits aus dem über 86° siedenden Theil durch Behandlung mit Potasche und Destillation der entwässerten alkoholischen Schicht der Propylalkohol zurückgewonnen, der leicht von etwas propionsaurem Propyl getrennt werden kann.

Die Ausbeute an Propionaldehyd, wenn man den zurückgewonnenen Propylalkohol immer wieder oxydirt oder von dem ursprünglich angewandten in Abzug bringt, stellt sich auf 50—60 Procent (statt theoretisch 96·66 Procent) vom Alkohol.

Wir haben beobachtet, dass bei der Destillation unseres Propionaldehydes kleine Mengen stets noch unterhalb des richtigen Siedepunktes übergangen, und zweifeln nicht, dass dies von

¹ Bei Bereitung der Chromsäuremischung von der angegebenen Concentration scheidet sich beim Erkalten ein geringer Niederschlag von schwefelsaurem Kali aus, von dem die überstehende Flüssigkeit abgossen wird. Da der Niederschlag etwas Chromsäure zurückhält, so enthielt die zur Oxydation verwendete Lösung factisch um ein Geringes weniger Chromsäure, als die obigen Zahlen angeben.

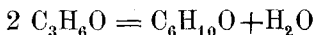
etwas Acetaldehyd herkömmt, der einer Verunreinigung des ursprünglichen Propylalkohols mit Äthylalkohol seine Entstehung verdankt.

Condensation des Propionaldehydes zu Methyläthylacroleïn.

Behufs Condensation wurde der Propionaldehyd mit seinem gleichen Volum Natriumacetatlösung¹ (à 46 Procent wasserhaltigem, das ist 27·7 Procent wasserfreiem Salz) in Glasröhren eingeschmolzen und auf 100° erhitzt. Nach 48stündigem Erhitzen schritt die Condensation, der man durch Beobachtung des Gesamtvolums und des Verhältnisses der beiden Schichten folgen konnte, nicht weiter vor, ja schien nicht weiter zuzunehmen, als einzelne Röhren durch weitere 24 Stunden auf 110° erhitzt wurden. Dabei hatte sich der Röhreninhalt kaum gefärbt. Er wurde im Wasserdampfstrom destillirt und dann das im Destillat erhaltene Öl der fractionirten Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre unterworfen. Folgende Mengen der einzelnen Producte wurden bei einer unserer Operationen aus 270 Grm. in Arbeit genommenen Propionaldehyds erhalten:

Unveränderter Propionaldehyd (zurückgewonnen) . .	25 Grm.
Fraction (135—140°)	155 „
Fraction (140—150°)	7 „
Mit Wasserdampf destillirtes, über 150° siedendes Öl	24 „
Mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl	8 „

Wie man aus der Zusammenstellung sieht, ist die Menge höherer Condensationsproducte (über 140° siedend) nicht sehr bedeutend, und die Ausbeute an bei 135—140° siedendem Hauptproduct beträgt 155 Grm. aus 245 Grm. Propionaldehyd, das ist 63·3 Procent, während sich theoretisch, wenn die Reaction ausschliesslich nach der Gleichung



verlaufen würde, 84·5 Procent berechnen.

¹ Statt Natriumacetat haben wir versuchsweise auch Zinkchlorid oder Stignettesalz in Lösung zur Anwendung gebracht. Die Wirkung ist ähnlich. Ersteres wirkt energischer, letzteres schwächer als Natriumacetat.

Aus den über 140° siedenden Fractionen des mit Wasserdampf destillirten Öles konnte kein Product von constantem Siedepunkt isolirt werden. Der Siedepunkt erhob sich bei der fractionirten Destillation bis gegen 270° . Während die unter 150° übergegangenen Fractionen in Natriumbisulfidlösung löslich waren, war dies bei den darauffolgenden von 150 — 200° übergehenden Fractionen nicht mehr der Fall.

Was die unter 135° siedenden Fractionen anlangt, so konnte ausser unverändertem Propionaldehyd noch die Gegenwart sehr kleiner Mengen eines bei circa 120° siedenden Körpers mit grosser Wahrscheinlichkeit constatirt werden. Die Analysen desselben entsprachen annähernd der Formel C_5H_8O und wir sind sehr geneigt zu glauben, dass in der That dieser Körper, den wir in einer späteren Abhandlung beschreiben werden, hier vorliegt und durch Condensation von Propionaldehyd mit Acetaldehyd, der in ihm als Verunreinigung in sehr kleiner Menge enthalten ist, gebildet wurde.

Es erübrigt noch zu bemerken, dass die Natriumacetatlösung, die neben dem oben angeführten nicht flüchtigen Öl bei der Destillation mit Wasserdampf zurückblieb, noch einen löslichen Körper in kleiner Menge enthielt, der durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist, sich additional mit Brom zu verbinden. Eine ähnliche Beobachtung über Entstehung einer fixen, in Wasser löslichen, mit Brom verbindungs-fähigen Substanz haben wir auch bei der Darstellung des Crotonaldehydes nach derselben Methode gemacht.

Das Hauptproduct der Operation findet sich, wie oben constatirt wurde, in dem bei 135 — 140° siedenden Theil des mit Wasserdampf abdestillirten Öles. Da es sehr leicht sich oxydirt und Säuren bildet, die sich durch blosse Destillation nicht vollständig daraus entfernen lassen, so ist es zweckmässig, es mit Wasser und Marmorstückchen gut durchzuschütteln, dann mit Chlorcalcium zu trocknen und einer sorgfältigen fractionirten Destillation in einer Kohlensäure- oder Wasserstoff-Atmosphäre zu unterwerfen. Beim Trocknen mit Chlorcalcium wird die Substanz trüb und erst nach längerem Stehen klar. Eine andere Eigenthümlichkeit, die wir beobachtet haben, ist die, dass die frisch bereitete Substanz einen Stich ins Gelbliche zeigt, bei

längerem Aufbewahren in hermetisch verschlossenen Gefässen aber von selbst farblos wird.

Die folgenden Analysen zeigen, dass die reine Substanz der Formel $C_6H_{10}O$ entspricht, offenbar also aus 2 C_3H_6O unter Wasserabspaltung hervorgegangen ist.

- I. 0.11825 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0.318 Grm. CO_2 und 0.10625 Grm. H_2O .
 II. 0.3396 Grm. Substanz einer anderen Bereitung gaben 0.9087 Grm. CO_2 und 0.3157 Grm. H_2O .
 III. 0.4498 Grm. Substanz gaben 1.2052 Grm. CO_2 und 0.4145 Grm. H_2O .

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6H_{10}O$
Kohlenstoff.....	73.34	72.98	73.07	73.47
Wasserstoff.....	9.98	10.33	10.24	10.20
Sauerstoff.....	—	—	—	16.33
				100.00

Das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$, das wir mit Rücksicht auf seine im Folgenden festgestellte Constitution als Methyläthylacrolein bezeichnen, ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, ähnlich aber minder stechend als der von Crotonaldehyd, brennt mit russender Flamme und ist in Wasser nahezu unlöslich. Sein spezifisches Gewicht wurde zu 0.8577 bei 20° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur gefunden. Für den corrigirten Siedepunkt¹ ergab sich in zwei an verschiedenen Präparaten ausgeführten Bestimmungen, einmal 136°7 bei auf 0° red. Bar. 741.3 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 1°9), — das andere Mal 137°3 bei auf 0° red. Bar. 758.6 Mm. (dabei Fadencorrection 2°1), was befriedigend übereinstimmt.

¹ Unter corrigirtem Siedepunkt ist hier, wie im Folgenden, stets die Angabe eines calibrirten Thermometers verstanden, welche sowohl für den herausragenden Theil des Quecksilberfadens, als auch aus der Calibrations-tabelle und endlich für etwa nachträglich eingetretene Verschiebung der Fundamentalpunkte corrigirt worden ist. Für die Abweichung des Barometerstandes von 760 Mm. wurde keinerlei Correction angebracht, sondern der jeweilige Druck stets angegeben.

Beim Stehen an der Luft färbt sich das Methyläthylacrolein allmählig gelb, nimmt eine dicklichere Consistenz an und zeigt einen veränderten Geruch. Da der Gedanke nahe lag, dass diese Veränderung durch Oxydation bedingt sei, liessen wir etwas davon über Quecksilber aufsteigen und Sauerstoff zutreten; es trat starke Absorption ein und es schied sich ein fester weisser Körper (wohl eine Quecksilberverbindung) an der Wand ab. Wir konnten leicht nachweisen, dass durch Wirkung des aufgenommenen Sauerstoffs Säuren entstanden waren, deren Bariumsalz sich als amorph erwies.

In Natriumbisulfitlösung löst sich das Methyläthylacrolein unter Erwärmung vollständig auf. Ist die angewandte Bisulfitlösung concentrirt (etwa 1·33 specifisches Gewicht), so erstarrt die Flüssigkeit beim Abkühlen zu einem Brei von Krystallen; aus verdünnter Lösung scheiden sich keine Krystalle ab. Ähnlich wie wir beim Crotonaldehyd beobachtet haben, lässt sich auch dieser Aldehyd durch Sodalösung aus seiner Bisulfitverbindung nicht mehr abscheiden; dagegen scheint die Abscheidung durch Baryt zu gelingen.

Trockenes Chlorwasserstoffgas wird von mit Eis gekühltem Methyläthylacrolein unter Bräunung absorbirt und zwar genau im Verhältnisse von einem Molekül zu einem Molekül.

I. 1·03 Grm. Substanz wogen nach Sättigung mit HCl 1·47 Grm. (Die Theorie fordert für $C_6H_{10}O \cdot HCl$ 1·414 Grm.)

II. 1·32 Grm. Substanz wogen nach Sättigung mit Chlorwasserstoff und darauffolgendem Durchleiten von trockenem Kohlensäuregas 1·78 Grm. während sich für Bildung einer Verbindung $C_6H_{10}O \cdot HCl$ ein Gewicht von 1·42 Grm. berechnet.

Wir schliessen aus der Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen auf Entstehung einer additionellen Verbindung $C_6H_{10}O \cdot HCl$, die jedoch ausnehmend zersetzlich ist. Schon beim Aufbewahren tritt Schwärzung ein und die Flüssigkeit, aus der früher durch CO_2 das freie HCl-gas verdrängt worden war, raucht dann wieder an der Luft. Auch durch Wasser wird die Verbindung unter Abspaltung von HCl allmählig zersetzt.

Lässt man Brom in Methyläthylacrolein eintropfen, das durch Eiswasser gekühlt wird, so verschwinden die einfallenden Tropfen unter Zischen. Fährt man fort bis dauernde Bromfärbung

eintritt, so überzeugt man sich, dass gerade 2 Br für ein Molekül Aldehyd verbraucht werden.

- I. 0.793 Grm. Substanz wogen nach der Aufnahme von Brom bis zu schwacher Färbung 2.06 Grm., während sich für Überführung von $C_6H_{10}O$ in $C_6H_{10}O.Br_2$ 2.0877 Grm. berechnen.
- II. 3.484 Grm. Substanz lieferten 8.824 Grm. Bromadditionsproduct (berechnet 9.172 Grm.)
- III. 2.863 Grm. Substanz gaben 7.417 Grm. Bromadditionsproduct (berechnet 7.537 Grm.).

Die Verbindung $C_6H_{10}O.Br_2$ ist, nachdem sie mit verdünnter schweflicher Säure und reinem Wasser gewaschen worden ist, ein farbloses schweres Öl, das in Kältemischung nicht erstarrt, in Wasser fast unlöslich ist und einen zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Im trockenen Zustand aufbewahrt beginnt es bald von HBr zu rauchen, färbt sich braun und wird dicklich. Mit überschüssigem Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, erleidet es eine tiefgreifende Zersetzung, indem der grösste Theil des Broms als Bromwasserstoff austritt und dunkle harzartige Condensationsproducte entstehen. Auf eine wässrige Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure wirkt es schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirend ein, indem zugleich Bromwasserstoff austritt.

Mit concentrirter Lösung (à 1.33 spezifisches Gewicht) von Natriumbisulfit geschüttelt, löst sich die Verbindung $C_6H_{10}O.Br_2$ unter Erwärmung vollständig auf; nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei. Dieser wurde mit Hilfe der Pumpe abgesaugt und etwas gewaschen, doch darf das Waschen nicht lang fortgesetzt werden, da leicht Zersetzung eintritt und schwere Öltröpfchen (wohl von $C_6H_{10}O.Br_2$) im Filtrate erscheinen.

Die Krystalle wurden dann noch zwischen Filterpapier vollständig abgepresst und kurze Zeit in den Exsiccator gestellt. Ihre Analyse führte zu folgenden Resultaten, die mit der Formel $C_6H_{10}O.Br_2.SO_3HNa + 3 H_2O$ übereinstimmen.

- I. 0.549 Grm. Substanz nach Carius im zugeschmolzenen Rohr mit Silbernitrat und Salpetersäure zersetzt, lieferten 0.46 Grm. AgBr, ferner 0.312 Grm. $BaSO_4$, endlich für die Natriumbestimmung 0.0935 Grm. Na_2SO_4 .

- II. 0.4825 Grm. Substanz in einem grossen Kupferschiffchen mit Kaliumbichromat und Bleichromat, ferner mit Anwendung von Bleisuperoxyd verbrannt gaben 0.305 Grm. CO₂ und 0.1715 Grm. H₂O.
- III. 0.393 Grm. Substanz behufs Brombestimmung mit Kalk gegliht lieferten 0.353 Grm. AgBr.

Dies entspricht in 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6H_{10}OBr_2 \cdot SO_3HNa + 3H_2O$
Kohlenstoff	—	17.24	—	17.31
Wasserstoff	—	3.95	—	4.09
Brom	35.65 ¹	—	38.22	38.46
Schwefel	7.80	—	—	7.69
Natrium	5.52	—	—	5.53
Sauerstoff	—	—	—	26.92
				100.00

Die Verbindung lässt sich durch einige Tage unverändert aufbewahren; im Laufe längerer Zeit tritt jedoch Zersetzung ein, das Krystallpulver fängt an zusammenzubacken und nach Schwefeldioxyd zu riechen.

Das Verhalten des Bromadditionsproductes C₆H₁₀OBr₂ lässt wohl keinen Zweifel, dass es als Aldehyd (Bibromcapronaldehyd) zu betrachten und aus C₆H₁₀O durch Anlagerung von 2 Br an der Stelle der doppelten Bindung hervorgegangen ist.

Reduction des Methyläthylacroleins.

Die Reduction hat uns anfangs Schwierigkeiten gemacht. Wir glaubten wenigstens eine dieser Schwierigkeiten, die nämlich in der Unlöslichkeit der Methyläthylacroleins gelegen ist, durch den Kunstgriff beseitigen zu können, dass wir eine leichtlösliche Verbindung desselben der Wirkung des nascirenden Wasserstoffs darboten. Zu diesem Zwecke haben wir in einer Reihe von Versuchen die in Wasser gelöste Natriumbisulfitverbindung des genannten Aldehyds der Einwirkung von Natriumamalgam und

¹ Die oben angeführte Brombestimmung nach Carius ist offenbar unrichtig, da sie nicht nur mit der Formel, mit der alle übrigen Analysendaten übereinstimmen, nicht stimmt, sondern auch mit der jedenfalls zuverlässigeren Brombestimmung durch Glühen mit Kalk im Widerspruch steht. Die letztere Bestimmung steht mit der Formel in Einklang.

zugleich von Essigsäure, Schwefelsäure oder schwefliger Säure, — ferner von Zinkstaub, — endlich von Aluminiumamalgam unterworfen. Alle diese Versuche scheiterten jedoch an der grossen Stabilität der Bisulfitverbindung, die uns am Beginn der Untersuchung noch nicht bekannt war und führten, übereinstimmend, nur zur Gewinnung salzartiger Verbindungen nicht aber der gesuchten Alkohole.

Auch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Methyläthylacrolein, das in concentrirter Essigsäure gelöst war, oder von Aluminiumamalgam auf eine Lösung desselben Körpers in 50procentigem Weingeist, gab uns nicht die gesuchten Alkohole, sondern höher siedende offenbar complicirtere Verbindungen, deren nähere Erforschung vorläufig ausser unserem Plane lag.

Dagegen gelang es uns, das angestrebte Ziel zu erreichen, indem wir eine Lösung von Methyläthylacrolein in 50procentigem Weingeist der Einwirkung von Zinkdrehspänen und Schwefelsäure oder Salzsäure unterwarfen. Als zu denselben Resultaten führend aber noch zweckmässiger hat sich das Verfahren bewährt, das wir für die Reduction des Crotonaldehydes in Anwendung gebracht haben und das in der Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure besteht. Wir werden daher nur dieses letztere Verfahren in der Form, wie wir uns zuletzt desselben bedient haben, hier beschreiben.

Je 25 Grm. Methyläthylacrolein wurden mit 65 Grm. feiner Eisenfeile und 320 Grm. 60procentiger Essigsäure in eine mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche gebracht und unter zeitweisem Umschütteln durch vier Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Luftzutritt war in dieser Weise ausgeschlossen. Damit aber durch den Druck, der in der Flasche entsteht, der Stöpsel wohl für einen Augenblick gelüftet, nicht aber weggeschleudert werden könne, war ein Bügel aus Blech an der Flaschenmündung in der Weise befestigt, dass dem Stöpsel eine kleine Bewegung nach aufwärts gestattet war, er dann aber durch sein eigenes Gewicht augenblicklich wieder herabsank und die Flasche verschloss.

Nach vier Wochen wurde der Flascheninhalt, der einen grauweissen Brei darstellte mit Wasser verdünnt, wodurch das Ferroacetat in Lösung ging, und destillirt. Das aus zwei Schichten

bestehende Destillat wurde zur Beseitigung der Essigsäure mit überschüssigem kohlen sauren Kalk versetzt, durch 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen lassen, dann noch 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht und endlich mit Wasserdampf der Destillation unterworfen. Im Destillat wurde das Öl von der wässerigen Schicht getrennt und durch wiederholte Destillation der letzteren noch der darin gelöste Theil des Öles gewonnen. Das Öl selbst wurde, ohne es zuvor zu trocknen, durch Destillation in drei Hauptfractionen gespalten, deren Mengenverhältniss bei einer mit 155 Grm. $C_6H_{10}O$ in beschriebener Weise durchgeführten Reduction wir hier mittheilen, um einen Begriff von der Ausbeute zu geben. Es wurden erhalten

- 25 Grm. bis 144° übergegangenes Destillat,¹
- 120 Grm. von 144° bis 160° übergegangene Fraction,
- 10 Grm. Destillationsrückstand bei 160° .

Nicht nur die erste, sondern auch die zweite Fraction wurden nun in der Absicht die Aldehyde (das ist unverändertes Methyläthylacrolein und durch Reduction etwa daraus entstandenes Capronaldehyd) von dem alkoholartigen Reductionsproduct zu trennen, mit concentrirter Natriumbisulfidlösung durchgeschüttelt. Die zweite Fraction ($144-160$) nahm dabei nur wenig an Volum ab, die erste dagegen löste sich unter Erwärmung zum grössten Theile auf und lieferte alsbald einen Krystallbrei, der durch Wasserzusatz wieder in Lösung gebracht wurde. Aus den wässerigen Bisulfitschichten konnte nun der bei der Reduction entstandene Aldehyd, aus den öligen Schichten der zugehörige Alkohol oder vielmehr die Alkohole leicht gewonnen werden.

Capronaldehyd. Da wir bereits festgestellt hatten, dass die Bisulfitverbindung des Methyläthylacroleins durch Soda-lösung nicht zerlegt wird, so bot sich uns in diesem Verhalten ein Mittel dar, um einen eventuell bei der Reduction entstandenen

¹ In einzelnen Reductionsoperationen, namentlich solchen, die in kürzerer Zeit durchgeführt worden sind, haben wir den zwischen 125° und 144° übergegangenen Theil des Destillates, in dem das unveränderte Methyläthylacrolein (das der Reduction entgangen ist) enthalten ist, einer neuerlichen Reduction mit Eisen und Essigsäure unterworfen. Ob dies im einzelnen Falle rätlich ist oder nicht, kann man aus der Grösse der Fraction ($125-144^\circ$) entnehmen.

gesättigten Aldehyd (Capronaldehyd) vom Methyläthylacrolein, das der Reduction entgangen ist, zu trennen. Wir versetzten daher die aus der I. wie die aus der II. Destillatsfraction erhaltene Bisulfitschicht mit kohlensaurem Natron bis zu schwach alkalischer Reaction und destillirten ab. Aus der Bisulfitschicht der II. Fraction wurde auf diese Weise nur eine Spur eines nach $C_6H_{10}O$ riechenden Öles erhalten; also war überhaupt kein gesättigter Aldehyd in der von $144-160^\circ$ destillirten Fraction enthalten gewesen, wohl aber ungesättigter Aldehyd, das heisst nicht reducirtes Methyläthylacrolein, das in Form von Bisulfitverbindung in dem Rückstand der Destillation mit Soda aufgefunden werden konnte. Dasselbe gilt auch von dem analogen Destillationsrückstand aus der Bisulfitschicht der I. Fraction, nur wurde hier ausserdem auch ein Destillat erhalten, das aus einem Öl und einer wässrigen Schicht bestand; aus der letzteren konnte durch wiederholte Destillation noch etwas darin gelöstes Öl gewonnen werden. Dies aus der I. Destillatsfraction durch Lösen in Bisulfit und Wiederabscheiden mittelst Soda gewonnene Öl war ohne Zweifel Capronaldehyd. Es ging schon bei der ersten Destillation nach dem Trocknen mit Chlorecalcium vollständig innerhalb 5° über und zeigte nach Ausfractioniren sehr bald einen constanten Siedepunkt. Der corrigirte Siedepunkt wurde bei auf 0° red. Bar. 737 Mm. bei 116° gefunden (dabei berücksichtigte Fadencorrection 1.8), liegt also 12° unter dem des normalen Capronaldehydes (127.9 bei 737.6 Mm.).

