

Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate.

Von Ad. Lieben und S. Zeisel.

IV. Abhandlung.

Tiglinaldehyd und seine Derivate.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1886.)

Wir haben in unserer Abhandlung über Condensation von Propionaldehyd die Art und Weise wie die Condensation zwischen zwei Molekülen eines normalen Aldehyds sich vollzieht auf experimentellem Wege klar gestellt und daselbst schon angeführt,¹ dass wir auch die Condensation eines Gemenges von Acet- und Propionaldehyd genau untersucht und gefunden haben, dass dabei „der Wasserstoff der mit CO unmittelbar verbundenen CH₂-Gruppe des Propionaldehydes mit dem Sauerstoff des Acetaldehydes sich als Wasser abspaltet und durch Äthyliden ersetzt wird“. Früher schon hatten wir angegeben, dass das aus Acet- und Propionaldehyd resultirende Condensationsproduct der Aldehyd der Tiglinsäure zu sein scheint.²

Die nachstehende Abhandlung enthält im Wesentlichen nichts Anderes als die Darlegung der damals 1881—82 ausgeführten Versuche, auf welche auch Herzig, dem wir davon Mittheilung gemacht hatten, in seiner 1882 veröffentlichten Arbeit über Guajol³ Bezug genommen hat. Nur zufällige Umstände haben die Publication, die wir ursprünglich umfassender zu gestalten beabsichtigt hatten, bis heute verzögert.

¹ Monatshefte f. Chemie (1883), pag. 14.

² Berl. Ber. (1881) pag. 932.

³ Monatsh. f. Chem. (1882), pag. 118.

Condensation von Acet- und Propionaldehyd zu Tiglinaldehyd.

Acetaldehyd und Propionaldehyd wurden im Verhältniss von 1 Molekül zu 1 Molekül gemischt und das Gemenge mit einem gleichen Volum Natriumacetatlösung (enthaltend 27·7% wasserfreies Salz) in zugeschmolzenen Röhren durch 24—30 Stunden auf 100° erhitzt. Dabei trat eine sehr merkliche Contraction des Gesamtvolums und zugleich starke Vergrößerung der wässerigen Schicht ein, während die aufschwimmende ölige Schicht hellgelb gefärbt war. Der gesammte Röhreninhalt wurde zuletzt aus einem Kolben destillirt, wobei der grösste Theil des Öles mit den Wasserdämpfen überging. Dies Öl sammt der im Wasser gelösten und daraus durch wiederholte Destillation gewonnenen Partie desselben wurde dann in einer Kohlensäureatmosphäre der fractionirten Destillation unterworfen.

Folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die bei Verarbeitung von 360 Grm. des Aldehydgemisches erhaltenen Producte:

Zurückgewonnener, der Condensation entgangener Aldehyd (hauptsächlich Propionaldehyd)	80 Grm.
Fraction (115—120°)	105 „
Mit Wasserdampf destillirtes, über 140° siedendes Öl	50 „
Zwischenfractionen, theils unter, theils über der Hauptfraction	10 „
Mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl	40 „

Die Ausbeute an annähernd reinem Condensationsproduct betrug etwa 37·5% (statt 82·3% theoretisch) von der angewandten Aldehydmenge.

Aus der Fraction (115—120°) gelingt es leicht durch Trocknen und Fractioniren bei Luftabschluss das Condensationsproduct, das aus 1 Molekül Propionaldehyd und 1 Molekül Acetaldehyd unter Abspaltung von H₂O entstanden ist, rein zu gewinnen. Es entspricht der Formel C₅H₈O und darf mit Rücksicht auf seine im Folgenden festgestellte Constitution als αβ-Dimethylacrolein oder Tiglinaldehyd bezeichnet werden, CH₃.CH:C(CH₃).CHO.

- I. 0·2141 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5575 Grm. CO₂ und 0·1764 Grm. H₂O.
 II. 0·2348 Grm. gaben 0·612 Grm. CO₂ und 0·1976 Grm. H₂O.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₅ H ₈ O
Kohlenstoff	71·02	71·09	71·43
Wasserstoff	9·15	9·35	9·52
Sauerstoff	—	—	19·05
			100·00

Es ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, wie er den Körpern dieser Gruppe eigen ist.

Der corrigirte Siedepunkt wurde unter dem auf 0° reducirten Druck 738·9 Mm. bei 115°8 gefunden (dabei berücksichtigte Fadencorrection 1°4).

Der Tiglinaldehyd verbindet sich direct mit Brom zu einem Dibromvaleraldehyd C₅H₈Br₂O.

1·9356 Grm. Tiglinaldehyd unter Abkühlung tropfenweise mit Brom versetzt bis dauernde Gelbfärbung eintrat, nahmen 3·6378 Grm. Brom auf, während sich theoretisch für 2Br auf C₅H₈O 3·6868 Grm. berechnen.

Tiglinaldehyd ist in der etwa 40—50fachen Menge Wasser löslich. Die wässrige Lösung gibt mit dem Fischer'schen Phenylhydrazinreagens einen starken öligen Niederschlag.

Mit frisch bereiteter Natriumdisulfidlösung vom specifischen Gewicht 1·33 geschüttelt, löst sich Tiglinaldehyd unter Erwärmung auf und scheidet bei längerem Stehen in mässiger Kälte Krystalle einer in Wasser sehr leicht löslichen Doppelverbindung aus.

Reduction des Tiglinaldehyds.

Die Reduction wurde mittelst Eisenfeile und 50% iger Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur in früher beschriebener Weise durchgeführt und, analog wie beim Crotonaldehyd und Methyläthylacrolein, auch hier drei Producte erhalten, nämlich Valeraldehyd, Amylalkohol und ein ungesättigter Alkohol C₅H₁₀O, den man als αβ-Dimethylallylalkohol oder Tiglylalkohol bezeichnen könnte.

Der Valeraldehyd wurde durch fractionirte Destillation von den beiden Alkoholen und etwas der Reduction entgangenem

Tiglinaldehyd annähernd getrennt, darauf in eine krystallinische Natriumdisulfitverbindung übergeführt und aus dieser mittelst Soda wieder gewonnen. Die Natriumdisulfitverbindung des Tiglinaldehyds wird unter diesen Umständen durch Soda nicht zerlegt, und beeinträchtigt daher die Reindarstellung des Valeraldehyds nicht.

Er reducirt Chromsäuremischung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Sein Siedepunkt wurde unter dem Druck von 742·8 Mm. bei 90—92° gefunden.

Ganz den gleichen Siedepunkt zeigte ein Valeraldehyd, den Herzig mit Anwendung unseres Reductionsverfahrens aus Guajol erhalten hat, welch' letzterer Körper nach Herzig's Versuchen unzweifelhaft mit unserem aus Acet- und Propionaldehyd erhaltenen Condensationsproduct, d. i. Tiglinaldehyd identisch ist. Wir haben daher auch keinen Anstand genommen, nachdem uns Herzig in freundlichster Weise seine bei der Reduction des Guajols erhaltenen Rohproducte überlassen hat, einen Valeraldehyd aus Guajol, an Stelle eines synthetisch erzeugten, zur Darstellung von Valeriansäure und Valeriansäureäther zu benutzen. Die Oxydation des Aldehyds wurde mittelst Chromsäuremischung (auf 1 Grm. Aldehyd, 1·14 Grm. Kaliumbichromat, 1·52 Grm. Schwefelsäure und 14 CC. Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Zuletzt wurde erwärmt, noch etwas Schwefelsäure zugesetzt und abdestillirt.

Aus dem Destillat wurde ohne Rücksicht auf andere Oxydationsproducte, auf die wir gelegentlich der Oxydation des dem Aldehyd entsprechenden Amylalkohols noch zurückkommen werden, Valeriansäure abgeschieden. Ihr Geruch erinnerte an Buttersäure, war jedoch schwächer und minder unangenehm. Ihr corrigirter Siedepunkt wurde unter dem auf 0° reducirten Druck von 754·2 Mm. bei 176°5—177° gefunden (dabei berücksichtigte Fadencorrection 4°2). Die Säure wurde durch Behandlung mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure in Valeriansäureäther übergeführt, der bei der Analyse folgende mit der Formel $C_2H_5 \cdot C_5H_9O_2$ übereinstimmende Zahlen lieferte:

0·2344 Grm. Substanz gaben 0·5528 Grm. CO_2 und 0·2268 Grm. H_2O .

Gefunden	Berechnet für $C_2H_5 \cdot C_5H_9O_2$
C. 64·32	64·61
H. 10·75	10·77
O. —	24·62
	<hr/> 100·00

Die Bestimmung des corrigirten Siedepunktes ergab 132° bei dem auf 0° reducirten Bar. 737·5 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 2°3).

Alkoholische Reductionsproducte. Die bei der Reduction des Tiglinaldehydes erhaltenen über 100° (bis etwa 145°) siedenden Producte wurden durch Schütteln mit Natriumdisulfidlösung von (der Reduction entgangenem) Tiglinaldehyd befreit, dann mit verdünnter Kalilauge einige Stunden am Rückflusskühler gekocht und davon abdestillirt. Das in das Destillat übergegangene Öl sammt der kleinen Partie desselben Productes, das in dem wässerigen Destillat gelöst war und durch wiederholte Destillation und Zusatz von Potasche daraus ausgezogen werden konnte, bestand, wie schon nach unseren früheren analogen Arbeiten zu erwarten war, aus einem Gemenge von gesättigtem Alkohol $C_5H_{12}O$ und ungesättigtem Alkohol $C_5H_{10}O$, das zwischen 125° und 135° siedete. Der ungesättigte Alkohol, auf dessen Menge man aus dem Quantum Brom, das zugesetzt werden kann ohne Färbung hervorzurufen, einen Schluss ziehen kann (circa 50 Proc. des Gemenges), hat auch hier wieder den relativ höheren Siedepunkt, doch lässt sich hier so wenig wie in den früher untersuchten Fällen darauf eine Trennung gründen. Um eine solche zu erreichen, haben wir, mit Benützung eines schon früher beschriebenen Verfahrens, das Alkoholgemenge in der circa 50fachen Menge Wasser gelöst, mit Brom bis zur eben eintretenden Färbung versetzt, wobei nur sehr wenig von einem schweren Öl sich abschied, und darauf am Rückflusskühler durch zwölf Stunden gekocht. Dabei bleibt der gesättigte Alkohol unverändert, während der ungesättigte, von secundären Producten abgesehen, lediglich in Pentenylglycerin und Tiglinaldehyd übergeführt wird.

Anknüpfend an ältere Beobachtungen, die uns gezeigt hatten, dass nicht nur das Bromadditionsproduct des ungesättigten

Alkohols (sei es nun Crotonyl-, Tiglyl-, oder Methyläthylallylalkohol) sehr unbeständig ist, sondern dass schon bei der Bildung desselben, wenn man Brom in die wässerige Lösung des Alkohols eintropfen lässt, Bromwasserstoff in das Wasser übergeht,¹ haben wir diesmal eine quantitative Bestimmung dieser Bromwasserstoffsäure ausgeführt.

1.09 Grm. eines aus den beiden Alkoholen $C_5H_{12}O$ und $C_5H_{10}O$ bestehenden Gemenges in Wasser gelöst, nahm 0.83 Grm. Brom auf. Die wässerige Lösung wurde nun mit Äther einmal ausgeschüttelt, um wenigstens die Hauptmenge des Bromadditionsproductes zu beseitigen, und mit gekörntem Marmor durch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, wodurch die Bromwasserstoffsäure abgesättigt wurde, ausserdem aber auch etwas Marmor durch Wirkung der frei gewordenen Kohlensäure in Lösung ging. Der gelöste Marmor betrug 0.37 Grm., was 0.592 Grm. Brom entsprechen würde, wenn der Marmor ausschliesslich als Bromcalcium gelöst worden wäre. Zur Controle wurde in dem Filtrat vom Marmor eine Brombestimmung durch Ausfällen als Bromsilber vorgenommen und 1.299 Grm., d. i. 0.553 Grm. Brom gefunden. Aus der letzteren Zahl berechnete man, dass 66.6 Proc. des ursprünglich zugesetzten Broms als Bromwasserstoff in die wässerige Lösung übergegangen sind.

Die auffallend grosse Menge Bromwasserstoff,² die hier gefunden wurde, regt die Frage an, welches andere Product zugleich mit Bromwasserstoff entsteht. Wir können diese Frage jedoch vorläufig nicht beantworten, da wir uns, wie oben erwähnt, darauf beschränkt haben, die Producte erst nach dem Kochen des bromirten Alkoholgemenges mit Wasser zu untersuchen.