Dass Capronaldehyd bei der Reduction des Condensationsproductes $C_6H_{10}O$ auftritt, ist nicht überraschend, nachdem wir Butyraldehyd neben Normalbutylalkohol und Crotonylalkohol als Reductionsproduct des Crotonaldehydes beobachtet haben¹. Vor allem wichtig schien uns nur Klarheit darüber zu gewinnen, welcher unter den isomeren Capronaldehyden hier vorliegt. Dazu konnte in erster Linie die genaue Bestimmung der Siedepunkte des Aldehydes und einiger seiner nächsten Derivate führen. Wir haben daher den oben erhaltenen Capronaldehyd successive in

¹ Monatshefte für Chemie (1880) p. 824.

Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. (2) 82. p. 966.

Capronsäure und Capronsäureäther übergeführt und deren Siedepunkte ermittelt.

Zur Überführung in Capronsäure wurde der Capronaldehyd mit der berechneten Menge Kaliumbichromat in 8procentiger Lösung und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln in einer Flasche so lange stehen lassen (etwa drei Tage) bis die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Dann wurde noch Schwefelsäure zugesetzt, bis fast zur Trockne abdestillirt und das Destillat ohne Rücksicht auf das aufschwimmende Öl erst mit Soda übersättigt und dann nochmals der Destillation unterworfen. Auf diese Weise wurde auf Wasser schwimmend im Destillat ein neutrales Öl erhalten, von dem der grösste Theil bei circa 205° siedete und einen schwachen Geruch besass, während ein kleiner Theil, der einen viel stärkeren Geruch zeigte, schon bei niedrigerer Temperatur überging. Das hochsiedende Öl erwies sich als durch Natronlauge unangreifbar und entsprach der Zusammensetzung $(C_6H_{12}O)_n$. Wir haben diesen Körper vorläufig nicht näher untersucht.

Nach Abdestilliren des neutralen Öles wurde das Natriumsalz, welches die bei der Oxydation des Capronaldehydes entstandenen Säuren enthalten musste, mit Schwefelsäure zerlegt und destillirt. Im Destillat wurde die aufschwimmende ölige Schicht von der saueren wässerigen Schicht getrennt und nachgewiesen, dass die erstere aus reiner Capronsäure bestand, während die letztere, welche durch die Methode der fractionirten Sättigung und durch fractionirte Krystallisation der Salze untersucht wurde, auch lediglich nur Capronsäure in Lösung hielt, doch daneben auch sehr kleine Mengen von Essigsäure zu enthalten schien.

Der corrigirte Siedepunkt der Capronsäure wurde unter dem auf 0° reducirten Druck 749·4 Mm. bei 194°1 gefunden, wobei die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 5°1 ausmachte.

Die erhaltene Capronsäure führten wir durch Behandlung mit ihrem halben Gewicht Schwefelsäure und dem gleichen Volum Alkohol in Capronsäureäther über. Der abdestillirte Äther wurde mit alkalischem, dann reinem Wasser gewaschen, mit Chlorecalcium getrocknet und destillirt. Seine Zusammen-

setzung entsprach der Formel $C_2H_5 \cdot C_6H_{11}O_2$, wie folgende Analyse zeigt:

0.2506 Grm. Substanz gaben 0.6097 Grm. CO_2 und 0.2546 Grm. H_2O .

	<u>Gefunden</u>	Berechnet für <u>$C_2H_5 \cdot C_6H_{11}O_2$</u>
Kohlensstoff	66.35	66.67
Wasserstoff	11.29	11.11
Sauerstoff.....	—	22.22
		<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 100.00

Der corrigirte Siedepunkt des Capronsäureäthers ergab sich zu 151.8° bei dem auf 0° red. Bar. 743.2 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 3.2°). Für das specifische Gewicht wurde 0.8841 bei 0° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur gefunden.

Die Siedepunkte der aus dem Capronaldehyd durch Oxydation erhaltenen Capronsäure, sowie ihres Äthers weichen nicht nur beträchtlich (ähnlich wie der des Aldehydes selbst) von den Siedepunkten der isomeren normalen Verbindungen ab, sondern stimmen sehr annähernd mit den Angaben überein, welche Saytzeff¹ für die Methylpropylelessigsäure und deren Äther gemacht hat, so dass man die Identität dieser Verbindungen für äusserst wahrscheinlich halten darf. Um in dieser Beziehung noch weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, haben wir den analysirten reinen Capronsäureäther mit Kalkmilch im zugeschmolzenen Rohre verseift und dadurch in capronsäuren Kalk übergeführt, während der überschüssige Kalk mittelst Kohlensäure beseitigt wurde. Beim Verdunsten der Calciumsalzlösung im Vacuum über Schwefelsäure bildeten sich Häutchen an der Oberfläche und blieb eine scheinbar amorphe Masse zurück, die jedoch beim Stehen im befeuchteten Zustande, rascher durch Reiben mit einem Glasstabe sich in ein Aggregat mikroskopischer Krystallnadeln und Prismen verwandelte.

Am besten gelingt die Krystallisation, wenn man einen Krystallsplitter des Salzes in die kalt gesättigte Lösung einträgt und diese dann der Verdunstung überlässt.

¹ Liebig's Annalen 193. p. 349.

Die Calciumsalzlösung zeigte folgende Reactionen: mit Kupferacetat einen blaugrünen Niederschlag, — mit Bleinitrat einen weissen Niederschlag, — mit Silbernitrat einen weissen flockigen Niederschlag, der mit überschüssigem Wasser gekocht sich ohne Reduction auflöste und beim Erkalten als baumwolleähnlicher Niederschlag (unter dem Mikroskop aus grossen feinen Nadeln zusammengesetzt) herausfiel, — mit Eisensesquichlorid einen fleischfarbigen Niederschlag, der beim Umschütteln zu einem dicken rothen Öl zusammenfloss, — mit Nickelsalz einen geringen hellgrünen Niederschlag, — mit Cobaltsalz einen geringen rosenrothen Niederschlag, — mit Quecksilberchlorid einen geringen gelblichweissen Niederschlag, — mit Zinkacetat einen weissen Niederschlag, der sich klebrig an die Wände absetzte.

Die Analysen des successive in zwei Fractionen auskrystallisirten Calciumsalzes gaben folgende Resultate, welche annähernd der Formel $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

0·3421 Grm. der zwischen Papier ausgepressten I. Fraction des Calciumcapronates gaben bei der Verbrennung, bei der das Platinschiffchen mit Substanz durch ein Platinblechrohr geschützt war¹, 0·4765 Grm. CO_2 , 0·2714 Grm. H_2O und 0·0781 Grm. Asche. Beim heftigen Glühen gab die Asche noch 0·023 Grm. CO_2 ab, die zur obigen CO_2 hinzukommen, während 0·0551 Grm. CaO hinterblieben.

0·4136 Grm. der zwischen Papier ausgepressten II. Fraction desselben Salzes verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0·0971 Grm. H_2O , gaben dann bei 100° nichts weiter ab und lieferten bei heftigem Glühen 0·0661 Grm. CaO .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I. Fract.	II. Fract.	$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
C.....	39·82	—	40·00
H.....	8·81	—	8·89
Ca.....	11·50	11·41	11·11
H_2O		23·48	25·00

¹ Bei Elementaranalysen, mit denen eine genaue Aschenbestimmung verbunden werden soll, benützen wir folgende Disposition, die sich als sehr zweckmässig bewährt hat. Nachdem das Platinschiffchen mit der Substanz in einem gut schliessenden Wägeröhrchen gewogen worden ist, wird es in ein aus einem Stück Platinblech geschweisstes Rohr eingesetzt, das etwas

Alkoholische Reductionsproducte. Es wurde schon oben angegeben, in welcher Weise wir nach der Reduction die Aldehyde, nämlich das unverändert gebliebene Methyläthylacrolein und den Capronaldehyd, von den Reductionsproducten alkoholischer Natur, die lediglich in der von 144° bis 160° übergegangenen Fraction enthalten waren und das Hauptproduct der Reaction darstellten, getrennt haben. Das in Natriumbisulfit unlösliche Öl wurde zunächst mit Natronlauge durch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, wodurch etwa neben Alkoholen darin enthaltene Essigäther verseift und in Alkohole übergeführt werden mussten, darauf mit Wasserdampf destillirt. Nur wenig eines dicken gelben Öles verblieb dabei im Rückstand, während der bei weitem grösste Theil mit den Wasserdämpfen übergang und theils als aufschwimmende Schicht von dem wässrigen Destillat abgehoben, theils (der viel kleinere Theil) durch fortgesetzte Destillation aus der wässrigen Schicht, in der es gelöst war, ausgezogen werden konnte. Die ölige Flüssigkeit wurde durch Erhitzen im trockenen Luftstrom getrocknet und ging nun von 144 — 155° , ja der grösste Theil schon bis 152° vollständig über. Es bestand, wie eine eingehende Unter-

länger ist als das Schiffchen und das in das Brennrohr eingeschoben wird. Theils um das Platinblechrohr zu verstärken, theils um ein Ankleben desselben an das Glasrohr während der Verbrennung möglichst zu verhüten, sind an der unteren Seite desselben äusserlich drei Streifen aus dickem Platinblech angeschweisst, die gewissermassen als Füsse dienen. Ausserdem ist das Rohr an der einen Mündung mit ein oder zwei angeschweissten soliden Handhaben versehen, welche ein bequemes Herausziehen mit Hilfe eines Kupferdrahtes nach beendeter Verbrennung ermöglichen. Man zieht es erst heraus, nachdem es im trockenen Luftstrom vollständig erkaltet ist, bringt das Schiffchen in das Wägeröhrchen und erfährt so das Gewicht der bei der Verbrennung hinterbliebenen Asche, ohne eine Verunreinigung mit Kupferoxyd besorgen zu müssen, das sonst so leicht in das Schiffchen fällt und die Aschenbestimmung werthlos macht.

Bei den zahlreichen Calciumsalzanalysen, die wir im Verlauf unserer Arbeit ausgeführt haben, z. B. auch im obigen Falle, haben wir das gewogene Schiffchen mit seinem Ascheninhalt noch vor dem Gebläse bis zu constantem Gewicht heftig geblüht und wieder gewogen. Der Gewichtsverlust stellt die Kohlensäure dar, die selbst nach beendeter Verbrennung noch vom Kalk zurückgehalten worden ist, während die zuletzt hinterbliebene Asche aus kohlenstofffreiem reinen Kalk besteht.

suchung zeigte, aus einem Gemisch von gesättigtem Alkohol $C_6H_{14}O$ und ungesättigtem Alkohol $C_6H_{12}O$, ganz analog wie wir Normalbutylalkohol und Crotonylalkohol als Reductionsproducte von Crotonaldehyd beobachtet haben. Als Beleg theilen wir eine der von uns ausgeführten Analysen des sorgfältig ausfractionirten und mittelst Natrium getrockneten alkoholischen Productes mit.

0·2145 Grm. eines bei 149—150° siedenden Productes gaben 0·5585 Grm. CO_2 und 0·2495 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für	
	—	$C_6H_{14}O$	$C_6H_{12}O$
C	71·01	70·59	72·00
H	12·92	13·72	12·00
O	—	15·69	16·00
		100·00	100·00

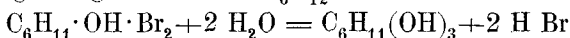
Wie beim alkoholischen Reductionsproduct des Crotonaldehydes stellte sich auch hier heraus, dass die höher siedenden Fractionen des Alkoholgemenges mehr Brom zu addiren fähig waren als die niedriger siedenden, dass also der ungesättigte Alkohol einen etwas höheren Siedepunkt haben muss, als der gesättigte. So wenig eine Trennung der beiden Alkohole durch Destillation zu erreichen ist, so lässt sich auf diese Weise doch eine Spaltung in ein an $C_6H_{12}O$ reicheres und ein daran ärmeres Gemenge herbeiführen. Da ausserdem das Verhältniss von gesättigtem zu ungesättigtem Alkohol in den Producten verschiedener Reductionsoperationen nicht immer das gleiche ist, so haben wir Alkoholgemenge in Händen gehabt, deren Gehalt an $C_6H_{12}O$ (aus der Menge aufgenommenen Broms nach der Voraussetzung, dass $C_6H_{12}O$ je 2 Br addirt, berechnet) von 30 bis zu 66 Procent variierte.

Wir haben versucht, die beiden Alkohole in der Weise zu trennen, dass wir Brom bis zur eintretenden Färbung eintropfen liessen, wodurch die Flüssigkeit etwas dicklich wird und einen gewürzhaften an Campher erinnernden Geruch annimmt, und dann den gesättigten Alkohol von dem entstandenen Bromür abdestillirten. Allein nicht nur bei gewöhnlichem Druck, sondern selbst beim Destilliren im Vacuum trat unter Schwärzung und H Br-Entwicklung Zersetzung des Bromürs ein, so dass wir bei

diesem Verfahren zwar den gesättigten Alkohol gewinnen konnten, den ungesättigten aber verloren.

Wir begnügten uns daher vorerst den ungesättigten Alkohol, statt ihn als solchen abzuschneiden, vielmehr in ein Hexenylglycerin überzuführen, den gesättigten (Hexyl-) Alkohol davon zu trennen und die Constitution des letzteren zu erforschen. Zu diesem Zwecke versetzten wir das Gemenge der beiden Alkohole mit der 30-fachen Menge Wasser, worin es sich nur wenig löst, liessen Brom bis zur eintretenden Färbung eintropfen und kochten am Rückflusskühler durch etwa 12 St. Wir destillirten dann etwa $\frac{2}{3}$ ab, wobei eine gelbe wässrige Flüssigkeit, die Bromwasserstoff und das neu entstandene Glycerin in Lösung hielt, nebst dicken harzartigen Substanzen im Rückstand blieb, während zugleich mit Wasser ein Öl destillirte, das leicht abgehoben werden konnte. Aus dem wässrigen Destillate konnte durch wiederholtes Destilliren noch eine kleine Menge darin gelösten Öles gewonnen werden.

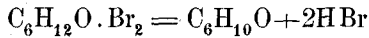
Wir kommen auf das in dieser Reaction entstandene Glycerin später zurück und wollen hier nur erwähnen, dass seine Menge weit geringer war, als sich aus der Menge vorhandenen ungesättigten Alkohols $C_6H_{12}O$ im Sinne der Gleichung



berechnet. In der That erleidet ein bedeutender Theil des Bromürs eine andere Art der Zerlegung, worauf nicht nur die oben erwähnten harzartigen Substanzen, die neben Glycerin im Rückstand bleiben, zurückzuführen sind, sondern wodurch auch mindestens zwei mit Wasserdampf flüchtige Substanzen gebildet werden, die neben dem gesättigten Alkohol $C_6H_{14}O$ in dem abdestillirten Öl enthalten sind. Unterwirft man nämlich dieses der fractionirten Destillation, so gelingt es, dasselbe in drei Substanzen zu zerlegen, die sich freilich auf diese Weise nicht ganz scharf von einander trennen lassen.

Die flüchtigste Fraction, die von 135° bis 140° übergeht, besteht zum grossen Theile aus einem aldehydartigen, Silberoxyd reducirenden Körper, der den eigenthümlichen Geruch des Methyläthylacroleins zeigt, sich in Natriumbisulfit löst und damit eine krystallinische Verbindung liefert. Da zu der Übereinstimmung des Geruches und Siedepunktes auch noch die

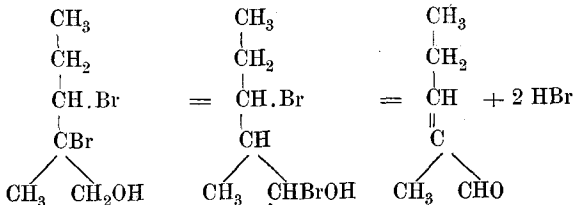
weitere Eigenschaft kommt, dass die Bisulfitverbindung dieses Aldehyds durch Kochen mit Sodalösung nicht zerlegt wird, so halten wir es für sehr wahrscheinlich, dass dieser Körper in der That nichts anderes als Methyläthylacrolein ist, das aus dem Bromür beim Kochen mit Wasser durch Abspaltung von 2HBr hervorgeht¹⁾:



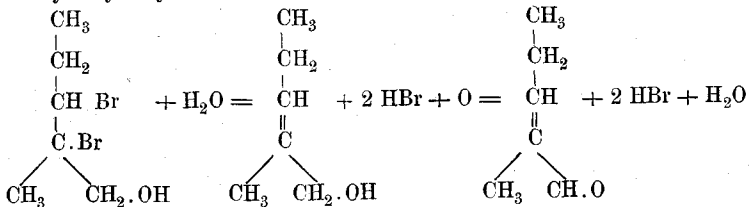
An das Methyläthylacrolein schliesst sich bei der Destillation des mit Wasserdampf übergegangenen Öles als nächste von 140° bis 150° siedende Fraction der gesättigte Alkohol C₆H₁₄O, der die Hauptmenge des gesammten Öles ausmacht, — endlich eine noch erheblich höher siedende Fraction, die wir bisher nicht näher untersucht haben.

Was den Hexylalkohol anlangt, der, wenn auch seine Ausbeute in verschiedenen Reductionsoperationen Schwankungen unterliegt, doch stets eines der Hauptproducte der Reduction des C₆H₁₀O ausmacht, so gelingt es leicht, ihn aus dem vom Glycerin abdestillirten Öl rein zu erhalten. Nicht nur die Fraction (140—150) sondern auch die beiderseits angrenzenden Fractionen werden mit Natriumbisulfit geschüttelt, wodurch sie vom begleitenden Methyläthylacrolein befreit werden und zugleich ihre

1) Man kann sich den Verlauf dieser Reaction vielleicht in folgender Weise denken:



Noch einfacher ist vielleicht die folgende Deutung, welche einem bei der Einwirkung von Wasser auf das später zu beschreibende Bibromür der Methyläthylacrylsäure beobachteten Hergang analog ist:



gelbliche Färbung verlieren. Der rohe Hexylalkohol wird dann mit Wasser gewaschen, mittelst geglühter Potasche, später mittelst Kalk, zuletzt durch wiederholtes Destilliren über Natrium vollständig getrocknet und durch Ausfractioniren gereinigt. Seine Zusammensetzung wurde der Formel $C_6H_{14}O$ entsprechend gefunden.

- I. 0·3133 Grm. Substz. gaben 0·8078 Grm. CO_2 und 0·3835 Grm. H_2O .
 II. 0·2441 Grm., von einer anderen Reductionsoperation stammend, gaben 0·6297 Grm., CO_2 und 0·3016 Grm. H_2O .

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_{14}O$
C.....	70·32	70·35	70·59
H.....	13·60	13·73	13·72
O.....	—	—	15·79
			100·00

Der corrigirte Siedepunkt dieses Hexylalkohols wurde bei dem Product einer Bereitung zu $146^{\circ}6$ unter dem auf 0° red. Druck 737·7 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection $2^{\circ}25$), bei dem Product einer anderen Bereitung zu $146^{\circ}9$ bei auf 0° red. Bar. 735·8 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection $2^{\circ}35$) gefunden. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab bei dem ersten Product 0·8396 bei 0° und 0·8244 bei $23^{\circ}7$, bei dem zweiten 0·8375 bei 0° und 0·8257 bei $17^{\circ}6$, stets bezogen auf Wasser von den gleichen Temperaturen. Trotz der stimmenden Analysen und der Constanz des Siedepunktes erwecken diese Bestimmungen des specifischen Gewichtes den Verdacht, dass der untersuchte Hexylalkohol nicht vollkommen rein war und zwar nicht nur deshalb, weil die Beobachtungen an zwei verschiedenen Präparaten nicht genau unter einander übereinstimmen, sondern auch aus dem Grunde, weil sie ein höheres specifisches Gewicht als das des um 10° höher siedenden normalen Hexylalkoholes ergeben haben. Nach den zahlreichen Beobachtungen des Einen von uns kommen aber den normalen Alkoholen unter sämmtlichen isomeren die relativ höchsten Siedepunkte und relativ höchsten specifischen Gewichte zu, wobei allerdings zu bemerken ist, dass diese Regel in Bezug auf die

specifischen Gewichte, für welche ein viel weniger zuverlässiges Beobachtungsmaterial vorliegt, nicht so sicher feststeht, als für die Siedepunkte. —

Im Laurent'schen Polarisationsapparat mit Hilfe einer 20 Ctm. langen Röhre geprüft, erwies sich der untersuchte Hexylalkohol als optisch inactiv.

Obgleich man von vornherein für sehr wahrscheinlich halten durfte, dass dieser Hexylalkohol dem oben untersuchten Capronaldehyd entspricht, der zugleich mit ihm bei der Reduction des $C_6H_{10}O$ entsteht, dass er also ein primärer Alkohol sein und bei seiner Oxydation dieselbe Capronsäure liefern wird, wie der Aldehyd, so erschien es uns doch geboten, diese für die Charakteristik des Alkohols wesentlichen Beziehungen experimentell festzustellen. Für den gleichen Zweck der Charakteristik schien auch die Darstellung einiger anderer Derivate wünschenswerth. Wir haben das Acetat und das Bromür dargestellt.