Die gekochte Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen, wobei das aus dem ungesättigten Alkohol entstandene Pentenyglycerin neben wässriger Bromwasserstoffsäure und geringen Mengen brauner harzartiger Substanzen im Rückstand blieb. In das Destillat ging der in dem ursprünglich bei der Reduction gewonnenen Alkoholgemenge schon enthaltene Amylalkohol sammt einer aus dem ungesättigten Alkohol beim Bromiren und Kochen mit Wasser entstandenen aldehydartigen Substanz über und konnte durch Destillation und Behandlung mit Natriumdisulfid leicht rein erhalten werden.

¹ Vgl. besonders Monatsh. f. Ch. (1880), pag. 829.

² Eine in ähnlicher Weise durchgeführte Bestimmung von Bromwasserstoff, der beim Bromiren einer wässrigen Lösung von Crotonylalkohol sich gebildet hatte, ergab, dass circa 37 Procente des zugesetzten Broms als Bromwasserstoff in das Lösungswasser übergegangen waren.

Was die aldehydartige Substanz anlangt, so haben wir das Auftreten einer solchen auch bei der in gleicher Weise durchgeführten Verarbeitung der alkoholischen Reductionsproducte von Crotonaldehyd und Methyläthylacrolein beobachtet, und haben als wahrscheinlich erkannt, dass dieselbe im ersten Falle aus Crotonaldehyd, im zweiten aus Methyläthylacrolein besteht.¹ Dem entsprechend durfte man hier erwarten, dass der als Begleiter des Amylalkohols auftretende Aldehyd Tiglinaldehyd sein werde. Um dies mit Sicherheit festzustellen und dadurch zugleich eine weitere Stütze für unsere Interpretation der früheren Beobachtungen zu gewinnen, haben wir bei einer unserer Operationen das Öl, welches nach dem Kochen und Destilliren des bromirten Alkoholgemenges mit Wasser in das Destillat übergeht, statt es durch Schütteln mit Natriumdisulfit auf Amylalkohol zu verarbeiten, zunächst der fractionirten Destillation unterworfen.

Die unter 120° übergehende Fraction des Öles zeigte einen deutlichen Geruch nach Tiglinaldehyd. Der oxydirenden Einwirkung von Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen, wurden Säuren gebildet, die nach etwa acht Tagen mit Kali neutralisirt wurden. Wasser und etwas neutrales Öl wurden nun abdestillirt, der Rückstand mit Schwefelsäure zerlegt, die flüchtigen Säuren herausdestillirt, an Soda gebunden und aus den auf ein geringes Volumen abgedampften Natriumsalzen wieder durch Schwefelsäure frei gemacht. Anfangs trat nur eine ölige Trübung ein, doch bald erschienen an ihrer Stelle Krystallnadeln, die die Flüssigkeit erfüllten und durch wiederholtes Schütteln mit Äther ausgezogen werden konnten. Die ätherische Lösung filtrirt und verdunstet, hinterliess Krystallnadeln, die durch mehrmaliges sorgfältiges Auspressen zwischen Papier den scharfen Geruch, der ihnen anfangs anhaftete (von flüchtigen Fettsäuren), verloren und einen Schmelzpunkt von 60 — 63° zeigten. In Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom versetzt lieferten sie ein Bromadditionsproduct, dessen Schmelzpunkt bei 83—84° gefunden wurde. Da der Schmelzpunkt der Tiglinsäure bei 64°5, der von Tiglinsäure-

¹ Vgl. Monatsh. f. Ch. (1880), pag. 828 und besonders (1883), pag. 30—31.

bromid (Dibrommethyläthyllessigsäure) bei 86° — $86^{\circ}5$ angegeben wird, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die beobachteten Krystallnadeln Tiglinsäure waren und dass das der Oxydation unterworfenen, unter 120° siedende Product, welches aus dem ungesättigten Alkohol $C_5H_{10}O$ durch Bromirung und Kochen mit Wasser neben Pentenylglycerin hervorgegangen ist, in der That Tiglinaldehyd gewesen ist. Tiglinsäure ist übrigens keineswegs das einzige Oxydationsproduct des Tiglinaldehydes; wir kommen auf den Oxydationsprocess noch zurück.

Amylalkohol. Im Vorstehenden ist bereits erwähnt worden, dass ein gesättigter Alkohol $C_5H_{12}O$ durch Reduction des aus Acet- und Propionaldehyd gewonnenen Condensationsproductes (Tiglinaldehyd) entsteht, und ist auch beschrieben worden, in welcher Weise er von dem zugleich entstandenen Valeraldehyd und von dem ungesättigten Alkohol $C_5H_{10}O$, der theils in Pentenylglycerin, theils in Tiglinaldehyd übergeführt wird, zu trennen ist. Wichtig war es die Constitution des so erhaltenen Amylalkohols festzustellen, weil daraus, sowie andererseits aus dem Studium der Oxydation des Condensationsproductes C_5H_8O sich Schlüsse auf die Art wie die Condensation zwischen Acet- und Propionaldehyd erfolgt, ziehen lassen.

Die Analyse des mittelst Kalk, dann Natrium getrockneten Alkohols, gab folgende mit der Formel eines Amylalkohols stimmende Zahlen:

0·2236 Grm. Substanz gaben 0·556 Grm. CO_2 und 0·2743 Grm. H_2O .

Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O$
C. 67·82	68·18
H. 13·63	13·64
O. —	18·18
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 100·00

Die Bestimmung des Siedepunktes wurde an den Producten dreier verschiedener Bereitungen vorgenommen und ergab (1). $127^{\circ}8$ unter dem auf 0° reducirten Druck 741·8 Mm. (dabei berücksichtigte Fadencorrection 2°), — (2) $128^{\circ}6$ — 129° unter dem auf 0° reducirten Druck 744 Mm. (berücksichtigte Fadencorrection $1^{\circ}8$), — (3) bei einem aus Guajol stammenden Product $128^{\circ}7$ unter dem auf 0° reducirten Druck 742·3 Mm (berücksichtigte Faden-

correction 1°8). Die beiden letzten Bestimmungen, die unter einander gut übereinstimmen, dürften vor der Bestimmung (1), die mit einer viel kleineren Menge Alkohol vorgenommen wurde, den Vorzug verdienen.