Das Hexylacetat wurde durch Erhitzen des Alkohols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren (auf 110° durch 12 St.) bereitet. Es wurde mit Wasser, dann Sodälösung, dann wieder mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und zeigte bei der Destillation alsbald einen constanten Siedepunkt. Die Analyse führte zur Formel $C_6H_{13} \cdot C_2H_3O_2$.

0.2243 Grm. Substz. gaben 0.5463 Grm. CO_2 und 0.228 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{13} \cdot C_2H_3O_2$
C.....	66.42	66.67
H.....	11.29	11.11
O.....	—	22.22
		————— 100.00

Die Bestimmung des corrigirten Siedepunktes ergab $162^\circ 2$ bei dem auf 0° red. Bar. 746.3 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection $3^\circ 2$).

Für das specifische Gewicht, bei 25° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur wurde 0.8717 gefunden.

Hexylbromür wurde aus dem Alkohol durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen

Rohr erst auf 100° , dann auf 150° dargestellt, wobei der anfangs homogene Röhreninhalt sich in zwei Schichten theilte. Die obere ölige Schicht wurde mit alkalischem, dann reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt, wobei jedoch eine, wenn auch nur geringfügige, Zersetzung unter Abgabe von HBr eintrat. Vielleicht aus diesem Grunde, vielleicht weil möglicherweise kleine Mengen eines isomeren Hexylbromürs zugleich entstanden sind, konnte ein constanter Siedepunkt nicht beobachtet werden. Der corrigirte Siedepunkt wurde unter dem auf 0° red. Druck 748·3 Mm. bei $142\text{--}145^\circ$ gefunden (berücksichtigte Fadencorrection $2^\circ 2$). Die Zusammensetzung entsprach $C_6H_{13}Br$.

0·352 Grm. gaben 0·559 Grm. CO_2 und 0·2518 Grm. H_2O .

0·2318 Grm. gaben bei der Bestimmung nach Carius 0·263 Grm. AgBr

	<u>Gefunden</u>	Berechnet für <u>$C_6H_{13}Br$</u>
C.....	43·31	43·63
H.....	7·95	7·88
Br.....	48·27	48·49
	<hr/> 99·53	<hr/> 100·00

Wir versuchten durch Erhitzen mit der 30-fachen Menge Wasser in zugeschmolzenen Röhren das Bromür in Hexylalkohol zurückzuverwandeln. Eine Temperatur von 100° erwies sich dazu als unzureichend und mussten wir durch 30 Stunden auf 150° erhitzen. Dabei bildete sich, wie vorauszusehen war, ziemlich viel Hexylen. Auffallend war jedoch, dass bei der Destillation des getrockneten Productes der Siedepunkt nicht über 138° (uncorr.) stieg, so dass der Gedanke nahe gelegt wird, es sei an Stelle des bei 147° siedenden Hexylalkohols, der als Ausgangspunkt gedient hatte, durch die beschriebene Reaction ein isomerer, niedriger siedender (vielleicht ein tertiärer) Alkohol erhalten worden. Wir beabsichtigen auf die genauere Untersuchung dieser Reaction noch zurückzukommen.

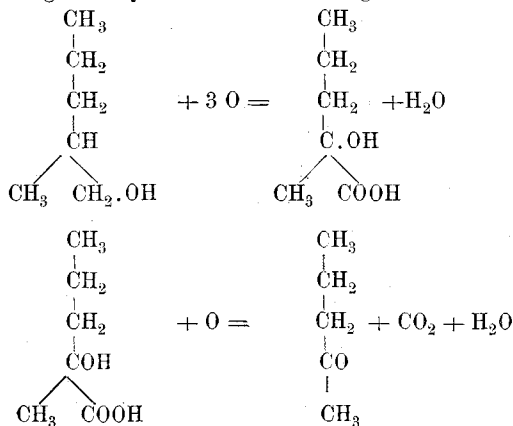
Oxydation des Hexylalkohols. Dieselbe wurde durch Kochen am Rückflusskühler mit der berechneten Menge einer Kaliumbichromatmischung (in einer Operation wurden auf 8·4 Grm. Hexylalkohol 16·1 Grm. Bichromat, 22·6 Grm. Schwefel-

säure und 160 Cc. Wasser angewendet) vorgenommen und vollzog sich ziemlich rasch unter Entwicklung von etwas Kohlensäure. Die weitere Untersuchung wurde in der früher bei Oxydation des Capronaldehydes beschriebenen Weise durchgeführt und lieferte auch anscheinend ganz dieselben Resultate, nämlich einerseits einen neutralen Körper anderseits Capronsäure.

Der neutrale Körper zeigte einen ziemlich starken ketonartigen Geruch, ähnlich wie ihn der flüchtigere Theil des analogen bei Oxydation des Capronaldehyds erhaltenen Öles gezeigt hatte. Er wurde daher zunächst mit Natriumbisulfit geschüttelt, wodurch unter merklicher Erwärmung eine Volumabnahme eintrat. Die wässrige Schicht schied beim Erkalten schöne Prismen und Blätter ab und lieferte mit Soda destillirt ein leichtes Öl, das den Geruch des Methylpropylketons $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ zeigte und von dem wir um so weniger zweifeln, dass es wirklich Methylpropylketon ist, als wir einerseits dasselbe Keton unter den Oxydationsproducten des Methyläthylacroleins (s. später) nachgewiesen haben, und als anderseits Krämer durch Oxydation des dem obigen Hexylalkohol ähnlich constituirten Isobutylalkohols Aceton neben Isobutyraldehyd erhalten hat.¹

Das vom Natriumbisulfit ungelöste Öl wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und zeigte bei der De-

¹ Man kann sich die Entstehung des Methylpropylketons durch Oxydation des obigen Hexylalkohols etwa in folgender Weise vorstellen:



stillation alsbald einen constanten Siedepunkt. Es besass nur einen schwachen Geruch. Die Analyse ergab:

0.2496 Grm. gaben 0.661 CO_2 u. 0.2716 H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$
C.	72.22	72
H.	12.09	12
O.	—	16
		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100

Dampfdichte nach Hofmann im Anilindampf.

	I.	II.
Gewicht der Substanz.	0.0615 Gr.	0.0654 Gr.
Volum des Dampfes	133.09 Cc.	135.55 Cc.
Auf 0° red. Barometer	747.5 Mm.	745.44 Mm.
Auf 0° red. Quecksilbersäule	669.8 Mm.	664.55 Mm.
Gefundene Dampfdichte	6.813	6.891
Molekulargewicht.	196.68	199

Für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ berechnetes Molekulargewicht = 200
 „ $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ berechnete Dampfdichte = 6.928

Aus Analyse und Dampfdichte ergibt sich die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$.

Der corrigirte Siedepunkt wurde bei 223.5 bei auf 0° red. Bar. 744.5 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 6.8) gefunden.

Es lag nahe, diesen Körper als Hexylcapronat anzusehen, dessen Bildung bei der Oxydation des Hexylalkohols leicht verständlich ist. Zu unserer Verwunderung trat jedoch beim Erhitzen mit Kalkmilch im zugeschmolzenen Rohr auf 120° keine Verseifung ein. Die Substanz blieb unverändert und in der Kalkmilch gelang es nur sehr geringe Mengen capronsauren Kalk nachzuweisen, die möglicherweise einer kleinen Verunreinigung der Substanz mit Capronsäure ihre Entstehung verdanken konnten. Gleichwohl ist dieser Körper nichts anderes als Hexylcapronat, denn es gelang uns, ihn durch Erhitzen mit gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 130° im zugeschmolzenen Rohr in Hexylbromür und Capronsäure überzuführen.

Das auf der Bromwasserstoffsäure schwimmende Öl wurde mit Sodalösung, wodurch es beträchtlich an Volum abnahm, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

0·1815 Grm. dieses Destillates mit Kalk geglüht lieferten 0·2098 Grm. Ag Br, enthalten also 49·19 Procent Brom. Die Theorie verlangt für $C_6H_{13}Br$, 48·49 Procent Brom.

Das analysirte Bromür war schwerer als Wasser. Es zeigte keinen constanten Siedepunkt, vielmehr erhob sich derselbe allmählig von 125° bis gegen 145° . Wir vermuthen daher, dass es aus einem Gemenge von zwei isomeren Bromüren, dem primären, das dem Hexylalkohol entspricht, und einem durch Umlagerung daraus entstandenen tertiären Bromür besteht.

Die gleichzeitig mit dem Bromür entstandene Capronsäure wurde aus der Sodalösung nach Zusatz von Phosphorsäure abdestillirt und in Silbersalz verwandelt. Die Silberbestimmung zeigte, dass es capronsaures Silber war.

0·239 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes lieferten 0·1156 Grm. Ag, also 48·37 Procent. — Ag $C_6H_{11}O_2$ enthält 48·43 Procent Ag.

Die ölige Capronsäure, welche neben Hexylcapronat und Methylpropylketon durch Oxydation des Hexylalkohols erhalten worden und deren Ausbeute nicht sehr gut war, stimmte bei der Analyse, nachdem sie durch Kochen getrocknet worden war, für die zu erwartende Formel $C_6H_{12}O_2$.

0·1875 Grm. gaben 0·4234 CO_2 und 0·175 H_2O

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_2$
C.....	61·59	62·07
H.....	10·37	10·34
O.....	—	27·59
		<hr/> 100·00

Für den corrigirten Siedepunkt bei auf 0° red. Bar. 752·8-Mm. wurde $195^\circ 4$ (dabei berücksichtigte Fadencorrection 5°) gefunden.

Wenngleich dieser Siedepunkt um circa 1° höher liegt, als der früher für die Säure aus Capronaldehyd beobachtete, so kann man doch an der Identität der aus Hexylalkohol und anderseits aus Capronaldehyd durch Oxydation erhaltenen Capronsäuren

nicht zweifeln und ebensowenig in Zweifel ziehen, dass die bei der Reduction des Methyläthylacroleÿns zugleich und nebeneinander entstehenden Aldehyd und Alkohol einander entsprechen.

Die Capronsäure wurde durch Digestion mit kohlensaurem Kalk und Wasser in Calciumsalz verwandelt, das sich ganz ebenso verhielt wie das früher beschriebene, welches mittelst Capronaldehyd bereitet worden war. Wir beobachteten noch die Eigenthümlichkeit, dass die kalt gesättigte Lösung beim Erhitzen Salz in Form einer klebrigen Haut abscheidet, welche beim Erkalten sich wieder löst, ferner dass der capronsaure Kalk sehr leicht übersättigte Lösungen bildet, die dann durch Eintragen eines Krystallsplitters zu einem Brei von verfilzten kleinen Krystallnadelchen erstarren.

Die Analyse eines gut krystallisirten Salzes I, das durch allmähliche Verdunstung einer Lösung über Schwefelsäure bei Gegenwart eines Krystalles, erhalten worden war, stimmte annähernd mit der Formel $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ überein.

- I. 0·3616 Grm. des zwischen Filterpapier ausgepressten Salzes verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0·0788 H_2O , erlitten darauf bei 100° keinen Gewichtsverlust mehr und hinterliessen beim heftigen Glühen 0·0584 Grm. CaO .
- II. 0·1802 Grm. eines aus übersättigter Lösung angeschossenen, zwischen Papier ausgepressten Salzes gaben bei der Verbrennung 0·2645 Grm. CO_2 und 0·1465 Grm. H_2O ferner 0·0488 Grm. Asche. Die Asche gab beim nachträglichen heftigen Glühen noch 0·019 Grm. CO_2 ab und hinterliess 0·0298 Grm. CaO .
- III. 0·2724 Grm. abgepresstes Salz verloren bei 100° 0·0568 Grm. H_2O und hinterliessen bei heftigem Glühen 0·0453 Grm. CaO .

In 100 Theilen:

	G e f u n d e n			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
C.	—	42·91	—	42·11
H.	—	9·03	—	8·77
Ca	11·54	11·81	11·88	11·70
<hr/> H ₂ O	21·79	—	20·85	21·05

Das Salz II wurde noch aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann die Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, wie aus folgender Analyse zu ersehen ist:

0·2649 Grm. des zwischen Papier ausgepressten Salzes gaben bei der Verbrennung 0·4594 CO_2 und 0·199 H_2O , ferner 0,0766 Grm. Asche, welche

beim nachträglichen heftigen Glühen 0·0258 CO₂ abgab und 0·0508 Grm. CaO zurückliess.

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$
C.....	49·95	50·00
H.....	8·35	8·33
O.....	—	27·78
Ca.....	13·70	13·89
		<hr style="width: 50%; margin: auto;"/> 100·00

Die Zusammensetzung des vorstehenden aus Alkohol krystallisirten Salzes stimmt mit derjenigen überein, die Saytzeff¹ für ein aus Wasser krystallisirtes Calciumsalz seiner Methylpropyleessigsäure angegeben hat, während wir für das aus Wasser krystallisirte Calciumsalz der durch Oxydation unseres Hexylalkohols bereiteten Säure $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ und für das Salz der aus unserem Capronaldehyd dargestellten Säure die Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ gefunden haben.

Trotz dieser mangelnden Übereinstimmung, aus der wir nur den Schluss ziehen möchten, dass der Wassergehalt des in Rede stehenden Calciumcapronates ein wechselnder sein kann und schon durch geringfügige Umstände beeinflusst wird, halten wir es für unzweifelhaft, dass nicht nur die oben aus Capronaldehyd und anderseits aus Hexylalkohol erhaltenen Capronsäuren untereinander identisch, sondern dass sie auch identisch mit Saytzeff's Methylpropyleessigsäure sind. Zunächst ist die nahe Übereinstimmung der von uns und anderseits von Saytzeff an der freien Capronsäure und deren Äther beobachteten Siedepunkte für diesen Schluss massgebend. Von den bisher bekannten isomeren Capronsäuren wäre eine Verwechslung höchstens mit Diäthyl-essigsäure möglich, die sich ihren Eigenschaften nach kaum von Methylpropyleessigsäure unterscheiden lässt. Allein dann wäre man gezwungen den Hexylalkohol, durch dessen Oxydation die Capronsäure erhalten wurde, als Diäthyläthol (Diäthylcarbin-carbinol) zu betrachten, was sich mit der Constitution des aus zwei Molekülen Propionaldehyd hervorgehenden Condensationsproductes C₆H₁₀O (Methyläthylacrolein), durch dessen

¹ Journal f. pract. Chemie N. F. 23. p. 293.

Reduction der gesättigte Hexylalkohol bereitet wurde, nicht vereinbaren lässt. In der That würden von den für das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ Eingangs entwickelten Formeln höchstens VII und VIII die Bildung eines Diäthyläthols durch Reduction als möglich erscheinen lassen; allein gerade diese Formeln sind nicht nur durch das später folgende Studium der Oxydation, sondern durch das gesammte Verhalten des Körpers $C_6H_{10}O$, der entschieden kein Keton, sondern ein Aldehyd ist, mit Brom ein Additionsproduct liefert, das auch noch die Eigenschaften eines Aldehydes zeigt, u. s. w., mit Sicherheit ausgeschlossen.

Es darf ferner als feststehend angenommen werden, dass der hier beschriebene Hexylalkohol nicht der normale primäre ist, den man erwarten müsste, wenn das der Reduction unterworfenene Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ den Formeln I oder II entspräche, und ebensowenig kann er der secundäre Hexylalkohol (Äthylpropylcarbinol) sein, der der Formel V des Condensationsproductes entspricht.

Aus den bisher mitgetheilten Beobachtungen über das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ und namentlich über die bei der Reduction desselben erhaltenen Körper ergeben sich daher folgende Schlüsse:

Der bei der Reduction erhaltene gesättigte primäre Hexylalkohol ist der bisher unbekannte Methylpropyläthol (Methylpropylcarbin-carbinol), der gleichzeitig entstehende Capronaldehyd ist Methylpropylacetaldehyd und die aus dem Alkohol wie aus dem Aldehyd durch Oxydation bereitete Capronsäure ist Methylpropylelessigsäure.

Für das durch Condensation von zwei Molekülen Propionaldehyd entstehende aldehydartige Product $C_6H_{10}O$ sind von den acht Eingangs angegebenen möglichen Formeln fünf (nämlich I, II, V, VII u. VIII) mit Sicherheit ausgeschlossen. Von den drei übrigen (nämlich III, IV u. VI) muss VI als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden, da sie von der Brom- wie auch von der Wasserstoffaddition keine befriedigende Rechenschaft gibt.

Hexenylglycerin.

In dem vorstehenden Capitel ist dargelegt worden, dass durch Reduction des Condensationsproductes $C_6H_{10}O$, abgesehen vom Capronaldehyd, ein zwischen 144° und 152° siedendes Gemenge von gesättigtem Hexylalkohol $C_6H_{14}O$ und ungesättigtem Alkohol $C_6H_{12}O$ erhalten wird, welches nach Bromirung und Kochen mit Wasser, neben anderen bereits beschriebenen Producten, Hexenylglycerin liefert. Auch wurde dort schon hervorgehoben, dass die Reaction zwischen Wasser und dem Bromür $C_6H_{11} \cdot OH \cdot Br_2$ nicht bloss im Sinne der Glycerinbildung verläuft und dass aus diesem Grunde die Ausbeute an Glycerin beträchtlich hinter der theoretisch zu erwartenden zurückbleibt.

Zur Gewinnung des Glycerins wird die viel Bromwasserstoff enthaltende wässrige Lösung desselben, die man nach dem obigen Verfahren erhält, von dem begleitenden Harz abfiltrirt, mit Bleioxyd gekocht und abgedampft, der wässrige Auszug filtrirt und wieder eingedampft, endlich der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug enthält ausser dem Glycerin immer noch etwas Bleioxyd und Bromblei; er wird abgedampft und nach Lösen des Rückstandes in Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird aufgekocht und zur Beseitigung von etwas Bromwasserstoff mit essigsauerm Silber versetzt, darauf nach Abfiltriren des Bromsilbers mit Schwefelwasserstoff wieder entsilbert. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung hinterlässt beim Abdampfen auf dem Wasserbade das Hexenylglycerin als eine sehr dicke bräunliche Flüssigkeit von bitterlich süßem Geschmack.

Statt das so erhaltene Glycerin durch Destillation im Vacuum vollständig zu reinigen, haben wir es vorgezogen, es zunächst zur Darstellung von reinem Triacetin zu benützen.

Zu diesem Zwecke wurde das Glycerin im Vacuum getrocknet und dann mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren durch 24 Stunden auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt mit Wasser versetzt, schied ein schwereres Öl aus, das nach wiederholtem Waschen mit Wasser, mit Chlorcalcium getrocknet und dann im Vacuum destillirt wurde.

Das so bereitete Hexenyltriacetin ist eine farblose dickliche Flüssigkeit von schwachem Geruch und aromatischem bitterem Geschmack, schwerer als Wasser und nicht damit mischbar. Seine Zusammensetzung entsprechend $C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$ ergibt sich aus den folgenden Analysen:

2·5958 Grm. Substanz wurden mit 150 ccm. titrirtem Barytwasser (fähig 3·25726 Grm. Essigsäure zu neutralisiren) in einem silbernen Kolben durch 16 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die von der Substanz bei der Verseifung abgegebene Menge Essigsäure wurde nun in doppelter Weise bestimmt, indem einerseits die Menge des frei gebliebenen, andererseits des an Essigsäure gebundenen Baryts ermittelt wurde. Zu diesem Zweck wurde Kohlensäure eingeleitet, die gelöste Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben, der gefällte $BaCO_3$ abfiltrirt, gewaschen und gewogen = 2·3977 Grm. Dem entspricht 1·46053 Grm. Essigsäure. Demnach hat die Substanz 1·79673 Grm. Essigsäure an den Baryt abgegeben, das heisst 69·22 Procent Essigsäure geliefert.

Andererseits wurde in dem Filtrat vom $BaCO_3$ das Barium durch Schwefelsäure ausgefällt. $BaSO_4 = 3·4555$ Grm. entsprechend 1·77966 Grm. Essigsäure. Daraus berechnet man, dass die Substanz 68·56 Procent Essigsäure abgegeben hat.

Aus der Formel des Triacetins berechnet man 69·23 Procent Essigsäure.

Die Verbrennung gab folgende Resultate:

0·21 Grm. Triacetin lieferten 0·4227 CO_2 und 0·1464 H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$
C.....	54·90	55·38
H.....	7·74	7·69
O.....	—	36·93
		<hr style="width: 50%; margin: auto;"/> 100·00

Der für den herausragenden Quecksilberfaden corrigirte Siedepunkt des Hexenyltriacetins wurde an einem nicht calibrirten Thermometer unter 21 Mm. Druck bei $153^{\circ}8$ — $155^{\circ}8$, dagegen unter gewöhnlichem Druck (745·6 Mm.) bei circa 270° gefunden. Die Destillation unter gewöhnlichem Druck ist jedoch von etwas Zersetzung begleitet, in Folge deren die erst übergehenden Tropfen einen stechend sauren Geruch und gelbliche Farbe zeigen, und bei wiederholten Destillationen ein immer erheblicherer Antheil unterhalb des richtigen Siedepunktes abdestillirt.

Durch Kochen mit Wasser wird das Triacetin nicht vollständig zerlegt. Selbst als es mit der 100-fachen Menge Wasser durch 48 Stunden am Rückflusskühler, oder in einem andern Versuch durch 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt wurde, war nur eine theilweise Zerlegung eingetreten, indem wohl Mon-acetin als Hauptproduct entstanden sein mochte.