Für das specifische Gewicht, bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen, wurde an dem vorstehend analysirten Product, das für die Siedepunktbestimmung (2) gedient hatte, 0·8312 bei 0° und 0·8177 bei 20°², an dem aus Guajol stammenden Amylalkohol 0·8341 bei 0° und 0·8179 bei 25° beobachtet. Diese specifischen Gewichte erscheinen auffallend hoch, da sie selbst dasjenige des normalen Amylalkohols übertreffen, für den man das relativ höchste specifische Gewicht unter den isomeren erwarten darf. Eine ähnliche Beobachtung haben wir in Bezug auf das auffallend hohe specifische Gewicht des synthetisch aus Propionaldehyd bereiteten Hexylalkohols¹ gemacht und sind deshalb geneigt anzunehmen, dass die in dieser Weise dargestellten Alkohole mit kleinen Mengen fremder Substanzen, die ihre Gegenwart vorläufig nur durch ihren Einfluss auf das specifische Gewicht verrathen, verunreinigt sind.

Der untersuchte Amylalkohol erwies sich als optisch inactiv. Dabei mag übrigens bemerkt werden, dass er im Laufe seiner Darstellung mit Kalilauge gekocht, später über Kalk destillirt worden ist, wodurch sein eventuelles Drehungsvermögen beeinträchtigt worden sein kann.²

Amylacetat. Dasselbe wurde durch Erhitzen des beschriebenen Amylalkohols mit Essigsäureanhydrid auf 100° im zugeschmolzenen Rohr bereitet, mit Wasser, Sodalösung, dann wieder Wasser gewaschen, endlich mit Chlorcalcium getrocknet, und destillirt, wobei es alsbald einen constanten Siedepunkt zeigte. Die Analyse stimmte für die Formel des Amylacetats.

0·1812 Grm. Substanz gaben 0·4264 Grm. CO₂ und 0·1776 Grm. H₂O.

Gefunden	Berechnet für
	C ₅ H ₁₁ ·C ₂ H ₃ O ₂
C. 64·18	64·61
H. 10·89	10·77
O. —	24·62
	100·00

¹ Monatsh. f. Ch. (1883), pag. 32.

² Vgl. Erlenmeyer u. Hell, Lieb. Ann. 160, pag. 303.

Der corrigirte Siedepunkt wurde unter dem auf 0° reducirten Druck 741·5 Mm. bei $141^{\circ}6$ gefunden (berücksichtigte Fadencorrection $2^{\circ}2$).

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 0° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur ergab 0·8963 (übereinstimmend mit dem specifischen Gewichte des Normalamylacetates, von dem es jedoch durch den niedrigeren Siedepunkt bestimmt verschieden ist).

Amylbromid wurde aus dem vorstehend beschriebenen Acetat durch Erhitzen mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° im zugeschmolzenen Rohr dargestellt, dann gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, und durch Destillation gereinigt.

0·1084 Grm. Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0·1356 Grm. AgBr.

Gefunden	Berechnet für
	$C_5H_{11}Br$
Br 53·23	52·98%

Der corrigirte Siedepunkt wurde unter dem auf 0° reducirten Druck 753·9 Mm. bei $116^{\circ}5$ — 118° beobachtet (berücksichtigte Fadencorrection $1^{\circ}8$).

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes bei $15^{\circ}7$ bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur ergab 1·222.

Oxydation des Amylalkohols. Dieselbe wurde mittelst Chromsäuremischung, die in heissen Amylalkohol tropfte, aber in zweierlei Weise durchgeführt. Das eine Mal wurde das oxydirende Agens nach dem Verhältniss von 2 O auf 1 Molekül Alkohol zur Wirkung gebracht, — das andere Mal der Alkohol mit Anwendung des Verfahrens, das wir für die Darstellung des Propionaldehyds¹ angewandt haben, zunächst in Valeraldehyd übergeführt und dieser durch Schütteln mit Chromsäuremischung (1 O auf 1 Molekül Aldehyd) bei gewöhnlicher Temperatur weiter oxydirt.

In beiden Fällen bleibt die Ausbeute an Valeriansäure erheblich hinter der theoretischen zurück, indem an ihrer Stelle andere Oxydationsproducte entstehen; doch stellt sie sich nach dem freilich mühsameren zweiten Verfahren (bei dem wir aus 20 Grm. Amylalkohol 10 Grm. Valeriansäure erhielten) bedeutend günstiger als nach dem ersten.

¹ Monatsh. f. Ch. (1883), pag. 14.

Qualitativ erhält man in beiden Fällen dieselben Producte, unter denen sich stets auch etwas Kohlensäure befindet.

Nach beendeter Oxydation des Alkohols im ersten, des aus Alkohol dargestellten Aldehyds im zweiten Falle, wird die Flüssigkeit destillirt, das Destillat mit Soda neutralisirt und dann wieder der Destillation unterworfen, wodurch die neutralen Oxydationsproducte von den entstandenen Säuren getrennt werden. Die ersteren stellen eine ölige Flüssigkeit dar, die zwar in Wasser nicht ganz unlöslich ist, aber durch wiederholte Destillation leicht daraus ausgezogen werden kann. Nach Trocknen mit Chlorcalcium ging der grösste Theil davon bei 77—80° über.

Das so erhaltene durch Destillation gereinigte Product besitzt einen angenehmen an Aceton erinnernden Geruch, reducirt ammoniakalisches Silbernitrat nicht und wirkt auch auf Chromsäuremischung in der Kälte nicht ein. Mit conc. Natriumdisulfatlösung geschüttelt, liefert es eine in schönen prismatischen Krystallen sich abscheidende Verbindung, — mit dem Fischer'schen Phenylhydrazinreagens einen starken öligen Niederschlag. Nach diesen Eigenschaften darf man das beschriebene Oxydationsproduct für Methyläthylketon halten, was durch die folgende Analyse und durch die Untersuchung seines Verhaltens bei weiterer Oxydation mit voller Sicherheit bestätigt wird.

0 1806 Grm. Substanz gaben 0·4418 Grm. CO ₂ und 0·1826 Grm. H ₂ O,	
Gefunden	Berechnet für
	CH ₃ ·CO·C ₂ H ₅
C.....66·72	66·65
H.....11·26	11·14
O..... —	22·21
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100·00

Der corrigirte Siedepunkt wurde unter dem auf 0° reducirten Druck 742·6 Mm. bei 77° gefunden (dabei berücksichtigte Fadencorrection 0°5).