Hexenylglycerin. Aus dem analysirten Triacetin wurde das Glycerin durch Kochen mit Barytwasser am Rückflusskühler dargestellt. Der überschüssige Baryt wurde durch Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat eingedampft und dann mit kaltem absolutem Alkohol ausgezogen, wobei die Hauptmenge des Bariumacetates ungelöst blieb. Nach Verdampfen des alkoholischen Auszugs wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und das in der Lösung enthaltene Barium sorgfältig bis auf eine geringe Spur mittelst Schwefelsäure ausgefällt. Das Filtrat liessen wir zur Vertreibung der Essigsäure erst auf dem Wasserbade, dann im Vacuum über Ätzkali abdunsten, und wiederholten an dem Rückstande das Lösen und Abdunsten einige Male. Das zurückbleibende Glycerin wurde endlich bei auf 53 Mm. verringertem Druck aus dem Ölbade abdestillirt und ging zwischen 170° und 176° (corr.) über. Nur ein geringer bräunlicher Destillationsrückstand blieb zurück.

Da das destillirte Glycerin sich in Wasser nicht vollständig klar löste, so schüttelten wir die wässrige Lösung wiederholt mit kleinen Mengen Äther aus. In der That hinterliess der erste Waschäther beim Verdunsten einen sehr geringen, dicklichen, schwach bräunlichen Rückstand, der sich mit Wasser nicht in jedem Verhältniss mischte, also jedenfalls eine Verunreinigung des Glycerins darstellte. Die späteren ätherischen Ausschüttelungen hinterliessen nichts mehr.

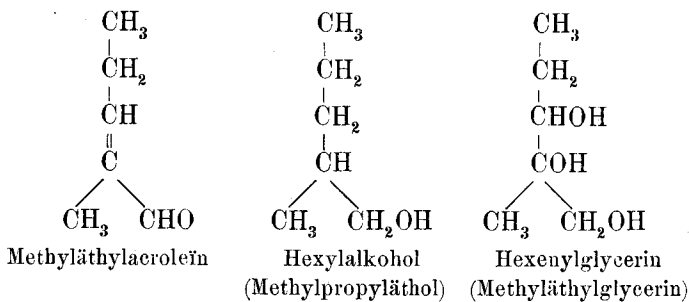
Die mit Äther gewaschene, nunmehr völlig klare Glycerinlösung wurde im Vacuum abgedunstet und hinterliess das Glycerin als eine sehr dicke farblose Flüssigkeit, die behufs Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Dabei zeigte es sich, dass das Hexenylglycerin, wenn auch nur sehr wenig, doch in merklicher Weise im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so dass ein völlig constantes Gewicht beim

Trocknen im Vacuum nicht erreicht werden konnte. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_6H_{11}(OH)_3$.

0.1983 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0.3884 Grm. CO_2 und 0.1889 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}(OH)_3$
C.....	53.42	53.73
H.....	10.58	10.45
O.....	—	35.82
		<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> 100.00

Bemerkenswerth ist der niedrige Siedepunkt dieses Glycerins, der wohl auf den Umstand, dass dasselbe eine tertiäre Alkohol-kette enthält, zurückzuführen ist. Soweit man aus seiner Bildungsweise einen Schluss ziehen kann, kommt ihm die folgende rationelle Formel zu, die sich an die für das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ und für den daraus abgeleiteten Hexylalkohol festgestellten anschliesst:



Mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, liefert das Glycerin ein Hexyljodür, das nach Waschen und Trocknen bei 154° — 160° (uncorr.) destillirte, dessen Constitution wir aber vorläufig nicht ermittelt haben.

Wir haben auch den Versuch gemacht, statt das bei der Reduction erhaltene Alkoholgemenge direct zu bromiren und in Glycerin und Hexylalkohol überzuführen, vielmehr dasselbe durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid, nachfolgende Bromaddition und Digestion mit Silberacetat in ein Gemenge von Hexenyltriacetin und Hexylacetat umzuwandeln. Die Hoffnung, die wir daran knüpften, auf diese Weise eine bessere Ausbeute

an Glycerin zu erhalten, hat sich jedoch nicht realisirt und unterlassen wir daher die Darlegung der einschlägigen Versuche.

Oxydation des Methyläthylacroleins.

Die Oxydation ist ein ziemlich complicirter Process, den zu entwirren uns erst durch eine lange Reihe von unter wechselnden Bedingungen angestellten Versuchen gelungen ist. Gleichviel welches Verfahren man bei der Oxydation in Anwendung bringt, stets erhält man Gemenge von Säuren, die erst getrennt werden müssen, ehe man aus den Analysen oder den Analysen ihrer Salze irgend welche Schlüsse auf ihre Natur ziehen kann. Nur handelte es sich darum, diese Trennung von nach unbekanntem Substanzen in solcher Weise durchzuführen, dass jede Gefahr von Zersetzung ausgeschlossen ist, und sich durch Controlversuche zu überzeugen, dass dies gelungen ist.

Für die Darlegung dürfte es genügen, den Gang der Untersuchung anzugeben, den wir bei unseren letzten Oxydationsoperationen einerseits mit Chromsäuremischung, andererseits mit Anwendung von freiem Sauerstoff eingeschlagen haben, und als allgemeines Ergebniss voranzustellen, dass in diesen beiden Fällen und drittens, wenn man Silberoxyd mit Wasser als oxydirendes Agens benützt, qualitativ durchaus dieselben Oxydationsproducte erhalten werden. Am empfehlenswerthesten ist die Oxydation mit freiem Sauerstoff, sowohl wenn es sich darum handelt, sämtliche Oxydationsproducte kennen zu lernen, als auch für den Zweck zwei interessante neue Säuren (eine in Wasser wenig lösliche, schwer flüchtige, und eine leicht lösliche fixe Säure), die dabei auftreten, darzustellen.

Oxydation mit Chromsäuremischung.

Die anzuwendenden Mengen sind entsprechend dem Verhältniss von 4 O auf 1 Mol. $C_6H_{10}O$ zu wählen, da wir uns durch Versuche überzeugt haben, dass bei Anwendung geringerer Mengen des oxydirenden Agens nicht etwa andere minder oxydirte Producte entstehen, sondern der Process in ganz gleicher Weise verläuft, ein Theil aber des Methyläthylacroleins der Oxydation

entgeht. Im Folgenden der Bericht über die letzte von uns durchgeführte Operation:

6·1	Grm.	Methyläthylacroleïn
24·4	„	Kaliumbichromat
32·5	„	Schwefelsäure
280·6	„	Wasser

wurden in einer Flasche mit eingeschliflenen Glasstöpsel bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweisem Umschütteln durch einen Monat sich selbst überlassen. Beim Zusammenbringen des Aldehyds mit der Chromsäuremischung tritt sehr merkliche Temperaturerhöhung ein, die aber bald wieder verschwindet. Der Oxydationsprocess ist von einer geringen, äusserst langsamen Kohlensäureentwicklung begleitet, daher es gut ist, den Stöpsel zeitweilig zu lüften. Die Kohlensäure wurde mittelst Kalkwasser nachgewiesen.

Nach Ablauf eines Monats war das aufschwimmende Öl ($C_6H_{10}O$) verschwunden und die wässerige Flüssigkeit hatte eine rein grüne Farbe angenommen; auch hatten sich Chromalaunkrystalle darin ausgeschieden. Die Lösung wurde nun 24mal successive mit Äther ausgeschüttelt und das ausgezogene Product das nach Abdestilliren des Äthers einen eigenthümlichen scharfen saueren Geruch besass, mit Wasser versetzt. Der grösste Theil löste sich auf und nur eine kleine Menge öliger Flüssigkeit blieb zurück, die dem Geruch nach offenbar etwas Methyläthylacroleïn, das der Oxydation entgangen war, beigemengt enthielt. Um auch dies letztere noch weiter zu oxydiren, wurde das Öl durch längere Zeit in einem offenen Rohr der Einwirkung der Luft überlassen, bis der scharfe Geruch verschwunden war. Das dicklich gewordene Öl mit Wasser übergossen, war etwas schwerer als dieses, theilte ihm saure Reaction mit, war aber nur wenig darin löslich; in Barytwasser dagegen löste es sich vollständig auf. Nach Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Verdunsten im Vacuum, wurde ein in Warzen krystallisirtes Bariumsalz gewonnen, das bei Behandlung mit Schwefelsäure unter Verbreitung eines aromatischen, von dem der niederen fetten Säuren völlig verschiedenen, Geruches eine ölige Säure abschied. Beim Erhitzen des im Vacuum getrockneten

Salzes auf 100° trat zwar nur ein geringer Gewichtsverlust ein, doch schien eine theilweise Zersetzung dabei stattzufinden, denn das Salz färbte sich gelblich, wurde dann von Wasser kaum benetzt und löste sich nur sehr langsam und unvollständig darin auf.

0.1935 Grm. des im Vacuum getrockneten Bariumsalses, im Tiegel in BaSO_4 übergeführt, lieferten 0.1245 Grm. BaSO_4 , enthalten also 37.83 Procent Barium.

Dieser Bariumgehalt entspricht einem Salz $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2$, welches 37.74 Procent Barium enthält. Weitere Belege dafür, dass durch Oxydation des Aldehydes $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ eine ölige einbasische Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ entsteht, werden später bei der Oxydation mittelst freien Sauerstoffs beigebracht und auch die Eigenschaften der Säure beschrieben werden. Einstweilen darf wohl als feststehend gelten, dass dieser Körper auch bei Oxydation mittelst Chromsäuremischung gebildet wird. Wir haben sein Auftreten bei allen unseren Chromsäureoxydationen beobachtet.

Es blieben nun noch einerseits der in Wasser lösliche Theil des mittelst Äther ausgezogenen Productes — anderseits die grüne wässerige Lösung nach der Ausschüttlung mit Äther zu untersuchen übrig.

Die von der öligen Säure abfiltrirte wässerige Lösung des Ätherproductes wurde über Kalk und Schwefelsäure unter eine Glocke gestellt und bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung überlassen, wobei die Schwefelsäure sich stark bräunte. Das Wasser und die flüchtigen Säuren wurden unter diesen Umständen allmählig von der Schwefelsäure und dem Kalk aufgenommen und es hinterblieb als Verdunstungsrückstand eine dicke gelbgrüne Flüssigkeit, in der nach längerem Stehen vereinzelte kleine doch sehr deutliche Krystallnadeln beobachtet werden konnten. Bei Wasserzusatz verschwanden die Krystalle sofort und der ganze Rückstand löste sich bis auf sehr wenig einer öligen Flüssigkeit auf, von der abfiltrirt wurde. Das wässerige Filtrat wurde abermals über demselben Kalk und derselben Schwefelsäure wie früher der Verdunstung überlassen, um die etwa noch anhängenden flüchtigen Säuren möglichst vollständig zu beseitigen, und der dickliche Verdunstungsrückstand, in dem diesmal keine Krystalle bemerkt werden konnten, wieder in

Wasser gelöst. Die stark saure Lösung wurde durch Behandlung mit Kalk, mit Kohlensäure und darauf folgendes Verdunsten im Vacuum in ein Calciumsalz verwandelt, dass jedoch nur als amorphe, firnissartige, nach dem Trocknen spröde Masse von gelblicher Farbe erhalten wurde.

0·1758 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes, mit Oxalsäure ausgefällt, lieferten nach heftigem Glühen des Niederschlages vor dem Gebläse 0·0299 Grm. CaO. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 12·15 Procent Ca.

Daraus folgt, dass bei der Oxydation mittelst Chromsäuremischung eine nicht flüchtige, in Wasser lösliche Säure entsteht, die leicht amorphe Salze liefert (wir haben auch ein dem obigen Calciumsalz ganz ähnliches Bariumsalz erhalten), die wir gelegentlich der Oxydation mit freiem Sauerstoff näher beschreiben werden und für welche wir die Formel $C_6H_{12}O_4$ gefunden haben. Ihr Calciumsalz $Ca(C_6H_{11}O_4)_2$ enthält 11·98 Procent Ca, was mit der obigen Calciumbestimmung übereinstimmt.

Die von der eben besprochenen fixen Säure durch Verdunstung getrennten flüchtigen Säuren, sofern solche in dem mittelst Äther ausgezogenen Product enthalten waren, mussten sich nach dem beschriebenen Gang der Untersuchung in dem Kalk und der Schwefelsäure finden, über welchen die Verdunstung der wässerigen Lösung des Ätherproductes vorgenommen worden war. Zur Gewinnung dieser Säuren wurde der Kalk mit Wasser ausgezogen, dem wässerigen Auszug die Schwefelsäure zugefügt, abdestillirt, auf den Rückstand Wasser aufgegossen und wieder abdestillirt u. s. f. Die im Destillat erhaltenen Säuren wurden durch Kochen mit Silberoxyd am Rückflusskühler in Silbersalze verwandelt. Dabei wurde mittelst vorgeschlagenen Barytwassers eine ziemlich lang anhaltende Entwicklung von Kohlensäure nachgewiesen, die offenbar von zerstörter Ameisensäure her stammt. Die Silbersalze liessen wir successive in 8 Fractionen stets von heiss auf kalt auskrystallisiren. Dieselben zeigten ein unter einander ziemlich gleichartiges, von dem des essigsauren Silbers sehr verschiedenes Aussehen, nämlich kleine kugelige Krystallwarzen, wie man sie namentlich bei unreinem, propionsaurem Silber oft beobachtet. Die mit den im Vacuum getrockneten Salzen vorgenommenen Silberbestimmungen ergaben:

Fraction I (schwerlöslichste Fraction) 0.292 Grm. lieferten 0.1772 Grm. Ag das ist 60.68 Procent Silber.

Fraction VIII (leichtlöslichste Fraction) 0.3364 Grm. lieferten 0.212 Grm., das ist 63.02 Procent Silber.

Der noch vorhandene Rest der Fract. I (circa 2 Grm.) wurde zur weiteren Reinigung noch dreimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt, indem immer die Mutterlauge beseitigt und die Krystalle neuerdings gelöst wurden. Die zuletzt erhaltenen Krystalle stellten also den schwerstlöslichen Theil der Fract. I dar; es waren zu Büscheln vereinigte feine Nadelchen.

0.2396 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes lieferten 0.1433 Grm. das ist 59.81 Procent Silber.

0.1712 Grm. desselben Salzes lieferten 0.1022 Grm., das ist 59.70 Procent Silber.

Damit ist die Gegenwart der Propionsäure mit Sicherheit bewiesen, denn die Theorie verlangt für Silberpropionat 59.67 Procent Silber, und der Beweis ist um so sicherer, als bei vollständiger Abwesenheit einer höheren fetten Säure (Buttersäure etc.) die Möglichkeit einer bloss zufälligen Übereinstimmung hier ausgeschlossen ist.

Die Analyse der Silbersalzfraction VIII deutet mit ziemlicher Bestimmtheit auf Essigsäure hin. Essigsäures Silber verlangt 64.67 Procent Ag.

Unter den drei flüchtigen fetten Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure), die im ätherischen Auszug gefunden wurden, ist die Propionsäure an Menge vorwiegend.

Es blieb noch die chromhaltige, wässrige, grüne Lösung zu untersuchen, die 24 Mal mit Äther ausgeschüttelt worden war, und die noch Oxydationsproducte, welche schwerer in Äther als in Wasser löslich sind, enthalten konnte. Insbesondere durfte man erwarten, noch flüchtige fette Säuren darin anzutreffen.

Die grüne Lösung wurde bis nahe zur Trockne abdestillirt, auf den Rückstand Wasser aufgegossen, wieder abdestillirt u. s. f. Das saure Destillat wurde durch fractionirte Sättigung mit Soda und Abdestilliren (wobei auf den Rückstand immer noch vier Mal Wasser aufgegossen und abdestillirt wurde) in 9 Fractionen

gespalten, von denen die ersten zwei (also die relativ stärksten Säuren enthaltenden) Fractionen grösser waren als die folgenden.

Natriumsalzfraction I, 0.2951 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes lieferten 0.2979 Grm. Na_2SO_4 , enthalten also 32.7 Procent Na.

Diese Fraction besteht offenbar vorwiegend aus Ameisensäurem Natrium, für das sich 33.82 Procent Na berechnen, gemischt mit etwas essigsäurem Salz.

(Wir schliessen als weiteren Beleg hier die etwas besser stimmende Analyse eines auf ganz analoge Weise erhaltenen Natriumsalzes aus einer anderen Chromsäureoxydation an:

Fraction I, 0.5399 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes lieferten 0.5575 Grm. Na_2SO_4 , enthalten also 33.45 Procent Na.)

Natriumsalzfraction III, 0.2426 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes lieferten 0.2141 Grm. Na_2SO_4 enthalten also 28.59 Procent Na.

Für essigsäures Natrium berechnen sich 28.05 Procent Na.

Fraction V, 0.24 Grm. des bei 115° getrockneten Salzes lieferten 0.2039 Grm. Na_2SO_4 , enthalten also 27.52 Procent Na.

Fraction VIII, 0.2323 Grm. des bei 115° getrockneten Salzes lieferten 0.183 Grm. Na_2SO_4 , enthalten also 25.52 Procent Na.

Fraction IX, 0.1655 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes lieferten 0.1259 Grm. Na_2SO_4 , enthalten also 24.64 Procent Na.

Die letzte Fraction, welche die relativ schwächste Säure enthalten muss, besteht schon hauptsächlich aus Propionsäurem Natrium, das 23.96 Procent Na verlangt.

Aus vorstehenden Analysen kann mit Sicherheit auf Ameisensäure, deren Gegenwart auch durch qualitative Reactionen bestätigt wurde, und auf Propionsäure geschlossen werden. Dagegen ist trotz der annähernden Übereinstimmung mit essigsäurem Natrium, welche die Analysen der Fractionen III und V ergeben haben (am genauesten würde ohne Zweifel Fraction IV stimmen) ein zuverlässiger Schluss auf Essigsäure nicht möglich, da ein Gemenge von Ameisensäurem und Propionsäurem Salz dieselben Analysenresultate geben könnte. Um in dieser Beziehung Sicherheit zu erlangen, wurde aus den vereinigten Salzfractionen II und IV durch Destillation mit Phosphorsäure und darauf folgende viermalige Destillation des Rückstandes mit Wasser die Säure frei gemacht und durch Kochen mit Silberoxyd am Rückflusskühler in Silbersalz verwandelt. Nach Zerstörung der Ameisensäure mussten nun entweder Essigsäure oder Propionsäure in Form von Silbersalz erhalten

werden. Wir liessen das Silbersalz in zwei Fractionen krystallisiren. In dem unlöslichen Rückstand fanden wir neben überschüssigem Silberoxyd reichliche Mengen reducirten Silbers (Beleg für die frühere Gegenwart der Ameisensäure).

Silbersalzfraction I, Schöne Nadeln. 0·4183 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·2688 Grm., das ist 64·26 Procent Silber.

Fraction II zeigte gleiches Aussehen wie I. 0·3048 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·1958 Grm., das ist 64·24 Procent Silber.

Essigsäures Silber enthält 64·67 Procent Silber.

Damit ist der Beweis erbracht, das das saure Destillat aus der grünen Chromlösung neben Ameisensäure und Propionsäure auch Essigsäure enthält. Es wurden also hier dieselben drei flüchtigen Säuren gefunden, die auch in dem ätherischen Auszug oben nachgewiesen worden sind, nur war dort die Propionsäure an Menge vorherrschend, während sie hier gegenüber der Ameisensäure und Essigsäure zurücktrat. Beide Untersuchungen dienen sich gegenseitig zur Bestätigung.

In dem nach Abdestilliren der flüchtigen Säuren zurückgebliebenen chromsulfatreichen Rückstand waren keine organischen Oxydationsproducte, ausser in Spuren, mehr aufzufinden.

Die Resultate der mittelst Chromsäuremischung durchgeführten Oxydation lassen sich wie folgt zusammenfassen. Es entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, eine ölige Säure, die ein krystallinisches Bariumsalz liefert, dessen Metallgehalt für die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$ der Säure stimmt, endlich eine fixe, in Wasser lösliche Säure, für welche sich aus der Calciumbestimmung des amorphen Calciumsalzes, das sie liefert, die Formel $C_8H_{12}O$ mit Wahrscheinlichkeit ergibt.

Bei der Oxydation werden circa 4 O auf 1 Mol. $C_6H_{10}O$ consumirt. Hauptproducte der Menge nach sind die drei flüchtigen fetten Säuren, die wie es scheint in äquivalenten Mengen auftreten, während die ölige Säure, die fixe Säure und Kohlensäure zwar auch wesentliche, nie fehlende Producte der Oxydation sind, aber in geringerer Menge entstehen. Manchmal haben wir auch das Auftreten eines festen, weissen, unlöslichen, mit

Wasserdampf einigermaßen flüchtigen Körpers wahrgenommen, aber in so kleiner Menge, dass seine Untersuchung unmöglich war. Auch Spuren eines flüssigen, neutralen, flüchtigen, in Wasser bis zu einem gewissen Grad löslichen Körpers von angenehmem Geruch wurden beobachtet; wir halten ihn für Methylpropylketon.

Bemerkenswerth scheint uns auch die Beobachtung, dass wenn man das Gemenge von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, wie es bei der Oxydation häufig noch mit Spuren der obigen Säure $C_6H_{10}O_2$ verunreinigt erhalten wird, in Bariumsalz überführt, dies letztere nicht krystallisirt, sondern gleichviel, ob man die Lösung in der Wärme oder im Vacuum abdunstet, stets gummiartig eintrocknet. Wir haben versucht das Gemenge der Bariumsalze mittelst Alkohol zu trennen, doch hat sich dies Verfahren minder gut bewährt als die oben dargelegten für Trennung der drei fetten Säuren benützten Methoden. Noch viel schlechter als bei den Bariumsalzen gelingt die Trennung mittelst Alkohol bei den gemengten Natriumsalzen der genannten drei Säuren.