0·7 Grm. wurden mit der nöthigen Menge Chromsäuremischung (3 O auf 1 Molekül Keton) in ein Rohr eingeschmolzen und durch zwölf Stunden auf 100° erhitzt. Aus der rein grünen Lösung wurde dann die entstandene Säure sammt Wasser abdestillirt, das Destillat mit Ätznatron genau neutralisirt und

durch successiven Zusatz von je 0·2 Grm. Schwefelsäure und jedesmaliges Abdestilliren bis zur Trockne die Säure in drei Fractionen aus dem Natriumsalz wieder frei gemacht. Wofern bei der Oxydation mehr als eine Säure entstanden war, musste die erste Fraction die schwächste, die dritte die relativ stärkste Säure enthalten. Alle drei Fractionen wurden durch Digestion mit Silbercarbonat in Silbersalz verwandelt. Das Aussehen sowohl als die mit dem Salz der I und III Fraction vorgenommenen Silberbestimmungen zeigten, dass nur eine Säure, und und zwar Essigsäure vorlag.

0·3625 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes der I. Säurefraction hinterliessen beim Glühen 0·2337 Grm. Silber.

0·2117 Grm. Salz der III. Säurefraction hinterliessen 0·136 Grm. Silber.

Gefunden		Berechnet für
I.	III.	Ag. C ₂ H ₃ O ₂
Ag . . . 64·47	64·24	64·67%

Mit Vorstehendem ist der Beweis geliefert, dass das bei der Oxydation des untersuchten Amylalkohols oder auch seines Aldehydes entstehende neutrale, bei 77° siedende Product Methyläthylketon ist.

Die neben dem Keton bei der Oxydation gebildeten saueren Producte, welche oben in Form von Natriumsalzen von dem neutralen Körper getrennt worden sind, wurden aus der concentrirten Salzlösung durch Schwefelsäure wieder frei gemacht, wobei sich eine ölige Schicht (Valeriansäure) abschied.

In der unteren wässerigen Schicht mussten voraussetzlich neben Schwefelsäure, schwefelsaurem Natron und etwas Valeriansäure noch die niedrigeren, in Wasser löslichen Säuren enthalten sein, die eventuell bei der Oxydation entstanden waren. Nach genauer Neutralisation mit Soda wurden dieselben durch successiven Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure und jedesmaliges abdestilliren bis zur Trockne in Form von fünf successiv gewonnenen Fractionen in Freiheit gesetzt, von denen die erste Fraction die schwächste, die letzte die stärkste Säure enthalten musste. Sämmtliche Säurefractionen wurden mit Silberoxyd gekocht. Dabei lieferten die beiden letzten Fractionen nur eine starke Silberausscheidung, aber kein Salz; sie bestanden daher lediglich aus Ameisensäure.

Die dritte gab einen Silberspiegel und zugleich etwas Silbersalz. Die erste und zweite gaben, ohne merkliche Silberabscheidung ein undeutlich krystallisirtes Silbersalz.

0·3979 Grm. im Vacuum getrocknetes Salz aus der ersten Säurefraction lieferten beim Glühen 0·2172 Grm. Silber, d. i. 54·59 Proc.

Die Theorie verlangt für das Silbersalz der Valeriansäure, die man in der ersten Säurefraction erwarten durfte, $51·65\%$ Ag. Offenbar ist das Silbersalz einer niedrigeren Fettsäure, wahrscheinlich Essigsäure, beigemengt. Wir sind dem strengen Nachweis desselben nicht weiter nachgegangen, weil offenbar nur wenig einer solchen zwischen Valeriansäure und Ameisensäure stehenden Säure entstanden war, und weil durch den Nachweis des Methyläthylketons unter den Oxydationsproducten des untersuchten Amylalkohols implicite festgestellt war, dass auch Essigsäure hier auftreten kann, ja bis zu einem gewissen Grad auftreten muss.

Die oben aus der concentrirten Natriumsalzlösung durch Schwefelsäure ausgeschiedene ölige Säure wurde abgehoben und destillirt. Sie erwies sich als Valeriansäure, identisch mit der früher erwähnten, die wir aus dem bei der Reduction des Condensationsproductes C_5H_8O erhaltenen Valeraldehyd dargestellt hatten.

0·2182 Grm. getrocknetes Silbersalz (aus dieser Säure mittelst Silberoxyd dargestellt) lieferten beim Glühen 0·1133 Grm. Silber. Das Silbersalz war in feinen Nadeln krystallisirt.

Gefunden	Berechnet für
Ag. 51·92	$AgC_5H_9O_2$ 51·65%

Der Geruch der Säure war dem von Buttersäure ähnlich. Der corrigirte Siedepunkt wurde unter dem auf 0° reducirten Druck von 744·3 Mm. bei $175^\circ 9$ gefunden (berücksichtigte Fadencorrection $3^\circ 7$).

Wenngleich durch die Beobachtung des Auftretens von Methyläthylketon neben Valeriansäure bei der Oxydation des Amylalkohols die Constitution des letzteren und damit auch die der Valeriansäure ziemlich sicher festgestellt war, schien es uns doch von einigem Interesse eine weitere Bestätigung für unsere Auffassung durch den Versuch einer directen Oxydation der

Valeriansäure zu Oxyvaleriansäure zu gewinnen. So viel man weiss, lassen sich nur solche Fettsäuren, die eine an 3 C gebundene CH-Gruppe enthalten, durch directe Oxydation in Oxysäuren überführen, und ist dieser Versuch auch durch Miller gerade an der Valeriansäure, von der man annehmen darf, dass sie hier vorliegt, nämlich an der Methyläthyllessigsäure durchgeführt worden.