Oxydation mit freiem Sauerstoff.

Verfahren bei der Oxydation. Wir haben die Einwirkung des Sauerstoffgases, das aus einer grossen, als Gasometer dienenden Glasflasche durch einen Indicator und ein Chlorealciumrohr strömte, in zweierlei Weise vor sich gehen lassen.

Nach der einen strömte das Gas in eine viereckige, behufs Vergrösserung der absorbirenden Oberfläche, horizontal gelegte Flasche, die das Methyläthylacrolein enthielt, und konnte, nachdem es über dessen Oberfläche gestrichen war, nur durch ein Abzugsrohr austreten, das sich durch einen Glashahn schliessen liess und zu einer mit Wasser gefüllten Flasche führte. Die letztere war durch einen doppelt durchbohrten Kork geschlossen und eine in die zweite Bohrung eingepasste, auf den Grund reichende, über dem Kork im rechten Winkel gebogene Röhre, an die ein Kautschukschlauch angesetzt war, gestattete dem eventuell verdrängten Wasser den Abfluss. Wenn das Methyläthylacrolein hineingebracht und der ganze Apparat bis zur

letzten Flasche mit Sauerstoffgas gefüllt war, wurde der oben erwähnte Glashahn geschlossen. Die Sauerstoffabsorption vollzog sich dann regelmässig mit allmählig abnehmender Geschwindigkeit, wie sich leicht an den aus dem Sauerstoffbehältniss durch den Indicator streichenden Blasen beobachten liess. Die Ursache der Abnahme ist eine doppelte. Einerseits verwandelt sich das Methyläthylacroleïn in eine immer verdünnter werdende Lösung dieses Körpers in seinen Oxydationsproducten, anderseits wird die Atmosphäre der Absorptionsflasche immer unreiner, indem nicht nur der Stickstoff, der als Verunreinigung den Sauerstoff begleitet, sich allmählig darin anhäuft, sondern auch Kohlensäure sich beimischt, die bei der Oxydation entsteht. Aus diesem Grunde haben wir nach je drei Tagen durch kurzes Öffnen des Glashahns und Abfliessenlassen eines dem Inhalt der Absorptionsflasche gleichen Wasservolums aus der den Apparat abschliessenden Aspiratorflasche, die Atmosphäre des Absorptionsgefässes vollständig erneuert, und dadurch bei wieder geschlossenem Glashahn eine neuerdings beschleunigte Sauerstoffabsorption herbeigeführt. Nach 2—3 Wochen pflegt die Menge aufgenommenen Sauerstoffs etwa dem Verhältniss von 1 Atom Sauerstoff auf 1 Mol. $C_6H_{10}O$ zu entsprechen. Wir haben dann meist die Verarbeitung vorgenommen, das noch unangegriffene Methyläthylacroleïn von seinen Oxydationsproducten getrennt und neuerdings in obiger Weise der Oxydation unterworfen.

Bei der zweiten von uns angewandten Operationsweise haben wir das Methyläthylacroleïn, statt es wie oben in einem abgeschlossenen Gefäss der Einwirkung des in dem Masse als die Absorption sich vollzieht immer nachströmenden Sauerstoffgases auszusetzen, vielmehr der Wirkung eines langsamen, in feinen Bläschen durch die Flüssigkeit selbst streichenden, kontinuierlichen Sauerstoffstromes unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in ein 10—12 Mm. (im Lichten) weites 1·30 M. langes Glasrohr gebracht, in welches auf der einen Seite ein engeres in eine feine Spitze ausgezogenes Röhrchen so eingelöthet war, dass seine Spitze in das weitere Rohr hineinragte. Das engere Röhrchen war im rechten Winkel aufwärts gebogen und war bestimmt den trockenen Sauerstoff in recht kleinen Bläschen in die Flüssigkeit eintreten zu lassen. Dem langen

Rohr wurde eine gegen die Horizontale schwach geneigte Richtung gegeben. Das austretende Gas strich entweder noch durch ein zweites ähnlich vorgerichtetes Absorptionsrohr oder passirte direct eine Waschflasche mit Kalkmilch, um in die schon beschriebene Aspiratorflasche zu gelangen, die den Apparat abschloss. Das Volum des vom Methyläthylacrolein aufgenommenen Sauerstoffs konnte man jederzeit erfahren, wenn man das Volum des aus dem Aspirator verdrängten Wassers von dem des aus dem Gasometer ausgeströmten Sauerstoffgases in Abzug brachte. Bei einem Versuch, den wir in der hier beschriebenen Weise mit 110 Grm. in zwei Absorptionsröhren vertheilten Methyläthylacroleins durchführten, wurden in den ersten 24 Stunden $2\frac{1}{2}$ Liter Sauerstoff aufgenommen, später immer weniger, so dass nach 8 Tagen in der gleichen Zeit nur mehr halb so viel Sauerstoff von der Substanz aufgenommen wurde. Der in der Aspiratorflasche sich ansammelnde, für die Oxydation nicht verbrauchte Sauerstoff zeigte einen ganz eigenthümlichen, ziemlich starken Geruch, wahrscheinlich von Methylpropylketon herrührend, dessen Bildung bei der Oxydation des $C_6H_{10}O$ im Folgenden nachgewiesen wird.

Beide Oxydationsverfahren geben das gleiche Resultat; das zweite ist vielleicht empfehlenswerther, insoferne es eine raschere Oxydation herbeiführt, dagegen kann durch den dabei angewandten Sauerstoffstrom leichter ein Verlust an Methyläthylacrolein und an flüchtigen Oxydationsproducten (Methylpropylketon) eintreten.

Die Menge Sauerstoff, die für die Oxydation verbraucht wurde, war in allen unseren Versuchen erheblich geringer, als bei Anwendung der Chromsäuremischung, obgleich qualitativ dieselben Producte erhalten werden; sie entstehen eben in quantitativ anderem Verhältniss.

Das Methyläthylacrolein hatte nach der Oxydation eine etwas dicklichere Consistenz und gelbliche Farbe angenommen; auch zeigte es einen veränderten, scharfen, an Essigsäure erinnernden Geruch.

Gang der Untersuchung. Schon während der Einwirkung des Sauerstoffs wurde Kohlensäure als Oxydationsproduct nachgewiesen.

Wenn die Oxydation so weit vorgeschritten war, das die Sauerstoffabsorption sich stark verlangsamte, wurde das Product mit etwas Äther versetzt und mit kleinen Mengen Wasser 10—12mal successive ausgeschüttelt. Die erhaltene wässerige Lösung wurde dann ihrerseits zweimal mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt und die ätherischen Schichten mit der Hauptmenge vereinigt. Auf diese Weise wurde eine zwar nur sehr unvollkommene aber doch zweckdienliche Trennung der in Wasser löslichen von den unlöslichen Oxydationsproducten erreicht. Der Ätherzusatz hatte hauptsächlich nur den Zweck, die Trennung der Schichten zu erleichtern.

Die ätherische Lösung wurde zunächst vom Äther befreit und darauf einer sehr lang fortgesetzten Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei ging anfangs eine ölige Flüssigkeit zusammen mit stark sauer reagirenden Wasser über. Die späteren, namentlich die letzten Destillate waren nur kaum merklich trüb (von etwas Harz) und zeigten eine äusserst schwache saure Reaction, die auch bei vieltägiger Destillation nie ganz verschwand. Als Destillationsrückstand hinterblieb Wasser von stark saurer Reaction neben einer weichen harzartigen schwarzbraunen Substanz.

Die letzten Destillate scheinen wesentlich nichts anderes zu enthalten, als sehr kleine Mengen derselben Substanzen, die auch im Rückstand vorkommen und die gegenüber Wasserdampf wahrscheinlich nicht absolut fix sind. In der That als die letzten Destillate mit kohlen-saurem Natron abgedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt wurde, hinterliess der Äther einen aus braunem Harz und einer in Wasser löslichen Säure bestehenden Rückstand, der ganz dieselben Eigenschaften, wie der obige Destillationsrückstand zeigte, nur dass Spuren flüchtiger Fettsäuren noch beigemischt waren, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade entwichen. Wir kommen auf die im Rückstand enthaltene fixe Säure, die beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösung als eine sehr dickflüssige bräunliche Masse erhalten wird, später zurück.

Das oben gewonnene Destillat (mit Hinweglassung jener späteren Destillatsfractionen, die überhaupt nur sehr wenig, und zwar Substanz des Rückstandes nebst Spuren von flüchtigen

Fettsäuren in Lösung hielten) wurde ohne Rücksicht auf die ölige Schicht, die darauf schwamm, mit kohlensaurem Kalk am Rückflusskühler gekocht, darauf abdestillirt und aus dem Destillate theils direct, theils durch wiederholte Destillationen ein neutrales Öl abgeschieden. Dasselbe besteht zum grossen Theile aus Methyläthylacroleïn, das der Oxydation entgangen ist und wurde daher meist neuerdings der Einwirkung von Sauerstoffgas und der bisher beschriebenen darauf folgenden Behandlung unterworfen. Man erhält auch dann wieder ein neutrales Öl (natürlich in viel geringerer Menge), das jedoch nur zum kleineren Theile mehr aus der Oxydation entgangenem Methyläthylacroleïn besteht und einen davon verschiedenen doch ziemlich starken Geruch besitzt. Durch fractionirte Destillation konnte es in einen bei 100° — 105° siedenden Körper von starkem Geruch, einen gegen 140° siedenden (Methyläthylacroleïn) und endlich noch höher, selbst über 170° siedende Körper zerlegt werden, deren Menge gering war und die vorläufig nicht näher untersucht wurden.

Die Fraction (100 — 105°) gab bei der Analyse Zahlen, die sehr annähernd der Formel $C_5H_{10}O$ entsprachen. Beim Schütteln mit Natriumbisulfit löste sich die Substanz zwar nicht sogleich, doch nach kurzer Zeit auf und lieferte einen Krystallbrei. Wir haben diese Eigenschaft zur Reinigung benützt, indem wir eine Spur eines in Bisulfit unlöslichen Körpers auf diese Weise beseitigten. Die Bisulfitverbindung krystallisirt aus der warmen nicht zu concentrirten Lösung in schönen Prismen aus. Mit Soda zerlegt liefert sie ein farbloses Öl (vor der Reinigung mit Bisulfit war das Öl stets gelb) als Destillat, das in Wasser nicht ganz unlöslich ist, daher aus dem begleitenden Wasser durch weitere Destillation noch etwas Öl gewonnen werden kann. Bei der Destillation nach der Trocknung mit Chlorcalcium ging es jetzt vollständig bei 100° — 102° (corr.) über. Die Analyse führte zur Formel $C_5H_{10}O$:

0.2097 Grm. Substanz gaben 0.5346 Grm. CO_2 und 0.2201 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für
		<u>$C_5H_{10}O$</u>
C.....	69.53	69.77
H.....	11.66	11.63
O.....	—	18.60
		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.00

Zusammensetzung wie Eigenschaften lassen keinen Zweifel, dass dieser Körper Methylpropylketon ist. Er ist nicht fähig sich mit Brom zu verbinden, noch ammoniakalische Silberlösung zu reduciren. Um die Oxydationsproducte kennen zu lernen, wurden 0.46 Grm. Substanz im zugeschmolzenen Rohr mit 8procentiger Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure auf 100° erhitzt. Nach der Oxydation wurde abdestillirt, das saure Destillat mit Soda gesättigt und etwas unoxydirt gebliebene Substanz abdestillirt, endlich aus dem rückständigen Natriumsalz die Säuren mittelst Phosphorsäure wieder frei gemacht und abdestillirt. Um die gemengten Säuren zu trennen, wurden sie in Silbersalz verwandelt, mit circa $\frac{1}{4}$ der zur vollständigen Zersetzung nöthigen Menge Salzsäure versetzt und destillirt, wodurch die schwächste Säure, die zugleich das schwerst lösliche Silbersalz gibt, in Freiheit gesetzt wird. Wir führten nun die abdestillirte Säure in Silbersalz über, liessen krystallisiren (Fract. I) und gossen die Mutterlauge zu dem aus Chlorsilber und organisch saurem Silbersalz bestehenden Destillationsrückstand, der nun wieder mit einer gleichen Menge Salzsäure wie früher versetzt und destillirt wurde. In dieser Weise fortfahrend, verschafften wir uns vier Fractionen Silbersalz, für deren Herstellung zugleich die Methode der fractionirten Sättigung und die ungleiche Löslichkeit der Silbersalze in für die Trennung der Säuren günstigster Weise angewendet worden war.

Die Silberbestimmungen ergaben:

Fraction I (enthaltend die schwächste Säure, die das schwerst lösliche Silbersalz gibt) 0.1416 Grm. Silbersalz lieferten 0.0854 Grm. Silber enthalten also 60.31 Percent.

Propionsaures Silber verlangt 59.67 Percent Silber.

Fraction IV (enthaltend die relativ stärkste Säure, die das leichtest lösliche Silbersalz gibt) 0.348 Grm. Silbersalz lieferten 0.2216 Grm. Silber, enthalten also 63.68 Percent.

Essigsäures Silber verlangt 64.67 Percent Silber.

Diese Resultate rechtfertigen den Schluss, dass die ketonartige Substanz $C_5H_{10}O$ bei ihrer Oxydation Essigsäure und Propionsäure geliefert hat und nichts anderes als Methylpropylketon ist. Wir glauben, dass derselbe Körper auch bei der Oxydation des Methyläthylacroleins mit Chromsäuremischung

entsteht, wofür wir Indicien beobachtet haben, und überhaupt ein constantes Product der Oxydation ist.

Das Calciumsalz, von dem oben das lediglich aus Methylpropylketon und der Oxydation entgangenem Methyläthylacroleïn bestehende neutrale Öl abdestillirt worden war, musste vornehmlich die in Wasser nicht leicht lösliche und mit Wasserdampf flüchtige Säure enthalten. Die Lösung des Salzes wurde vom überschüssigen kohlensaurem Kalk abfiltrirt und lieferte schöne bräunliche prismatische Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in dem sie viel leichter löslich sind als in kaltem, oder noch besser aus sehr verdünntem Weingeist gereinigt wurden. Beim Kochen der Salzlösung entweicht etwas Säure, was sich schon durch den Geruch kund gibt, und die Flüssigkeit nimmt meist eine gelbliche Färbung an, die von Verunreinigungen herkommt.

Die letzte Mutterlauge, die nach dem Auskrystallisiren des Calciumsalzes übrig blieb, war sehr dicklich und erstarrte zuletzt zu einer gelben, undeutlich krystallinischen Masse.

Das schön krystallisirte, farblos erhaltene Calciumsalz, welches in kaltem Wasser nicht leicht löslich ist, wurde mittelst der Pumpe abgesaugt, zwischen Filterpapier sorgfältig ausgepresst und der Analyse unterworfen, welche zur Formel $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ führte.

- I. 0.4307 Grm. gaben bei der Verbrennung 0.6468 Grm. CO_2 , 0.301 Grm. H_2O und 0.0955 Grm. Asche, die beim nachträglichen heftigen Glühen 0.0227 Grm. CO_2 verlor und 0.0728 Grm. CaO hinterliess.
- II. 0.3251 Grm. gaben bei der Verbrennung 0.4847 Grm. CO_2 , 0.2367 Grm. H_2O und 0.0795 Grm. Asche, die beim nachträglichen heftigen Glühen 0.024 Grm. CO_2 abgab und 0.0555 Grm. CaO hinterliess.
- III. 0.3437 Grm. verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0.072 Grm. H_2O , erlitten darauf bei 100° keinen Gewichtsverlust mehr (die erhitzte Substanz wird von Wasser nicht benetzt und löst sich daher nur äusserst langsam darin auf) und lieferten mit Schwefelsäure abgedampft und geglüht 0.136 Grm. CaSO_4 .
- IV. 0.4377 Grm. zwischen Papier ausgepresstes Calciumsalz aus einer andern mit freiem Sauerstoff durchgeführten Oxydationsoperation gaben bei der Verbrennung 0.6763 Grm. CO_2 , 0.2977 Grm. H_2O und 0.0743 Grm. Asche, deren Gewicht auch bei nachträglichem heftigem Glühen sich nicht änderte, die daher aus reinem CaO bestand.

V. 0.2222 Grm. desselben Präparates wie in IV verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0.0465 Grm. H₂O, erlitten dann bei 100° keinen Gewichtsverlust mehr und lieferten mit Schwefelsäure abgedampft und gegüht 0.0881 Grm. CaSO₄.

	G e f u n d e n				
	I	II	III	IV	V
C	42.39	42.67	—	42.14	—
H	7.76	8.09	—	7.56	—
Ca	12.07	12.19	11.64	12.12	11.66
H ₂ O	—	—	20.95	—	20.93

	Gefunden im Mittel	Berechnet für Ca (C ₆ H ₉ O ₂) ₂ + 4H ₂ O
C	42.40	42.60
H	7.80	7.69
Ca	11.94	11.83
H ₂ O	20.94	21.30

Aus dem Calciumsalz gelingt es leicht durch Zerlegung mittelst verd. Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther die Säure C₆H₁₀O₂ frei zu machen, die eine ölige Flüssigkeit von schwachem angenehmen Geruch darstellt und sich unzersetzt destilliren lässt. Wir werden sie in einem späteren Capitel genauer beschreiben, und wollen hier nur constatiren, dass sie offenbar mit der öligen Säure identisch ist, die wir bei der Chromsäure-Oxydation erhalten und auf deren Zusammensetzung entsprechend C₆H₁₀O₂ wir dort aus der Metallbestimmung eines Bariumsalzes geschlossen haben.

Ihrer Constitution nach ist die neue Säure als α Methyl- β Äthyl-Acrylsäure zu betrachten, könnte vielleicht auch als Homotiglinsäure bezeichnet werden, um an die Ähnlichkeit mit der homologen Tiglinsäure, die als α Methyl- β Methyl-Acrylsäure aufgefasst werden kann, zu erinnern.

Nach dem Auskrystallisiren des Calciumsalzes der Säure C₆H₁₀O₂ blieb, wie schon oben erwähnt, eine dickliche, zuletzt erstarrende Mutterlauge übrig, deren Menge nicht bedeutend war. Zu ihrer Untersuchung machten wir die als Calciumsalze darin enthaltenen Säuren durch Behandlung mit verd. Schwefelsäure frei und schüttelten mit Äther aus. Die ausgezogenen Säuren

wurden nach Beseitigung des Äthers der Destillation unterworfen und erwiesen sich als ein Gemenge von öligem, hoch siedender Methyläthylacrylsäure und unter 150° siedenden flüchtigen fetten Säuren, deren Geruch sowohl wie Siedepunkt auf Abwesenheit aller höheren Säuren als Propionsäure schliessen liess. Wir begnügten uns in diesem Falle mit dem Nachweis, dass die höchste der hier vorhandenen fetten Säuren Propionsäure war. Zu diesem Zwecke wurde die von 135° bis 145° siedende Fraction (zwischen 145° und 200° ging nur mehr sehr wenig über) zu $\frac{1}{4}$ mit Soda gesättigt und die frei gebliebene Säure abdestillirt, das Destillat wieder mit der gleichen Menge Soda versetzt und abdestillirt, und das nunmehr erhaltene Destillat, — das von Ameisensäure und Essigsäure so ziemlich frei sein musste, weil diese Säuren stärker sind als Propionsäure und bei der obigen Behandlung als Natriumsalze im Rückstand bleiben, — durch Digestion mit kohlen-saurem Silber in Silbersalz verwandelt. Aus der heissen Silbersalzlösung liessen wir eine erste Fraction auskrystallisiren, die also, falls das Salz noch nicht ganz rein war, jedenfalls die höchste Säure, auf die wir eben ausgingen, enthalten musste, und krystallisirten diese erste Fraction nochmals um, um die neuerdings erhaltene erste Fraction zur Analyse zu verwenden.

0.3866 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0.2302 Grm. Ag, enthalten also 59.54 Procent Silber.

Propionsaures Silber $\text{Ag C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ enthält 59.67 Procent Silber.

Mit Vorstehendem ist die Untersuchung des beim Schütteln des ursprünglichen Oxydationsproductes mit Äther und Wasser in den Äther übergegangenen Theiles beendet, und lassen wir nun die Versuche folgen, die wir mit der wässerigen Lösung ausgeführt haben.

Dieselbe wurde über Schwefelsäure und Stücken festen Ätznatrons bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung im Vacuum überlassen. Es hinterblieb als Verdunstungsrückstand eine sehr dicke braune Flüssigkeit, die in Wasser gelöst und noch ein zweites Mal in gleicher Weise verdunstet wurde. Der Rückstand sah ganz ebenso aus wie nach der ersten Verdunstung und

zeigte namentlich keine Spur von Krystallisation. Auch intensive Kälte (durch Abkühlen mit Kohlensäureschnee), oder Behandlung mit Äther, in dem die dicke Flüssigkeit sich langsam auflöste, brachte in dieser Beziehung keine Änderung hervor. Erst nach etwa 6 Monaten des ruhigen Stehens bei gewöhnlicher Temperatur traten einzelne kleine doch wohl ausgebildete prismatische Kryställchen darin auf, die allmählig zunahmen, doch immer nur einen kleinen Theil des Productes darstellten. Wir halten den hier erhaltenen Rückstand, der stark saure Reaction zeigte, für identisch mit der früher erwähnten fixen Säure, die bei der Destillation mit Wasserdampf des in Äther gelösten Theiles des rohen Oxydationsproductes im Rückstand geblieben war, und werden in dem folgenden Capitel „fixe Säure“ über die Producte beiderlei Ursprungs gemeinsam berichten.

Bei der Verdunstung der wässerigen Lösung über Ätznatron und Schwefelsäure mussten ausser Wasser auch alle gelösten flüchtigen Substanzen, in diesem Falle die bei der Oxydation entstandenen flüchtigen Säuren, abdunsten und vom Natron und der Schwefelsäure aufgenommen werden. Wir haben bei der Oxydationsoperation, deren Gang wir im Vorstehenden dargelegt haben, die flüchtigen Säuren nicht untersucht, weil wir über deren Natur durch eine frühere, freilich unter etwas anderen und zwar ungünstigeren Umständen angestellte Untersuchung bereits vollständigen Aufschluss erlangt hatten. Wir hatten damals das durch Einwirkung von Sauerstoffgas auf Methyläthylacrolein erhaltene Product unmittelbar, ohne es durch die Behandlung mit Äther und Wasser in zwei Theile zu spalten, über reines festes Ätznatron unter eine Glocke hingestellt und der Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Dies Verfahren ist minder zweckmässig als das oben dargelegte, nicht nur weil der Verdunstungsrückstand (fixe Säure, Methyläthylacrylsäure und nicht oxydirtes Methyläthylacrolein) hartnäckig flüchtige Säuren zurückhält, wodurch dessen Untersuchung und Zerlegung in reine Producte erschwert wird, sondern auch weil neben den flüchtigen Säuren auch Methyläthylacrylsäure sowie etwas Methyläthylacrolein abdunstet und die vom Ätznatron aufgenommenen flüchtigen fetten Säuren verunreinigt, so dass ihre Tren-

nung und sichere Identificirung erheblich mehr Schwierigkeiten bietet. Der folgende Nachweis dürfte gleichwohl als befriedigend erachtet werden.

Das Ätznatron, über welchem die Verdunstung des oxydirten Methyläthylacroleins erfolgt war, war braun geworden und schied beim Lösen etwas Harz ab. Ohne Rücksicht darauf wurde es mit verd. Schwefelsäure übersättigt und destillirt, wobei neben schwefelsaurem Natron und Schwefelsäure etwas braunes Harz (vielleicht aus verdunstetem Methyläthylacrolein entstanden) zurückblieb.

Von dem wässerigen saurem Destillat, in dem Öltröpfchen sichtbar waren, wurde, nachdem es gut durchgeschüttelt worden war, $\frac{1}{10}$ weggenommen, durch Digestion mit kohlen saurem Kalk am Rückflusskühler in neutrales Calciumsalz verwandelt und dieses den übrig gebliebenen $\frac{9}{10}$ Säure wieder zugesetzt, worauf durch Destillation die freie Säure vom Calciumsalz (das nun die stärkste Säure enthalten musste) getrennt wurde.

Aus dem rückständigen Calciumsalz wurden durch Auflösen und Concentriren schöne Krystalle gewonnen, die zwischen Papier ausgepresst, gepulvert und für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

0.2496 Grm. des getrockneten Salzes lieferten 0.2578 Grm. CaS O_4 woraus sich ein Gehalt von 30.38 Procent Ca berechnet.

Ameisensaures Calcium enthält 30.77 Procent Ca.

Das analysirte Salz zeigte ausserdem mit salpetersaurem Silber, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, conc. Schwefelsäure alle Reactionen der Ameisensäure, die daher mit Sicherheit nachgewiesen ist.

Die vom Calciumsalz abdestillirte Säure, die jedenfalls noch reichlich Ameisensäure enthielt, wurde zu $\frac{4}{9}$ mit kohlen saurem Kalk abgesättigt und dann abdestillirt. Das rückständige Calciumsalz mit Phosphorsäure zerlegt und destillirt, lieferte ein saures Destillat, das in Silbersalz verwandelt wurde, wobei starke Reduction eintrat. Das erhaltene Silbersalz liessen wir successive in sechs Fractionen krystallisiren. Die ersten fünf Fractionen waren ganz gleichartig und zeigten das Aussehen von essigsäurem Silber; nur die kleine letzte Fraction zeigte ein etwas anderes Aussehen, offenbar weil sehr kleine Mengen eines fremden

(propionsauren) Silbersalzes sich allmählig in der Mutterlauge häuften und daher die letzte Fraction verunreinigten. Wir begnügten uns mit der Analyse der ersten Fraction.

0·1823 Grm. des im Vacuum getrockneten Silbersalzes gaben 0·1175 Grm. Ag, enthalten also 64·45 Procent Silber.
Essigsäures Silber enthält 64·67 Procent Silber.

Nachdem so der Nachweis der Essigsäure geführt war, galt es in der zuletzt vom Calciumsalz abdestillirten Säure, welche die Hälfte der gesammten ursprünglichen Säure ausmachte und voraussichtlich wohl kaum Ameisensäure aber noch reichlich Essigsäure enthalten konnte, die letztere Säure möglichst zu eliminiren und auf Anwesenheit noch anderer Säuren zu prüfen. Zu diesem Zweck neutralisirten wir zur Hälfte mit kohlensaurem Kalk, destillirte die frei gebliebene Säure ab und schüttelten sie vier Mal successive mit kleinen Mengen Äther aus. Der ätherische Auszug hinterliess nach Beseitigung des Äthers eine ölige Säure, die nachdem sie mit Wasser einige Mal gewaschen worden war, Verhalten und Eigenschaften der Methyläthylacrylsäure zeigte (das Calciumsalz war in kaltem Wasser nicht leicht löslich, krystallisirte in den ziemlich charakteristischen kugeligen Warzen, gab mit Bleinitrat einen weissen, mit Kupferacetat einen himmelblauen Niederschlag).

Die mit Äther gewaschene wässerige Säure wurde nun, um zur schwächsten der in Wasser löslichen flüchtigen Säuren zu gelangen, zu $\frac{1}{3}$ mit Soda gesättigt und davon abdestillirt, endlich das Destillat wieder zur Hälfte mit Soda gesättigt und abermals abdestillirt. Dies letzte Destillat mit kohlensaurem Kalk gesättigt, lieferte ein krystallinisches Calciumsalz, dessen Calciumgehalt bestimmt wurde.

0·2206 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0·1632 Grm. CaSO_4 , enthalten also 21·76 Procent Ca.

Die Rechnung verlangt für propionsaures Calcium 21·50 Procent Ca.

Die Übereinstimmung der Analyse mit der Rechnung ist in diesem Falle für das Vorhandensein von Propionsäure beweisend, weil weder hier noch in den zahlreichen parallelen, die flüchtigen Säuren betreffenden Untersuchungen, die wir

ausführten, das mindeste Indicium, das auf Buttersäure oder sonst eine höhere Fettsäure hingewiesen hätte, aufgefunden worden ist.

Die Prüfung auf flüchtige Säuren ist damit abgeschlossen.

Fixe Säure. Bei dem vorstehend dargelegten Gang der Untersuchung wurde nach Schütteln des rohen Oxydationsproductes mit Äther und Wasser sowohl in der ätherischen wie in der wässerigen Lösung eine in Wasser lösliche, fixe (wenn auch gegenüber Wasserdampf vielleicht nicht absolut fixe) Säure gefunden. Beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösung hinterblieb sie in dem einen wie in dem anderen Fall als eine sehr dicke bräunliche Flüssigkeit, die auch bei langem Stehen an der Luft oder im Vacuum nicht eintrocknete, sich in Äther wie in Chloroform löslich erwies, beim Abkühlen mit Kältemischung oder selbst mit Kohlensäureschnee nicht krystallinisch erstarrte, sondern nur stockte, und nach längerem Stehen (meistens erst im Laufe von Monaten) kleine Kryställchen, doch stets nur in geringer Menge abschied.

Wenn man die durch Abdampfen in der Wärme oder auch Verdunsten im Vacuum erhaltene dickflüssige Säure wieder in Wasser löst, so beobachtet man fast immer die Abscheidung einer weichen harzartigen, manchmal auch öligen Substanz, die übrigens in Wasser nicht ganz unlöslich und in der conc. Säure offenbar leicht löslich ist. Sie zeigt selbst das Verhalten einer Säure und liefert mit Alkalien, wie mit Baryt oder Kalk lösliche Salze. Diese harzartige Säure dürfte hauptsächlich wohl von dem braunen Harz herkommen, das neben fixer Säure im Rückstand bleibt, wenn man das rohe Oxydationsproduct oder nach Schütteln mit Äther und Wasser, dessen ätherische Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterwirft. Die Hartnäckigkeit, mit der die harzartige Säure die lösliche fixe Säure begleitet, erweckt sogar den Gedanken, dass vielleicht eine Beziehung zwischen beiden in der Weise stattfindet, dass die eine aus der anderen unter Umständen entstehen kann. Wie dem auch sei, die Trennung bietet jedenfalls Schwierigkeit. Wir haben versucht, der wässerigen Lösung der fixen Säure durch Schütteln mit Äther die harzartige Säure zu entziehen, haben aber keine befriedigende Trennung auf diese Weise erreicht.

Die einzige Substanz, die wir direct rein erhalten konnten, waren die früher erwähnten Krystalle, die sich aus der dicklichen Säure meist erst nach langer Zeit abscheiden und die etwas schneller zu beschaffen, manchmal durch einen mässigen Ätherzusatz und Stehenlassen in verschlossenem Gefäss gelang. Neben der harzartigen, wenig löslichen und der krystallinischen löslichen Säure muss aber mindestens noch eine dritte fixe Säure angenommen werden, die in Wasser leicht löslich ist und die wir bisher nur als gummiartige Masse erhalten haben. Wir versuchten die krystallinische Säure von ihren nicht krystallisationsfähigen Begleitern, die vielleicht auf die Krystallisation einen hemmenden Einfluss üben, durch Dialyse zu trennen, doch ohne Erfolg. Dagegen gelang uns eine annähernde Trennung, indem wir das Gemenge der fixen Säuren in Natriumsalz überführten und dann durch successiven Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure, jedesmaliges Abdunsten zur Trockne und Ausziehen mit Äther eine Reihe von Säurefractionen darstellten. Die auf diese Weise zuletzt erhaltenen Fractionen (welche die stärkere Säure enthalten mussten) lieferten reichlich Krystalle, während die erst erhaltenen Fractionen dicke Flüssigkeiten darstellten, die auch durch Aussaat von Krystallen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Als wir jedoch diese nicht krystallisirenden Säurefractionen durch Behandlung mit kohlensaurem Kalk in Salz überführten, bemerkten wir, dass bei längerer Digestion auf dem Wasserbade ein schwerlösliches krystallinisches Salz zur Ausscheidung kam, auf das wir in einer späteren Mittheilung zurückkommen werden und von dem wir einstweilen nur die Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$ angeben. Die diesem Salz entsprechende Säure unterscheidet sich demnach von der krystallinischen fixen Säure, deren Beschreibung hier folgt, nur durch den Mindergehalt der Elemente des Wassers.

Was nun die krystallinische fixe Säure anlangt, mag dieselbe durch spontane Krystallisation aus dem Rohproduct oder durch die beschriebene Methode der fractionirten Abscheidung erhalten worden sein, so gelingt es leicht dieselbe durch Umkrystallisiren aus Wasser und Auspressen zwischen Filterpapier rein zu erhalten. Die Analyse lieferte Zahlen, welche der Formel einer Dioxycajonsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ entsprechen.

0·1795 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0·3186 CO₂ und 0·1377 H₂O.

	Gefunden	Berechnet für
		<u>C₆H₁₂O₄</u>
C	48·41	48·65
H	8·52	8·11
O	—	43·24
		<hr style="width: 50%; margin: auto;"/> 100·00

Diese Säure kann als eine Glycerinsäure entsprechend dem früher beschriebenen Hexenylglycerin betrachtet werden. Sie ist farblos und löst sich in Wasser vollständig klar (ohne harzige oder ölige Abscheidung) auf. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 150° 7 (corr.) gefunden wobei die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 2° 5 betrug. Bei einer Partie Säure von einer anderen Darstellung wurde der Schmelzpunkt zu 151° — 152° 5 (corr.) gefunden. Beim Schmelzen tritt keine Zersetzung ein; die geschmolzene Substanzerstarrt zu schönen mikroskopischen Tafeln und Prismen und zeigt bei neuerlichem Erhitzen wieder genau denselben Schmelzpunkt wie früher. So lang die Krystalle noch nicht ganz rein sind, zeigen sie einen niedrigeren Schmelzpunkt.

Form und Aussehen der Krystalle, wenn sie aus der unreinen dickflüssigen Säure sich allmählich ausscheiden, können ziemlich verschiedenartig sein. Wir haben manchmal feine Nadeln oder Nadelbüschel, die wie Ähren aussahen, andere Male ziemlich gut ausgebildete vierseitige Prismen, häufig abgerundete und deshalb wenig charakteristische Formen beobachtet.

Aus der krystallinischen Säure haben wir durch Digestion mit kohlensaurem Kalk ein Salz dargestellt, das manchmal sofort, manchmal erst bei längerem Stehen krystallisirte. Das krystallinische Salz wurde aus Wasser umkrystallisirt und die erhaltene weisse krümmelige Masse behufs der Analyse zwischen Papier ausgepresst.

I. 0·1544 Grm. abgepresstes Calciumsalz verloren im Vacuum 0·0163 Grm. H₂O und lieferten dann bei der Verbrennung 0·2029 CO₂, 0·0824 H₂O und 0·03 Asche, welche bei nachträglichem heftigen Glühen 0·0076 CO₂ abgab und 0·0224 CaO hinterliess.

II. 0·3373 Grm. abgepresstes Calciumsalz einer anderen Darstellung gaben bei der Verbrennung 0·4263 CO₂, 0·2141 H₂O und 0·0792 Asche, welche bei nachträglichem heftigen Glühen 0·0299 CO₂ abgab und 0·0493 CaO hinterliess.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
C.....	37·18	36·89	37·11
H.....	7·10	7·05	7·22
Ca. . .	10·36	10·44	10·31
H ₂ O	10·56		13·92

Die Analysenresultate entsprechen der Formel $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Die ungenaue Übereinstimmung bei der directen Krystallwasserbestimmung kommt daher, dass das Salz nur schwer und unvollständig sein Wasser im Vacuum abgibt; auch ist das getrocknete Salz sehr hygroskopisch.

Die Lösung des Calciumsalzes gab weder mit Bleinitrat noch mit Kupferacetat, noch mit Silbernitrat Niederschläge. Beim längeren Erhitzen mit dem letzteren Reagens entstand allmählig ein Silberspiegel, wobei ein Geruch ähnlich dem bei der Acetaldehydreaction auftrat.

Wie aus Vorstehendem ersichtlich ist, hat die Oxydation mit Sauerstoffgas zu denselben Resultaten geführt wie die mit Chromsäuremischung. Wenn uns nur im ersten Fall der sichere Nachweis des Methylpropylketons gelungen ist, so liegt dies wohl nur daran, dass wir mit viel grösseren Mengen gearbeitet haben als bei den Chromsäureoxydationen.

Dass auch Silberoxyd mit Wasser als oxydirendes Agens angewandt dieselben Oxydationsproducte liefert, ist bereits oben erwähnt worden, und dürfte es nach dem Mitgetheilten nicht mehr nöthig sein, den Gang der Untersuchung und die dabei erhaltenen Resultate darzulegen.

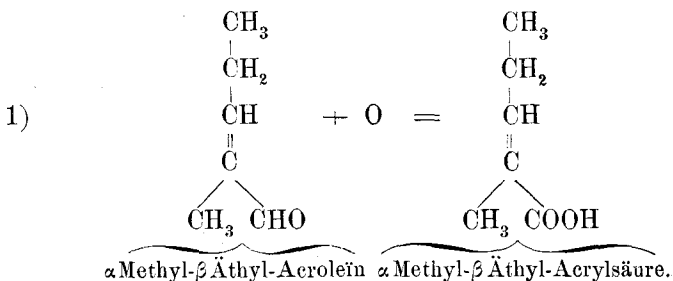
Discussion der Resultate. Die bei der Oxydation des als Methyläthylacrolein bezeichneten, durch Condensation von zwei Mol. Propionaldehyd entstandenen Productes $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ erhaltenen Resultate sind geeignet die Constitution dieses Körpers vollständig aufzuklären. Von den 8 Eingangs für ihn aufgestellten Formeln lassen sich 7 mit den Oxydationsresultaten nicht vereinbaren; dagegen steht eine, nämlich die dort angeführte Formel III, mit diesen Resultaten so vollständig in Übereinstimmung, dass sich dieselben aus der durch III ausgedrückten Constitution ohne Weiteres ableiten lassen. Da dieselbe Formel III auch von der Reduction und von allen sonst beobachteten Eigenschaften und

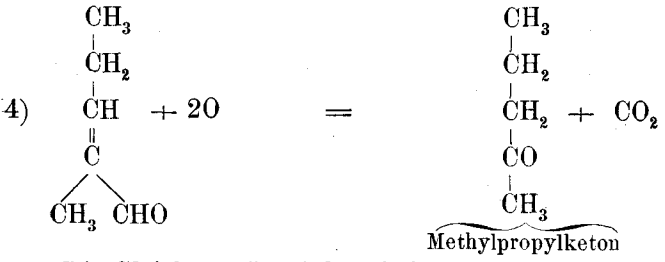
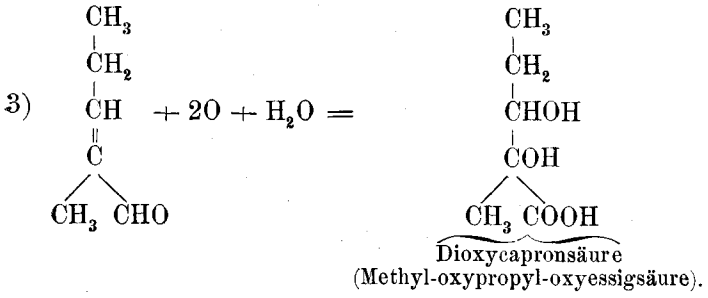
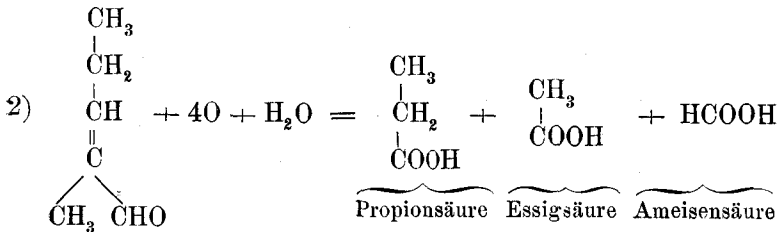
Reactionen des Condensationsproductes $C_6H_{10}O$ in befriedigendster Weise Rechenschaft gibt, so betrachten wir dieselbe als sicher festgestellt.

Um klare Einsicht in den Oxydationsprocess zu gewinnen, muss man sich gegenwärtig halten, dass das Methyläthylacrolein ein ungesättigter Aldehyd ist und als solcher der Wirkung des Sauerstoffes zwei Angriffspunkte darbietet. In viel geringerem Grade gilt dies wohl auch von denjenigen gesättigten Aldehyden, deren Aldehydkette CHO mit einem tertiären CH in Verbindung steht (z. B. Isobutyraldehyd oder der oben beschriebene Capronaldehyd); die Mehrzahl der gesättigten Aldehyde jedoch und namentlich die normalen werden lediglich nur an einer Stelle vom Sauerstoff angegriffen.

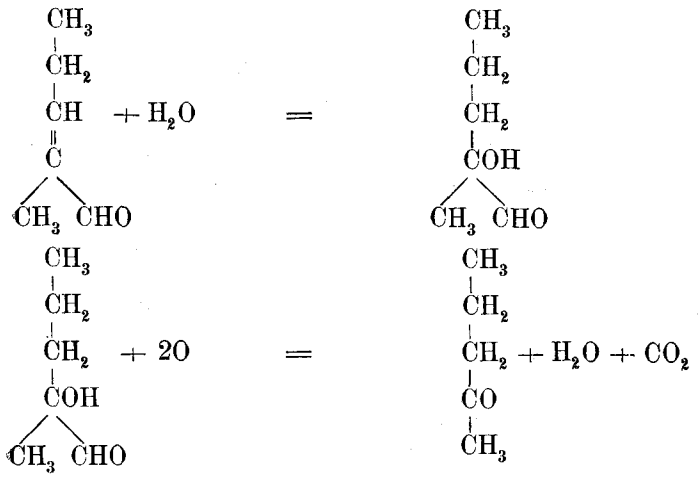
Gerade wie bei der früher beschriebenen Reduction der nascirende Wasserstoff einerseits auf die Aldehydkette einwirkt und dadurch den ungesättigten Alkohol $C_6H_{12}O$ liefert, andererseits an der Stelle der doppelten Bindung wirkt und dadurch Capronaldehyd gibt, der theilweise weiter in gesättigten Alkohol $C_6H_{14}O$ verwandelt wird, — so findet auch die Oxydation des Methyläthylacroleins entweder an der Aldehydkette statt und liefert dann die ungesättigte Methyläthylacrylsäure, oder an der Stelle der doppelten Bindung, wodurch das Molekül gesprengt wird und zu Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure zerfällt. Durch gleichzeitige Einwirkung des Sauerstoffes an beiden Stellen kann Dioxycapronsäure entstehen. Endlich ist die Bildung des Methylpropylketons leicht zu begreifen, wenn auch vorläufig nicht feststeht, ob dabei der Angriff der Sauerstoffes erst an der einen oder der anderen Stelle des Moleküles statthab.