Wir haben die Oxydation unserer Valeriansäure im Wesentlichen nach den Angaben von R. Meyer¹ und Miller² mittelst übermangansauren Kalis in alkalischer Lösung vorgenommen, nur haben wir eine verdünntere Chamäleonlösung dabei angewandt. Als nach 48 Stunden dieselbe verbraucht war, wurde die Lösung vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure übersättigt und der grösste Theil des Wassers, sowie der der Oxydation entgangene Theil der Valeriansäure abdestillirt. Die schwerer flüchtige Oxysäure wurde aus dem Destillationsrückstand durch Schütteln mit Äther ausgezogen. Wir erhielten in dieser Weise eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure, die aus ihrer wässerigen Lösung, über Schwefelsäure stehend, eisblumenartig in langen, feinen Nadeln krystallisirte. Sie schmolz bei 64—66°, konnte sehr leicht sublimirt werden und zeigte nach der Sublimation den uncorr. Schmelzpunkt 68°5—69°. Dieser Schmelzpunkt stimmt zwar sehr gut mit den über den Schmelzpunkt der Methyläthoxyessigsäure vorliegenden Angaben überein, steht aber andererseits dem der Tiglinsäure so nahe, dass es geboten erschien, directe Versuche zur Unterscheidung zu machen. Dies war leicht, denn wässerige Tiglinsäurelösung bewirkt in zugetropftem Bromwasser sofort Entfärbung, während ein Parallelversuch mit der hier vorliegenden Säure zeigte, dass schon der erste Tropfen Bromwasser eine längere Zeit anhaltende Gelbfärbung hervorrief, sie also jedenfalls eine gesättigte Säure ist. Zu ihrer besseren Kennzeichnung als Methyläthoxyessigsäure haben wir ihr Zinksalz dargestellt, von dem Böcking³ angibt, dass es beim Kochen unlöslich, zugleich auch etwas basisch wird. Wir digerirten eine verdünnte wässerige Lösung der Säure in der

¹ Liebig's Ann. 219, pag. 239.

² Dasselbst 200, pag. 282.

³ Lieb. Ann. 204, pag. 19 und 25.

Kälte mit Zinkcarbonat, filtrirten ab und beobachteten, dass beim Erwärmen des Filtrates auf dem Wasserbade sich auf dem Grunde des Gefässes Bläschen bildeten, um welche sich kleine Nadelchen strahlig gruppirten, so dass eine grosse Anzahl Krystallringe von sehr eigenthümlichem Aussehen entstand. Die Mutterlauge wurde noch heiss davon abgegossen. Das ausgeschiedene Zinksalz erwies sich in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, so dass eine kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen im geschlossenen Rohr Salz ausschied, das sich in der Kälte sehr langsam wieder löste.

0·2207 Grm. des bei 100° getrockneten Zinksalzes hinterliessen beim Glühen 0·0618 Grm. Zinkoxyd.

Gefunden	Berechnet für
Zn. . . . 22·47	Zn (C ₃ H ₉ O ₃) ₂ 21·759 ₀
Böcking fand bei seinen Analysen 22·2, 22·6 und 24 ₀ / ₀ Zn.	

Nach Vorstehendem unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die durch Oxydation unserer Valeriansäure erhaltene Säure identisch mit der von Frankland und Duppa entdeckten, von Miller und von Böcking untersuchten Methyläthoxyessigsäure ist.

Daraus, sowie aus dem Auftreten von Methyläthylketon¹ neben Valeriansäure bei der Oxydation des Amylalkohols lässt sich weiter der sichere Schluss ziehen, dass die Valeriansäure Methyläthylessigsäure (wofür auch ihr Siedepunkt stimmt) und dass der untersuchte Amylalkohol der bisher kaum bekannte Methyläthyläthol, d. i. Methyläthylcarbinol ist, entsprechend der Formel (CH₃) CH(C₂H₅).CH₂OH. Dieselbe Constitution wird bekanntlich für den optisch activen Amylalkohol vermuthet.

¹ Bekanntlich hat Barbaglia (Berl. Ber. 6, pag. 910) gefunden, dass aus Isobutylalkohol durch Oxydation erhaltener Isobutyraldehyd reichliche Mengen Aceton enthält und hat geglaubt, dies auf Verunreinigung des Alkohols mit Isopropylalkohol zurückführen zu müssen. Kraemer (Berl. Ber. 7, pag. 252) und Schmidt (Berl. Ber. 7, pag. 1361) haben festgestellt, dass das Aceton nicht aus begleitenden Verunreinigungen sondern aus reinem Isobutylalkohol oder vielleicht aus zuerst gebildeter Isobuttersäure bei der Oxydation hervorgeht. Nachdem wir seither nachgewiesen haben, dass Methylpropylcarbinol bei der Oxydation Methylpropylketon (Monatsh. f. Ch. (1883), pag. 35), und dass ferner Methyläthylcarbinol

Aus der Feststellung der chemischen Constitution des Amylalkohols, der durch Reduction des Condensationsproductes C_5H_8O entstanden ist, ergibt sich schon nahezu mit Sicherheit der Schluss, dass die Condensation zwischen Acetaldehyd und Propionaldehyd in der Eingangs dargelegten Weise erfolgt ist. Ein davon unabhängiger weiterer Beweis dafür, sowie für die Auffassung des Condensationsproductes als Aldehyd der Tiglinsäure, wird durch das später folgende Studium der Oxydation dieses Körpers erbracht werden.

Pentenylglycerin.

Im Vorstehenden ist bereits beschrieben worden, wie der ungesättigte Alkohol $C_5H_{10}O$, der neben gesättigtem Alkohol bei der Reduction des Condensationsproductes erhalten wird, durch Bromiren und Kochen mit Wasser theils in Tiglinaldehyd, theils in Pentenylglycerin verwandelt wird und wie man durch Abdestilliren das Glycerin neben Wasser und Bromwasserstoffsäure im Rückstand erhält. Die Reindarstellung des Glycerins aus diesem Destillationsrückstand, sowie seine Überführung in Triacetin mittelst Essigsäureanhydrid wurden in früher angegebener Weise¹ vorgenommen.

Pentenyltriacetin. Es stellt eine farblose, dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von schwachem Fettgeruch dar. Bei gewöhnlichem Druck destillirt, geht es gegen 270° jedoch unter theilweiser Zersetzung, die sich durch mangelnde Constanz des Siedepunktes und durch Essigsäuregeruch kund gibt, über. Unter dem Druck von 18—19 Mm. haben wir den für den herausragenden Quecksilberfaden corrigirten Siedepunkt bei Methyläthylketon liefert, so ist man heute wohl berechtigt, die allgemeine Regel aufzustellen, dass alle primären Alkohole von der Formel $\begin{cases} CH.R'.R'' \\ CH_2.OH \end{cases}$ (wo R' und R'' Alkoholradicale bedeuten) bei ihrer Oxydation neben Aldehyd und einer Säure $\begin{cases} CH.R'.R'' \\ CO.OH \end{cases}$ noch Ameisensäure, Kohlensäure und ein Keton $R'.CO.R''$ sowie dessen Oxydationsproducte liefern.