Folgende Gleichungen geben ein Bild von den neben einander verlaufenden Processen:





Die Gleichung 4) wird vielleicht verständlicher, wenn man sich den Hergang in folgender Weise vorstellt:



Die Intervention der Elemente des Wassers in den Gleichungen 2) und 3) kann auffallend erscheinen, insofern zwar bei der Chromsäureoxydation Wasser in Überfluss zugegen war, dagegen bei der Sauerstoffoxydation mit trockenen Materialien gearbeitet wurde. Allein abgesehen davon, dass wir im letzteren Falle keinen besonderen Werth auf vollständigen Ausschluss von Feuchtigkeit gelegt haben, kann auch Wasser durch den Oxydationsprocess selbst geliefert worden sein. Nascirende Ameisensäure konnte theilweise zu Wasser und Kohlensäure oxydirt werden. Die harzigen, wenig löslichen und andererseits die löslichen doch nicht krystallinischen Producte, welche als constante Begleiter der krystallisirten Dioxycaprinsäure, die stets nur in kleiner Menge erhalten wird, auftreten, können möglicherweise einer Wasserabspaltung ihre Entstehung verdanken.

Methyläthylacrylsäure.

Die Trennung dieser Säure in Form eines wohl krystallisirten Calciumsalzes von den übrigen Oxydationsproducten ist im vorstehenden Capitel beschrieben worden. Durch Zersetzung des Calciumsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther gewinnt man die Säure als eine in Wasser wenig lösliche ölige Flüssigkeit, die sich ohne Zersetzung destilliren lässt und bei etwas erniedrigter Temperatur krystallisirt. Diese beiden Eigenschaften lassen sich zweckmässig zu ihrer völligen Reindarstellung benützen.

Geht man von einem annähernd reinem Calciumsalz aus, so ist die Destillation für die Reinigung der in Freiheit gesetzten Säure nicht von nöthen. Es genügt sie bei 0° krystallisiren zu lassen, den flüssig gebliebenen, minder reinen Theil abzugiessen, die Krystalle zwischen Filterpapier auszupressen, darauf zu schmelzen, wieder erstarren zu lassen, auszupressen u. s. f. bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr verrückt und die Eigenschaften der bei theilweisem Erstarren abgegossenen flüssigen Partie mit denen der krystallisirten zusammenfallen.

Wenn das zur Darstellung der Säure verwendete Calciumsalz minder rein ist, so empfiehlt es sich, die daraus abgeschiedene Säure, deren Erstarrungspunkt selbst durch einen kleinen Gehalt an flüchtigen fetten Säuren stark herabgedrückt wird, erst durch

Destillation zu reinigen, wodurch flüchtige fette Säuren und kleine Mengen harziger Substanzen, die bei der Destillation im Rückstande bleiben, beseitigt werden, und dann zur Ergänzung der Reinigung dem obigen Krystallisationsverfahren, mit Anwendung der theilweisen Erstarrung und des Auspressens der Krystalle zwischen Papier, zu unterwerfen.

Durch Umkrystallisiren aus Lösungsmitteln lässt sich die Reinigung der Säure nicht bewerkstelligen, denn sie ist in Wasser zu wenig löslich (ausserdem mit Wasserdampf flüchtig), anderseits in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol dermassen leicht löslich, dass erst die letzten Tropfen der verdunstenden Lösung krystallisiren. Auch wässriger Alkohol ist für diesen Zweck nicht brauchbar, weil eine damit bereitete Lösung sich sowohl beim Abkühlen als beim Verdunsten über Schwefelsäure in zwei Schichten spaltet.

Die Zusammensetzung der Säure ist durch folgende Analysen festgestellt, die zur Formel $C_6H_{10}O_2$ führen:

- I. 0.3309 Grm. eines nichtdestillirten, bloss durch fractionirtes Schmelzen und Auspressen gereinigten Productes, das einen Stich ins Gelbliche zeigte, durch Liegen über Schwefelsäure getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0.7618 Grm. CO_2 und 0.2618 Grm. H_2O .
- II. 0.2533 Grm. eines rein weissen, durch Destillation, dann Krystallisation und Auspressen gereinigten, über Schwefelsäure getrockneten Productes gaben 0.586 Grm. CO_2 und 0.2033 Grm. H_2O .

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II	$C_6H_{10}O_2$
C	62.79	63.09	63.16
H	8.79	8.92	8.77
O	—	—	23.07
			100.00

Die Methyläthylacrylsäure krystallisirt in farblosen, grossen Prismen, über welche Herr Prof. v. Lang uns Folgendes mitgetheilt hat:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 1.4087 : 1 : 0.3847$; $ac = 104^\circ 38'$.

Beobachtete Formen: 110, 011.

Habitus: prismatisch durch Vorherrschen der Flächen 110.

Der für Verschiebung des Thermometer-Nullpunktes corrigirte Schmelzpunkt wurde bei $24^\circ 4$ gefunden.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der geschmolzenen Substanz bei 25° (corr.) ergab 0.9812 bezogen auf Wasser von derselben T.

Der corrigirte Siedepunkt unter dem auf 0° reducirten Druck 750 Mm. wurde bei 213° gefunden, wobei die berücksichtigte Fadencorrection $5\cdot7$ ausmachte.

Der Geruch der Säure ist sehr charakteristisch, ziemlich angenehm, kaum sauer, von dem der niederen fetten Säuren völlig verschieden, dagegen einigermaßen ähnlich dem der Methylpropylessigsäure.

Wir haben das Calciumsalz der Säure $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ schon früher beschrieben und auch erwähnt, dass dasselbe in Wasser oder wässrigem Alkohol sehr viel leichter löslich in der Hitze als in der Kälte ist, sowie dass seine Lösung beim Kochen etwas Säure abgibt. Die Lösung des reinen Salzes färbt sich beim Kochen nicht, ja wir haben uns überzeugt, dass sie im zugeschmolzenen Rohr selbst höhere Temperatur und lange Einwirkung der Hitze ohne tiefer greifende Zersetzung verträgt.

Eine Calciumsalzlösung durch 40 Stunden auf $110\text{---}120^\circ$, dann durch 20 Stunden auf 150° erhitzt, blieb farblos und unverändert; auch konnten wir die unveränderte Methyläthylacrylsäure wieder daraus abscheiden.

Das Aussehen des auskrystallisirenden Calciumsalzes kann nach Umständen ziemlich verschieden sein. Häufig, namentlich wenn es aus nicht ganz reinen Lösungen sich abscheidet, beobachtet man ziemlich charakteristische harte, halbkugelförmig auf der Glaswand aufsitzende Krystallwarzen. In anderen Fällen nimmt man gut ausgebildete Prismen oder feine seideglänzende Nadeln wahr, die oft radial von einzelnen Punkten auslaufen.

Das Silbersalz haben wir durch Digestion der freien Säure mit viel Wasser und überschüssigem Silbercarbonat im Wasserbade dargestellt, wobei nur eine geringe Reduction eintrat. Aus der heissen Lösung krystallisirte beim Erkalten das Salz in Nadeln und Blättchen, die auf einer Thonplatte abgesaugt, dann im Vacuum über Schwefelsäure nichts mehr an Gewicht verloren. Es entsprach der Formel $\text{AgC}_6\text{H}_9\text{O}_2$.

Erste Silbersalzfraction. 0.2878 Grm. hinterliessen beim Glühen 0.1407 Grm. Silber, enthalten also 48.89 Proc. Ag.

Letzte Salzfraction. 0.1207 Grm. hinterliessen beim Glühen 0.0592 Grm. Silber, enthalten also 49.05 Proc. Ag.

Für $\text{AgC}_6\text{H}_9\text{O}_2$ berechnen sich 48.87 Proc. Ag.

Wir haben folgende Reactionen noch beobachtet: Die Calciumsalzlösung der Methyläthylacrylsäure gibt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser ohne Reduction löst und beim Erkalten sich in Form feiner Krystallblättchen wieder ausscheidet, — mit Bleinitrat einen weissen, sich bald zu Klumpen ballenden Niederschlag, der sowohl im Überschuss von Bleinitrat, als andererseits auch in Äther löslich ist, in kochendem Wasser schmilzt und theilweise auch darin sich löst, — mit Kupferacetat einen himmelblauen Niederschlag, der im überschüssigen Kupferacetat sich nicht löst, doch gibt das Filtrat vom Niederschlag beim Kochen wieder einen, wenn auch nicht sehr bedeutenden Niederschlag; beim Kochen mit Wasser löst sich der Kupferniederschlag nicht auf, erleidet auch keine Reduction, dagegen löst er sich in überschüssigem essigsäurem Calcium auf. Wenn daher methyläthylacrylsaures Calcium mit den Salzen der niedrigen fetten Säuren gemengt ist, so hängt es nur vom Verhältniss ab, ob ein Zusatz von Kupfersalz noch bei gewöhnlicher Temperatur, oder zwar nicht mehr bei gewöhnlicher Temperatur aber noch beim Aufkochen, oder endlich weder in der Kälte noch in der Hitze einen Niederschlag hervorbringt.

Das methyläthylacrylsaure Calcium gibt ferner mit Zinkacetat einen weissen, — mit Ferridechlorid einen rothen anfangs öligen Niederschlag (möglicherweise ein Gemenge von öligem freigewordener Säure mit basischem Salz.)

Die Säure vermag sich additionell mit Brom zu verbinden.

Reduction der Methyläthylacrylsäure. Für die Constitution der Säure schien es von Interesse zu ermitteln, ob sie fähig sei, direct Wasserstoff aufzunehmen und ob dabei dieselbe Capronsäure entstehe, die von uns aus dem Methyläthylacrolein auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch Reduction zu Capronaldehyd und Hexylalkohol und dann Oxydation dieser Reductionsproducte erhalten worden ist.

Wir haben die Reduction in zweierlei Weise, einmal in kleinem Massstabe mit Bromwasserstoff und Zink, das andere Mal mit Jodwasserstoff durchgeführt und in beiden Fällen Capronsäure erhalten. Im ersteren Falle wurde die Methyläthylacrylsäure (das angewandte Präparat war nicht ganz rein und blieb daher auch in der Kälte flüssig) mit Bromwasserstoffgas in der

Kälte gesättigt, dann mit wässriger Bromwasserstoffsäure und Zinkdrehspänen behandelt, endlich das Product unter Wasserzusatz abdestillirt. Es ging ein Öl nebst sauerem Wasser über. Das Destillat wurde zunächst in Calciumsalz später in Silbersalz verwandelt. Das Calciumsalz wurde in Form von Krystallspiesen erhalten, die anders aussehen, als das methyläthylacrylsäure Calcium und viel leichter in kaltem Wasser löslich waren als dieses. Das Silbersalz wurde beim Erkalten seiner heissen Lösung in Form voluminöser weisser Flocken gewonnen, die sich unter dem Mikroskop als aus schönen langen Nadeln zusammengesetzt zeigten. Beim Kochen der wässrigen Säurelösung mit kohlen-saurem Silber sowie beim Abdampfen der Silbersalzlösung wurde keine Reduction beobachtet.

0.2382 Grm. Silbersalz, das früher auf einer porösen Thonplatte gelegen war, nahm im Vacuum nicht mehr an Gewicht ab und hinterliess beim Glühen 0.115 Grm. enthielt also 48.28 Proc. Silber.

Capronsaures Silber $\text{AgC}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$ enthält 48.43 Proc. Silber.

Die Calciumsalzlösung dieser Capronsäure gab mit Kupferacetat einen blaugrünen, mit Bleinitrat einen weissen Niederschlag gerade wie wir früher bei der aus Capronaldehyd durch Oxydation erhaltenen Capronsäure beobachtet hatten.

Für die Reduction mittelst Jodwasserstoff wurde die Methyläthylacrylsäure mit einem bedeutenden Überschuss einer gesättigten wässrigen Jodwasserstofflösung, in der sie sich vollständig löste, in ein Rohr eingeschmolzen. Beim Aufbewahren schied sich nach einiger Zeit ein dunkles Öl oben ab, das vielleicht ein Jodwasserstoffadditionsproduct sein mochte. Ohne Rücksicht darauf wurde das Rohr durch 24 Stunden auf 150—160° erhitzt, darauf der von ausgeschiedenem Jod dunkle Röhreninhalt mit Wasser stark verdünnt und destillirt, wobei ein Öl nebst sauerem Wasser und wenig Jodwasserstoff überging. Aus dem wässrigen Destillat wurde die darin gelöste ölige Säure durch nochmalige Destillation, wobei die Jodwasserstoffsäure zurückblieb, Sättigen des Destillates mit Soda, Abdampfen der Lösung und Wiederabscheiden der Säure mit Schwefelsäure gewonnen. Die Ausbeute an öliger Säure blieb hinter der theoretisch zu erwartenden, wenn die Methyläthylacrylsäure sich vollständig und ausschliesslich in

Capronsäure verwandelt hätte, erheblich zurück. Doch bestand das erhaltene Product aus reiner Capronsäure, die bei der Destillation innerhalb eines Grades übergig und, im Gegensatze zu Methyläthylacrylsäure, Bromwasser nicht zu entfärben vermochte.

Die Analyse gab folgende für Capronsäure stimmende Werthe:

0.2218 Grm. lieferten 0.5057 Grm. CO₂ und 0.2064 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für <u>C₆H₁₂O₂</u>
C	62.18	62.07
H	10.34	10.34
O	—	27.59
		<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 100.00

Der corrigirte Siedepunkt unter dem auf 0° reducirten Druck 743.8 Mm. wurde bei 194°7 gefunden, wobei die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 5°2 betrug.

Die erhaltene Säure wurde durch Behandlung mit Calciumcarbonat in Calciumsalz verwandelt und dessen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum verdunstet. Nachdem sich ein amorphes Salzhäutchen gebildet hatte, erstarrte beim Kratzen der Salzhaut mit einem Glasstabe die offenbar übersättigte Lösung zu einem Brei von feinen Krystallnadelchen. Dieselben entsprachen der Formel Ca(C₆H₁₁O₂)₂ + 3H₂O, wie folgende Analyse zeigt:

0.2912 Grm. der abgesaugten und zwischen Papier ausgepressten Krystalle verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0.0487 Grm. H₂O und erlitten dann im Vacuum keinen Verlust mehr.

0.3634 Grm. desselben ausgepressten Salzes gaben bei der Verbrennung 0.5584 Grm. CO₂, 0.2856 Grm. H₂O und 0.0978 Grm. Asche, welche bei heftigem Glühen 0.0353 Grm. CO₂ abgab und 0.0625 Grm. CaO hinterliess.

	Gefunden		Berechnet für <u>Ca(C₆H₁₁O₂)₂ + 3H₂O</u>
	I	II	
C	—	44.56	44.44
H	—	8.73	8.64
O	—	—	34.57
Ca	—	12.28	12.35
			<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 100.00
H ₂ O	16.72	—	16.67

Eine andere Partie des Calciumsalzes wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zwischen Papier ausgepresst. Sie entsprach der Formel $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

0.2932 Grm. Calciumsalz gaben 0.5013 Grm. CO_2 , 0.217 Grm. H_2O und 0.0955 Grm. Asche, welche bei heftigem Glühen 0.0372 Grm. CO_2 abgab und 0.0583 Grm. CaO hinterliess.

	<u>Gefunden</u>	Berechnet für <u>$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$</u>
C	50.09	50.00
H	8.22	8.33
O	—	27.78
Ca	14.20	13.89
		100.00

Das Verhalten des hier erhaltenen Calciumcapronates beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung in der Wärme stimmte ganz überein mit dem des Salzes, das wir, wie früher angegeben, aus einer Capronsäure bereitet hatten, die von (durch Reduction des Methyläthylacroleins gewonnenen) Capronaldehyd oder Hexylalkohol herstammte. Sowie dort beobachteten wir auch hier die Abscheidung einer amorphen klebrigen Haut in der Hitze, die beim Erkalten sich wieder auflöste und beim Abdampfen hinterblieb ein amorpher, firnissartiger Rückstand, der nach längerem Stehen im befeuchteten Zustande sich in ein Aggregat von Krystallnadeln verwandelte.

Nach der vorstehenden Darlegung halten wir uns zu dem Schlusse berechtigt, dass die Methyläthylacrylsäure bei ihrer Reduction Capronsäure liefert und dass diese mit Rücksicht auf die beobachtete Übereinstimmung im Siedepunkt, im Verhalten des Calcium- und Silbersalzes, in den Reactionen, endlich in der Zusammensetzung des aus Alkohol krystallisirten Calciumsalzes identisch ist mit der aus den Reductionsproducten des Methyläthylacroleins durch Oxydation gewonnenen, als Methylpropyl-essigsäure erkannten Capronsäure. Auffallend, jedoch unseres Erachtens nicht von entscheidender Bedeutung ist der verschiedene Krystallwassergehalt, den wir an dem aus Wasser krystallisirten Calciumcapronat verschiedenen Ursprungs ($5\text{H}_2\text{O}$ bei dem aus Capronaldehyd, — $4\text{H}_2\text{O}$ bei dem aus Hexylalkohol,

— $3\text{H}_2\text{O}$ bei dem aus Methyläthylacrylsäure dargestellten Salz beobachtet haben. Wir können von dieser Verschiedenheit vorläufig keine Rechenschaft geben.

Bromadditionsproduct der Methyläthylacrylsäure. Wenn man in die flüssige (das ist nicht vollständig reine) Säure oder in die Schwefelkohlenstofflösung der Krystalle Brom eintropfen lässt, während man durch Wasser kühlt, so verschwindet das Brom und meist scheiden sich schon bevor alles Brom eingetragen ist, grosse weisse Krystalle des Bromadditionsproductes aus. Nebenher entsteht auch etwas HBr , doch nur in sehr geringer Menge. Mitunter krystallisirt das Product nicht, sondern bleibt auch nach völliger Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs und längerem Stehen flüssig, erstarrt aber sofort, wenn Kryställchen der Bromverbindung hineingeworfen werden.

Bei einer in etwas grösserem Massstabe vorgenommenen Bereitung des Additionsproductes, zu der wir eine nicht ganz reine Methyläthylacrylsäure verwendeten, erhielten wir ausser den Krystallen des Bromäthers noch eine dicke gelbe Mutterlauge, die auch bei längerem Stehen nur wenig Krystalle nachträglich abschied, im Bromgehalt aber und auch im Verhalten zu Wasser sich von der krystallisirten Verbindung nur wenig unterschied. Es scheint demnach, dass unter Umständen kleine Verunreinigungen genügen können, um die Krystallisation des Bromäthers (selbst in Gegenwart von Krystallen desselben) zu verhindern.

Zwischen destillirter Methyläthylacrylsäure und solcher, die niemals einer Destillation unterworfen worden ist, zeigte sich im Verhalten zu Brom sowie auch im Schmelzpunkt des erhaltenen Bromäthers keinerlei Unterschied. Dadurch wird der schon früher gezogene Schluss bestätigt, dass die Methyläthylacrylsäure trotz ihres hohen Siedepunktes durch Destillation keine Veränderung erleidet.

I. 2·5497 Grm. Methyläthylacrylsäure bei Gegenwart von etwas Schwefelkohlenstoff mit Brom bis zu schwacher Rothfärbung versetzt, nahmen 3·4817 Grm. Brom auf. Nach dem Verhältniss von 2Br auf $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ würden sich 3·5785 Grm. Brom berechnen.

II. 0·6803 Grm. Säure nahmen 0·9532 Grm. Brom auf, während nach der Theorie sich 0·9548 Grm. berechnen.

Das krystallinische Product wird durch Auspressen zwischen Filterpapier, Umkrystallisiren aus Äther, in dem es sehr leicht

löslich ist, und abermaliges Auspressen sehr leicht rein erhalten. Die folgenden Brombestimmungen entsprechen der Formel $C_6H_{10}O_2 \cdot Br_2$, die nach dem Resultat der angeführten Bromadditionen zu erwarten war.

- I. 0.2674 Grm. krystallisirtes Bromadditionsproduct mit Kalk geglüht, gaben 0.36604 Grm. AgBr, enthalten demnach 58.25 Proc. Brom.
 II. 0.2743 Grm. Substanz mit Kalk geglüht, gaben 0.3768 Grm. AgBr entsprechend einem Bromgehalt von 58.45 Proc.
 Die Theorie verlangt für Dibromcapronsäure $C_6H_{10}O_2Br_2$ 58.39 Proc. Brom.

Der corrigirte Schmelzpunkt wurde bei $97^{\circ}6$ gefunden, wobei die Fadencorrection $1^{\circ}1$ betrug.

Über die Krystallform hatte Herr Professor v. Lang die Güte uns Folgendes mitzutheilen:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 0.9565 : 1 : 1.5331$, $ac = 94^{\circ} 36'$.

Beobachtete Flächen: 001 und 110 vorherrschend, 011 untergeordnet.

Spaltbarkeit: Unvollkommen parallel 001.

Gelegentlich einer Brombestimmung, die wir statt durch Glühen mit Kalk vielmehr durch Eintragen von festem Natriumamalgam in die wässerig-alkoholische Lösung des Bromürs durchzuführen suchten und bei der wir (vielleicht weil durch Wirkung von Wasser und Ätznatron etwas C_5H_9Br entstanden und durch Wasserstoff weggeführt worden ist) etwas zu wenig Brom (57.37 statt 58.39%) fanden, untersuchten wir auch, was für ein Reductionsproduct neben HBr gebildet worden ist.

Zu diesem Behufe wurde das Filtrat vom AgBr mit Äther ausgeschüttelt und dadurch ein Öl ausgezogen, das leichter war als Wasser, erhebliche Mengen von Bromwasser entfärbte und sich dadurch in ein schweres Öl verwandelte. Dies letztere mit einem Kryställchen $C_6H_{10}O_2Br_2$ versetzt, erstarrte zu einer Krystallmasse, die nach Auspressen zwischen Papier und Trocknen den Schmelzpunkt $95-96^{\circ}$ zeigte. Aus der Bildung dieses Körpers durch Bromaddition darf mit Sicherheit geschlossen werden, dass das Hauptproduct der Reduction des Bromürs $C_6H_{10}O_2Br_2$ in weingeistiger Lösung mittelst Natriumamalgam die ungesättigte Säure $C_6H_{10}O_2$ ist. Ob nicht neben dieser

Säure vielleicht auch Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ zugleich entsteht, bleibt vorläufig unentschieden.

Verhalten des Bromürs $C_6H_{10}O_2Br_2$ zu Wasser. Diese Reaction bot uns noch aus dem Grunde ein besonderes Interesse, als man erwarten durfte unter den Reactionsproducten eine Dioxycapronsäure anzutreffen, die mit der durch directe Oxydation von Methyläthylacrolein in kleiner Menge erhaltenen krystallinischen Säure identisch sein konnte.

Das Bromadditionsproduct $C_6H_{10}O_2Br_2$ wurde mit der circa zwölffachen Menge Wasser in Glasröhren eingeschmolzen und durch 30 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entwich Kohlensäure, die durch Barytwasser nachgewiesen wurde. Das krystallinische Bromür war verschwunden und statt seiner fand sich auf dem Grund der Röhren ein schweres hellgelbliches Öl, doch in verhältnissmässig nicht sehr bedeutender Menge ausgeschieden. Ohne Rücksicht darauf wurde der gesammte Inhalt der Röhren in einen Kolben gegossen und so lange destillirt bis eine schwache Bromwasserstoffreaction im Destillate auftrat; auf den Rückstand wurde dann noch einige Male successive Wasser aufgegossen und jedesmal ein dem aufgegossenen Wasser gleiches Volumen Wasser abdestillirt.

Das Destillat besass stark saure Reaction, die nicht von HBr herrührte, denn gerade die zuerst destillirten Partien, die ganz frei von HBr waren, zeigten die stärkste saure Reaction; ausserdem war das oben erwähnte schwere Öl (und zwar schon am Beginn der Destillation) in das Destillat übergegangen, endlich musste noch eine stark riechende Substanz in dem Destillat enthalten sein, deren Geruch uns lebhaft an den bei der Oxydation des Methyläthylacroleins beobachteten (von Methylpropylketon herrührenden) erinnerte.

Behufs Trennung der im Destillat enthaltenen Substanzen kochten wir mit kohlensaurem Kalk am Rückflusskühler bis zu neutraler Reaction und destillirten dann das schwere Öl und die riechende Substanz zusammen mit Wasser von dem Calciumsalz ab. Dieses letztere, vom überschüssigem kohlensaurem Kalk getrennt, krystallisirte in Warzen aus, deren Anblick an methyläthylacrylsaurem Kalk erinnerte. Durch Auspressen zwischen Filterpapier gereinigt, zeigte es mit Silbernitrat, Kupferacetat

Bleinitrat die Reactionen des genannten Salzes und lieferte bei Zerlegung mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther eine ölige Säure, die den Geruch der Methyläthylacrylsäure besass. In einem unserer Versuche erstarrte die abgeschiedene Säure zu grossen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei $23^{\circ}7$ — $24^{\circ}8$ (statt $24^{\circ}4$) gefunden wurde. In einem anderen Versuche erstarrte die in Freiheit gesetzte Säure zwar nicht, erwies sich aber fähig, sich additionell mit Brom zu verbinden und lieferte damit ein schweres Öl, das auf Zusatz eines Krystallsplitterchens von $C_6H_{10}O_2Br_2$ krystallinisch erstarrte. Die erhaltenen, zwischen Papier ausgepressten Krystalle schmolzen gegen 94° (statt $97^{\circ}6$). Durch die vorstehenden Versuche ist festgestellt, dass die durch Einwirkung von Wasser auf das Bromür $C_6H_{10}O_2Br_2$ entstandene, in das Destillat übergegangene Säure Methyläthylacrylsäure ist.

Das schwere Öl und die riechende Substanz, die oben vom Calciumsalz der Methyläthylacrylsäure abdestillirt worden sind, wurden, da sie bei der Destillation mit Wasser stets zuerst übergehen, durch eine Reihe von Destillationen, indem immer der flüchtigere Theil neuerdings destillirt wurde, von dem begleitenden Wasser annähernd getrennt. Als letztes flüchtigstes Destillat erhielt man zwei Schichten und war nun die riechende Substanz sowohl in dem schweren Öl als in der darauf schwimmenden wässrigen Schicht gelöst. Wir setzten Natriumbisulfit zu, nachdem wir uns vorher überzeugt hatten, dass die riechende Substanz davon gelöst wird, schüttelten durch und trennten die wässrige Bisulfitlösung von dem ungelösten schweren Öl. Aus der Bisulfitlösung konnte durch Neutralisiren mit Soda, Abdestilliren und wiederholte Destillation der flüchtigeren Partie des Destillates eine kleine Menge eines leichten Öles abgeschieden werden, das den deutlichen Geruch von Methylpropylketon besass, sowie dieses in Wasser nicht ganz unlöslich war, ammoniakalische Silberlösung nicht reducirte¹, Bromwasser nicht entfärbte, in

¹ An dem Product einer anderen Darstellung beobachteten wir eine reducirende Wirkung, die es auf Chromsäuremischung bei gewöhnlicher Temperatur übte. Man muss aus dieser Reaction, die dem Methylpropylketon nicht zukommt, auf Verunreinigung mit einer reducirenden Substanz schliessen.

Natriumbisulfit sich unter Erwärmung löste und beim Erkalten Krystalle lieferte. Wir haben es nicht für nöthig gehalten, diesen Körper, den wir unzweifelhaft für Methylpropylketon halten, zu analysiren.

Das mit Natriumbisulfit gewaschene schwere Öl wurde noch mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der grössere Theil ging zwischen 110° und 115° über; doch war ausserdem noch ein bedeutend schwerer flüchtiger Körper zugegen, dessen Menge für die Untersuchung zu gering war.

Die von 110° bis 115° übergegangene Substanz war fähig sich direct mit Brom zu verbinden, doch war die Bromaddition von HBr-entwicklung begleitet. Das Additionsproduct mit Kali, dann Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, stellte eine wasserhelle farblose Flüssigkeit von ziemlich reizendem Geruch dar, die auch in Kältemischung nicht fest wurde.

Die Art der Entstehung, die Eigenschaften, endlich die folgenden Analysen machen es sehr wahrscheinlich, dass die von 110° bis 115° siedende Substanz gebromtes Amylen C_5H_9Br ist und dass das daraus erhaltene Bromadditionsproduct der Formel $C_5H_9Br_3$ entspricht.

0.3296 Grm. der Fraction (110–115°) gaben bei der Verbrennung 0.515 Grm. CO_2 und 0.1898 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für C_5H_9Br
C	42.61	40.27
H.....	6.40	6.04
Br	—	53.69
		100.00

0.2604 Grm. des Bromadditionsproductes mit Kalk geglüht, lieferten 0.4618 Grm. $AgBr$, woraus man 75.46 Proc. Brom berechnet.

Die Theorie verlangt 77.67 Proc. Brom für $C_5H_9Br_3$.

Trotz der ungenauen Übereinstimmung wird man die oben gegebene Deutung der Analysen um so eher für richtig halten dürfen, als bekanntlich Fittig und seine Schüler, denen wir eingehende Untersuchungen über die Einwirkung von Wasser oder Alkalicarbonaten auf die Bibrom- und Hydrobromverbindungen der ungesättigten Säuren verdanken, das Auftreten derartiger Spaltungsproducte wie das Bromamylen beobachtet haben; auch

hat insbesondere A. B. Howe¹ bei der Zersetzung des Bromürs der Äthylcrotonsäure (die man auch als α Äthyl- β Methyl-Acrylsäure betrachten kann und die also der hier beschriebenen α Methyl- β Äthyl-Acrylsäure nicht nur isomer, sondern auch sehr ähnlich constituirt ist) ein gebromtes Amylen erhalten, dessen Analyse von der Rechnung ganz in derselben Weise nur noch stärker abwich, als dies in unserem Versuche der Fall war. Offenbar war bei Howe wie bei uns das Bromamylen mit einem kohlenstoffreicheren Körper verunreinigt, den wir aus Mangel an Material vorläufig nicht isoliren konnten.

Die Untersuchung des nach der Einwirkung von Wasser auf das Bromür $C_6H_{10}O_2Br_2$ erhaltenen Destillates hat nach Vorstehendem zum Nachweis von Methyläthylacrylsäure, Methylpropylketon und gebromtem Amylen geführt, welchen Reactionproducten sich noch Kohlensäure anschliesst, die beim Öffnen der Röhren entwichen ist.

Im wässerigen Destillationsrückstand war reichlich Bromwasserstoff enthalten, ausserdem aber auch eine fixe organische Säure, die wir in einer unserer Operationen durch Ausschütteln mit Äther, in einer anderen durch Umwandlung in Bleisalz von der Bromwasserstoffsäure trennten. Bei dem ersteren Verfahren nahmen wir dreissig ätherische Ausschüttelungen vor und überzeugten uns dabei, dass die ersten zehn Ausschüttelungen das relativ reinste, nach Verdunsten des Äthers krystallisirende Product liefern, während sich bei den späteren Ausschüttelungen relativ immer mehr Verunreinigungen beimischen, so dass man zuletzt aus dem ätherischen Auszug nur einen dicklichen gelben Rückstand erhält, der kaum mehr Krystalle gibt.

Bei dem zweiten Verfahren digerirten wir den wässerigen Destillationsrückstand in der Wärme mit Bleicarbonat, dampften ab und zogen den Rückstand mit Alkohol aus. Der alkoholische Auszug hinterliess einen amorphen Rückstand, der in Wasser gelöst und, da er immer noch etwas Bromblei enthielt, mit wenig Tropfen Silbersulfat versetzt wurde. Das Filtrat vom Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei und Silber befreit und lieferte dann beim Abdampfen Krystalle der fixen Säure.

¹ Liebig's Annal. 200 p. 38.

Die erhaltenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren und Auspressen zwischen Papier gereinigt. Wir stellten versuchsweise das Blei-, Kupfer-, Cadmium- und Zinksalz dieser krystallinischen Säure dar, erhielten aber diese Salze nur als amorphe, firnissartig eintrocknende Rückstände.

Die Zusammensetzung der freien Säure entspricht einer Dioxycaprone Säure, $C_6H_{12}O_4$.

0.2418 Grm. der im Vacuum getrockneten Krystalle gaben 0.4262 Grm. CO_2 und 0.1708 Grm. H_2O und hinterliessen zugleich 0.0024 Grm. Asche.

Bringt man die Asche, die natürlich nur als Verunreinigung darin enthalten ist, vom Gewicht der Substanz in Abzug, so berechnet man in 100 Theilen aschenfreier Substanz:

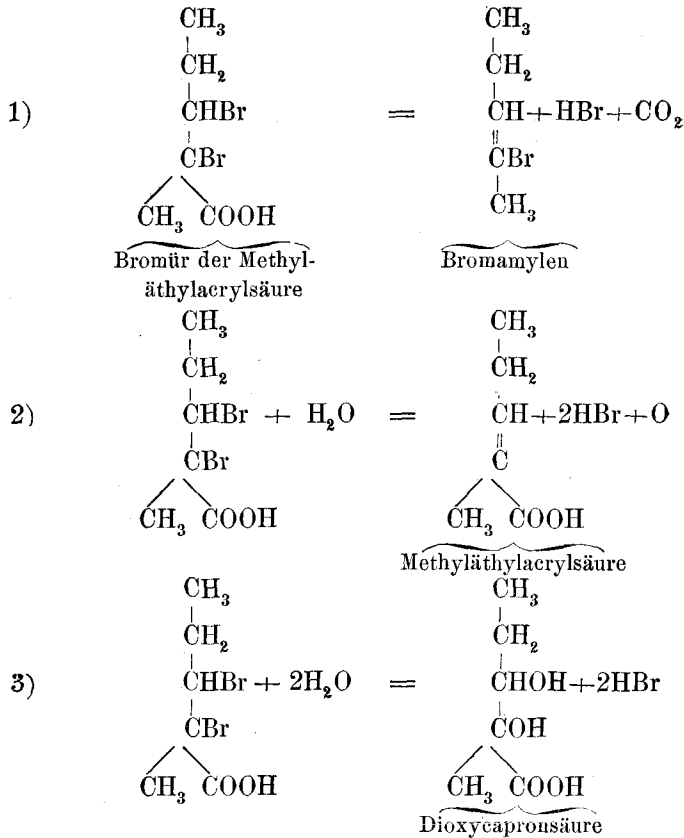
	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_4$
C	48.55	48.65
H	7.93	8.11
O	—	43.24
		100.00

Der corrigirte Schmelzpunkt wurde bei $150^{\circ}3$ — $151^{\circ}8$ gefunden. Dies stimmt mit dem Schmelzpunkt, der für die durch Oxydation des Methyläthylacroleins erhaltene Dioxycaprone Säure gefunden wurde, so nahe überein, dass man die Identität der beiden Säuren für höchst wahrscheinlich halten darf.

Eine der hier erhaltenen ähnliche, aber jedenfalls davon verschiedene Dioxycaprone Säure hat Howe aus dem Bromür der Äthylcrotonsäure erhalten und als Hexerinsäure bezeichnet, wie denn überhaupt seine Untersuchung und die unserige, so weit es sich um die Einwirkung von Wasser auf die beiden isomeren Bromüre $C_6H_{10}O_2Br_2$ handelt, parallel laufen und sich gegenseitig zur Bestätigung dienen. Nur scheint Howe das dem von uns beobachteten Methylpropylketon entsprechende Reactionsproduct (es dürfte in seinem Falle Diäthylketon gewesen sein) übersehen zu haben.

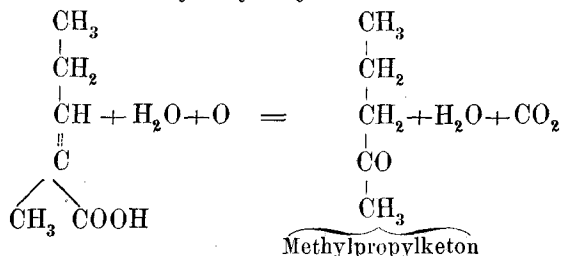
Wir haben aus unserer Dioxycaprone Säure ein krystallinisches Calciumsalz erhalten, welches gegen Bleinitrat, Kupferacetat endlich Silbernitrat sich genau ebenso verhielt wie das früher besprochene Calciumsalz der durch Oxydation von Methyläthylacroleinerhaltenen Dioxycaprone Säure.

Die Einwirkung von Wasser auf das Bromür $C_6H_{10}O_2Br_2$ lässt sich durch folgende Gleichungen darstellen:

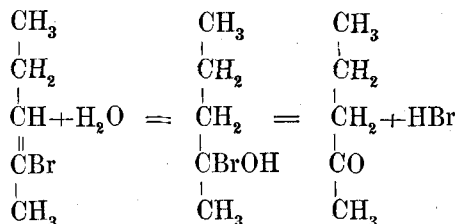


Vielleicht lässt sich die Entstehung der Dioxycapronsäure noch anders deuten, nämlich durch Oxydation (unter Wasseranlagerung) der Methyläthylacrylsäure, die nach Gleichung 2) zugleich mit Sauerstoff abgespalten wird.

Das Methylpropylketon dürfte wohl als Product einer secundären Reaction aufzufassen sein und zwar entweder als Oxydationsproduct der Methyläthylacrylsäure:



oder als Einwirkungsproduct des Wassers auf das nascirende Bromamylen:



R ü c k b l i c k .

Die wesentlichsten Resultate der vorstehenden Abhandlung lassen sich übersichtlich in folgender Weise zusammenfassen:

Propionaldehyd mit Lösung von essigsauerm Natron erhitzt, liefert ein Condensationsproduct $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$.

Dasselbe verhält sich wie ein ungesättigter Aldehyd, oxydirt sich an der Luft, liefert eine krystallinische Bisulfitverbindung, die durch Soda nicht zerlegt wird, verbindet sich additionell mit HCl oder Br_2 und die Bromverbindung liefert selbst wieder mit Bisulfit Krystalle $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OBr}_2 \cdot \text{SO}_3\text{HNa} + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Bei der Reduction gibt das Condensationsproduct $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$: Capronaldehyd, Hexylalkohol und einen ungesättigten Alkohol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. Der Capronaldehyd und der Hexylalkohol liefern bei der Oxydation eine Capronsäure, von der auch der Äther und das Calciumsalz dargestellt wurden, und die man als identisch mit Methylpropylelessigsäure betrachten darf. Neben Capronsäure wurden noch Methylpropylketon und Hexylcapronat als Oxydationsproducte des Hexylalkohols erhalten. Aus dem Alkohol wurden ferner noch Hexyl-bromür und -acetat dargestellt.

Der ungesättigte Alkohol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ gibt mit Br_2 eine wenig stabile Verbindung, die selbst beim Erhitzen im Vacuum schon zerlegt wird; beim Kochen mit Wasser liefert sie als wichtigste Zerlegungsproducte Hexenylglycerin und anderseits den ungesättigten Aldehyd $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$. Das Glycerin $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{OH})_3$ und sein Triacetin wurden rein dargestellt.

Bei der Oxydation, mag dieselbe mit freiem Sauerstoff, Chromsäuremischung oder feuchtem Silberoxyd durchgeführt

werden, gibt das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ stets dieselben Producte, nämlich: Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, eine wenig lösliche, krystallinische doch leicht schmelzbare ungesättigte Säure $C_6H_{10}O_2$, eine lösliche krystallinische fixe Dioxycapronsäure $C_6H_{12}O_4$, die von nicht-krystallisirenden fixen Säuren begleitet ist, endlich Methylpropylketon. Die Mannigfaltigkeit dieser Oxydationsproducte erklärt sich aus der Natur des Körpers $C_6H_{10}O$, der zugleich an der Aldehydkette und an der Stelle der doppelten Bindung vom Sauerstoff angegriffen wird, und ist andererseits geeignet, gerade über dessen Constitution vollständigen Aufschluss zu geben. Von den verschiedenen Möglichkeiten wie die Condensation zwischen zwei Molekülen Propionaldehyd sich vollziehen kann, um zur Bildung des Körpers $C_6H_{10}O$ zu führen, entspricht nur diejenige der Wirklichkeit, bei der das O des einen Aldehydmoleküls mit H_2 aus der CH_2 -gruppe des anderen Moleküls als H_2O austritt, so dass durch Vereinigung der Reste ein Körper $C_6H_{10}O$ entsteht, der als Propyliden-propionaldehyd oder (was dasselbe ist) als α Methyl- β äthyl-acrolein betrachtet werden muss. Mit der Feststellung der Constitution dieses Körpers ist aber zugleich die Constitution sämtlicher neuer Verbindungen, die in der Abhandlung beschrieben sind, gegeben, und zwar in solcher Weise, dass nirgends ein Widerspruch sich ergibt. Insbesondere herrscht auch in den Fällen volle Übereinstimmung, wo sich die Constitution derselben oder anderer neuen Verbindung, z. B. des Hexylalkohols oder der Methyläthylacrylsäure, durch aufgefundene Beziehungen zu bereits bekannten Körpern, z. B. zur Methylpropylelessigsäure in anderer, von der Constitution des Methyläthylacroleins unabhängiger Weise feststellen lässt.

Von der durch Oxydation erhaltenen krystallinischen Dioxycapronsäure, die meist nur amorphe Salze liefert, ist es uns gelungen, ein krystallinisches Calciumsalz darzustellen.

Die ungesättigte Säure $C_6H_{10}O_2$, d. i. Methyläthylacrylsäure, ist eine krystallinische, destillirbare Substanz ähnlich der Tiglinsäure, von deren Salzen das Calciumsalz $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 4H_2O$ und das Silbersalz $AgC_6H_9O_2$ analysirt worden und die Reactionen angegeben sind. Bei der Reduction mittelst HBr und Zink oder mittelst HJ liefert sie dieselbe Capronsäure, die durch Oxydation

des obigen Hexylalkoholes und Capronaldehydes auch erhalten wird, d. i. Methylpropylelessigsäure.

Mit Brom verbindet sich die Methyläthylacrylsäure zu einem in grossen schönen Krystallen auftretenden Bromür $C_6H_{10}O_2Br_2$, das durch nascirenden Wasserstoff wieder zu Methyläthylacrylsäure reducirt, — durch Einwirkung von überschüssigem Wasser bei 100° in der Weise zersetzt wird, dass Bromwasserstoff, gebromtes Amylen, Methyläthylacrylsäure, Methylpropylketon, Dioxycaprinsäure und Kohlensäure daraus hervorgehen. Die hier auftretende Dioxycaprinsäure, eine lösliche krystallinische fixe Säure, die ein krystallinisches Calciumsalz, sonst meist amorphe Salze liefert, scheint mit der durch Oxydation von Methyläthylacrolein erhaltenen Dioxycaprinsäure identisch zu sein.