Die Ketonbildung ist auch der Grund, warum bei diesen Alkoholen viel weniger Säure mit gleich viel C erhalten wird als bei der Oxydation der normalen Alkohole.

¹ Monatsh. f. Ch. (1883), pag. 41.

148°5—149°5 gefunden. Ein aus Guajol dargestelltes Präparat zeigte den gleichen Siedepunkt.

Die Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_5H_9(C_2H_3O_2)_3$ wird durch folgende Versuche bewiesen:

0·235 Grm. Substanz gaben 0·4589 Grm. CO_2 und 0·155 Grm. H_2O .

Gefunden	Berechnet für
	$C_{11}H_{18}O_6$
C. 53·26	53·65
H. 7·33	7·33
O. —	39·02
	<hr/>
	100·00

0·9851 Grm. Triacetin wurden durch Kochen mit Barytwasser in einem Silberkolben am Rückflusskühler verseift. Der Kolbeninhalt wurde dann kochend mit Kohlensäure behandelt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne gedampft und wieder mit Wasser aufgenommen; das neuerliche Filtrat lieferte 1·3963 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 0·7184 Grm. Essigsäure.

Gefunden	Berechnet für
	$C_5H_9(C_2H_3O_2)_3$
Essigsäure. . . . 72·93	73·17 ₀

Aus dem Triacetin wurde durch Verseifen mit Barytwasser in schon beschriebener Weise das

Pentenylglycerin dargestellt. Es ist eine sehr dicke, farblose Flüssigkeit, die sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt. Wir fanden den für den herausragenden Quecksilberfaden corrigirten Siedepunkt einmal unter dem Druck von 23—24 Mm. bei 157°3—159°3, ein andermal unter dem Druck von 30 Mm. bei 163°4—165°4. Seiner Bildungsweise nach kommt dem neuen Glycerin die rationelle Formel $CH_3·CH(OH)·C(CH_3)(OH)·CH_2OH$ zu. Seine Zusammensetzung ergibt sich aus folgenden Analysen:

I. 0·2586 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·4715 Grm. CO_2 und 0·2318 H_2O .

II. 0·265 Grm. Substanz gaben 0·4828 Grm. CO_2 und 0·2376 Grm. H_2O .

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_5H_{12}O_3$
C. 49·73	49·69	49·99
H. 9·98	9·98	10·02
O. —	—	39·99
		<hr/>
		100·00

Die Trocknung des Glycerins war im Vacuum über Schwefelsäure vorgenommen worden, doch konnte, offenbar weil das Glycerin selbst verdunstet, völlige Constanz des Gewichtes nicht erreicht werden.

Beim Erhitzen mit saurem schwefelsauren Kali scheint das Pentenylglycerin Tiglinaldehyd zu liefern; wenigstens wiesen der stechende Geruch, die Löslichkeit des abdestillirten Öles in Natriumdisulfit, und der ölige Niederschlag, den das wässerige Destillat mit der Fischer'schen Phenylhydrazinlösung gab, darauf hin.

Oxydation des Tiglinaldehydes.

Die Oxydation des aus Acet- und Propionaldehyd erhaltenen Condensationsproductes wurde durch Einwirkung von freiem Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, und die erhaltenen Producte ungefähr in der Weise getrennt und untersucht, wie wir gelegentlich der Einwirkung von Sauerstoff auf Methyläthylacrolein¹ dargelegt haben; nur erfolgte die Untersuchung der Zeit nach etwas früher und waren wir daher nicht in der Lage, die beim Methyläthylacrolein gesammelten Erfahrungen dafür benutzen zu können. Desshalb und weil die einschlägigen Versuche mit relativ geringeren Mengen Material ausgeführt wurden, ist die Untersuchung etwas minder vollständig geworden als dort. Indem wir für den Gang derselben auf die angeführte Abhandlung verweisen, beschränken wir uns auf Mittheilung der Resultate und der nöthigsten analytischen Belege.

Als Oxydationsproducte haben wir Tiglinsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, ferner mit Wasserdampf nicht flüchtige Säuren nachgewiesen. Wahrscheinlich entsteht auch Methyläthylketon, wie man nach Analogie mit dem in der citirten Untersuchung aufgefundenen Methylpropylketon erwarten darf, doch haben wir keine Versuche zu seiner Abscheidung gemacht. Auch die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren, die sich ganz ähnlich wie die l. c. beschriebenen fixen Säuren² verhielten,

¹ Monatsh. f. Ch. (1883), pag. 52.

² Wir haben seither noch festgestellt, dass die völlig amorphen, gummiartigen Fractionen der durch Oxydation von Methyläthylacrolein erhaltenen fixen Säuren bei der Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 175° im zugeschmolzenen Rohr Capronsäure (Methylpropyl-

haben wir diesmal nicht näher untersucht. Sie schieden gleichfalls bei längerem Stehen Kryställchen ab, die wohl einer Dioxyvaleriansäure (wie dort Dioxycaprinsäure) angehören mögen.

Von dem Auftreten der Tiglinsäure unter den Oxydationsproducten kann man sich leicht überzeugen, wenn man die scharf sauer riechende, gelb gewordene Flüssigkeit, die sich durch die Einwirkung des Sauerstoffgases aus dem Aldehydecondensationsproduct C_5H_8O gebildet hat, durch längere Zeit über festem Ätznatron unter einer Glasglocke stehen lässt. Während der grösste Theil der Fettsäuren nebst etwas Tiglinsäure abdunstet und vom Ätznatron aufgenommen wird, scheiden sich in der verdunstenden, immer dicklicher werdenden Flüssigkeit Krystalle von Tiglinsäure (meist freilich nur wenig) ab. Unterwirft man einen solchen dicklichen Rückstand der Destillation mit Wasserdampf, so bleiben die fixen Säuren zurück, während Tiglinsäure, von einer kleinen Menge fetter Säuren begleitet, in das Destillat übergeht und durch Ausschütteln mit Äther ausgezogen werden kann. Weitere Reinigung kann durch Umkrystallisiren und Auspressen zwischen Filterpapier, noch besser aber durch Destillation erreicht werden. Dass die Zusammensetzung der so erhaltenen krystallinischen Säure der Tiglinsäure entspricht, ergibt sich aus folgender Analyse:

0·4522 Grm. Substanz gaben 0·9904 Grm. CO_2 und 0·3257 Grm. H_2O .

Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_2$
C.....59·73	60·0
H..... 8·00	8·0
O..... —	32·0
	100·0

Der corrigirte Schmelzpunkt wurde bei $63^{\circ}9$, der corrigirte Siedepunkt unter dem auf 0° reducirten Druck 759 Mm. bei $200^{\circ}—200^{\circ}5$ (berücksichtigte Fadencorrection $5^{\circ}3$) gefunden.

essigsäure) liefern. Demnach sind sie höchst wahrscheinlich Oxyderivate dieser Säure, wenn auch verschieden von jener krystallinischen Dioxycaprinsäure, die zugleich mit ihnen entsteht und deren Isolirung uns gelungen ist.

Diese Beobachtungen, sowie das gesammte Verhalten der Säure lassen keinen Zweifel, dass sie mit der bekannten Tiglinsäure identisch ist.

Die flüchtigen fetten Säuren, die neben Tiglinsäure bei der Oxydation des Condensationsproductes C_5H_8O entstanden sind, lassen sich, wenn man in der oben angegebenen Weise das unmittelbar durch Einwirkung von Sauerstoff erhaltene Product der langsamen Verdunstung über Ätznatron überlässt, aus dem Ätznatron durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure frei machen und heraus destilliren. Ihre Trennung wird am besten durch fractionirte Sättigung und jedesmaliges Abdestilliren des noch frei gebliebenen Säuretheiles erreicht.

Ein Bariumsalz, welches bei Anwendung dieses Verfahrens die relativ stärkste Säure hätte enthalten sollen, zeigte einen Bariumgehalt, der sich dem von Ameisensaurem Barium nähert.

0·3748 Grm. des bei 115° getrockneten Bariumsalzes lieferten 0·3721 Grm.

$BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für	
		Bariumformiat	Bariumacetat
Ba.	58·37	60·35	53·72%

Durch Wiederholung des Verfahrens fractionirter Sättigung hätte man aus der Säure des analysirten Salzes leicht reine Ameisensäure gewinnen können. Wir hielten dies jedoch für den Nachweis der Ameisensäure nicht für nöthig, da wir beim Kochen der zunächst sich anschliessenden Säurefraction (die also, neben Ameisensäure, die an Stärke ihr nächst stehende Säure enthalten musste) mit Silbercarbonat eine starke Silberabscheidung beobachteten, woraus unter den gegebenen Umständen ohne Weiteres auf Gegenwart von Ameisensäure geschlossen werden konnte.

Das bei dieser Gelegenheit zugleich erhaltene Silbersalz zeigte ganz das Aussehen von essigsäurem Silber und dafür stimmten auch die an zwei successiv auskrystallisirten Salz-fractionen vorgenommenen Silberbestimmungen.

I. 0·2887 Grm. der im Vacuum getrockneten ersten Fraction hinterliessen beim Glühen 0·1862 Grm. Silber.

II. 0·1506 Grm. der zweiten Fraction gaben 0·0974 Grm. Silber.

	Gefunden		Berechnet für $AgC_2H_3O_2$
	I	II	
Ag.	64·49	64·67	64·67%

Die bei dem angewandten Trennungsverfahren der fractionirten Sättigung weiter erhaltenen Säurefractionen, welche die relativ schwächeren Säuren enthalten sollten, bestanden, wie eine eingehende Untersuchung zeigte, ausschliesslich aus Essigsäure und etwas Tiglinsäure. Zwar gab eine Metallbestimmung, die an einem mit der letzten Fraction (schwächste Säure) bereiteten Salz vorgenommen wurde, Zahlen, die annähernd für propionsaures Salz stimmten; als aber dieselbe Säure in wässriger Lösung mit Äther geschüttelt wurde, gab sie Tiglinsäure an diesen ab, welche in Krystallen daraus gewonnen werden konnte, während lediglich Essigsäure in der wässrigen Lösung zurückblieb.

In einer anderen Operation wurden die bei gewöhnlicher Temperatur aus dem rohen Oxydationsproducte bei fünf Monate langem Stehen abgedunsteten und vom Ätznatron aufgenommenen flüchtigen Säuren durch verdünnte Schwefelsäure frei gemacht (wobei Krystalle von Tiglinsäure, die trotz ihres hohen Siedepunktes in erheblichem Masse mit verdunstet, abgeschieden wurden) und durch successives siebenmaliges Schütteln mit immer neuen Ätherportionen ausgezogen. Mochte unter dieser Umständen vielleicht auch noch etwas Ameisensäure und Essigsäure in der wässrigen Salzlösung zurückbleiben, so durfte man doch mit Sicherheit annehmen, dass eventuell vorhandene höhere Säuren gewiss in den Äther gegangen sein würden. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine saunere Flüssigkeit, die nun der fractionirten Destillation unterworfen wurde.

Dabei zeigte sich, dass zwischen dem Siedepunkt der Essigsäure und dem der Tiglinsäure nur sehr wenig überging, und selbst dies Wenige war nichts weiter als ein Gemenge von Essigsäure und Tiglinsäure, aus dem durch Lösen in Wasser und Schütteln mit Äther letztere Säure ausgezogen werden konnte, so dass fast reine Essigsäure dann zurückblieb.

0·1938 Grm. bei 135° getrocknetes Natriumsalz, das mit dieser, in der wässrigen Lösung hinterbliebenen, Säure bereitet worden war, lieferten 0·1647 Grm. Na_2SO_4 .

Gefunden	Berechnet für
Na . . . 27·53	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 28·050/10

Mit Vorstehendem ist wohl der Beweis erbracht, dass von flüchtigen Säuren ausser Tiglinsäure bei der Oxydation nur noch Ameisensäure und Essigsäure, keineswegs aber höhere Fettsäuren gebildet werden.

Die Ergebnisse, die bei der Oxydation des Productes, das aus der Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd hervorgeht, gewonnen worden sind, stehen im vollkommenen Einklang mit den Resultaten, zu welchen das Studium der Reduction desselben Körpers geführt hat und beweisen, dass er der Aldehyd der Tiglinsäure ist.

Zugleich ist damit festgestellt, dass die Condensation der beiden Aldehyde in der Weise erfolgt, die wir vor einigen Jahren bereits dargelegt und in der Einleitung erwähnt haben.
