

Über Condensation des Normalbutyraldehydes.

Von Dr. G. A. Raupenstrauch.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Dr. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1887.)

In einer Reihe von Abhandlungen¹ haben Lieben und Zeisel die Resultate eingehender Untersuchungen über Condensationsproducte der Aldehyde beschrieben und die für diese Körperklasse gültige Condensationsregel festgestellt. Es schien nun interessant und wünschenswerth, diese Untersuchungen auf den normalen Butyraldehyd auszudehnen und in dieser Absicht wurde die folgende Arbeit begonnen.

Darstellung des Normalbutyraldehydes.

Der Normalbutyraldehyd, welcher zu den hier beschriebenen Versuchen verwendet wurde, wurde nach dem von Lieben und Rossi angegebenen,² seither modificirten Verfahren durch trockene Destillation eines Gemisches von buttersaurem und ameisensaurem Calcium dargestellt. Aus einer kupfernen ter Meer'schen³ Retorte wurden in einzelnen Operationen je 80—100 Gramm des innigen Salzgemisches (auf 232 Theile buttersauren Calciums, d. i. 1 Mol.-Gew., 160 Theile ameisensauren Calciums, d. i. etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) destillirt. Bei allmählig gesteigerter Hitze gingen anfangs leichte farblose Öltropfen gemischt mit etwas Wasser über. Im späteren Verlaufe der Operation destillirte eine braun gefärbte und dickliche Flüssigkeit. Es wurden in dieser Weise aus etwa 2100 Grm. Salzgemisch 467 Grm. Rohbutyraldehyd gewonnen. Zur Reinigung wurde letzterer

¹ Monatshefte für Chemie 1880 p. 818, 1883 p. 10 u. 530, 1886 p. 53.

² Liebig's Annalen 158, p. 147.

³ Berichte d. deutsch. chem. Ges. in Berlin. IX. 844.

der fractionirten Destillation in stetigem Kohlensäurestrom unterworfen. Die Fractionen waren folgende:

— 70°	wenig
70°— 80°	200 Grm.
80 — 95	10 „
95 —110	14 „
110 —125	85 „
125 —175	110 „
über 175	40 „ dicklicher, brauner Rückstand.

Die Fraction 70—80° wurde als Normalbutyraldehyd verwendet.

Darstellung des Condensationsproductes.

Condensation mittelst einer wässerigen Lösung von Natriumacetat. Als wasserentziehendes Agens habe ich zur Condensation des Normalbutyraldehydes nach Lieben und Zeisel eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Natriumacetat in Wasser benützt. Es wurden gleiche Volumina des Aldehyds und der Salzlösung im zugeschmolzenen Rohr etwa 30 Stunden hindurch auf eine Temperatur von 110° erhitzt. Diese Temperatur war nach mehreren Versuchen als die für diese Condensation günstigste erkannt worden. Nach dem Erkalten zeigte die ölige Aldehydschicht eine Abnahme, während die wässerige Salzlösung zugenommen hatte. Der Röhreninhalt war kaum gefärbt. Derselbe wurde in einen Kolben gespült und aus dem Wasserbade destillirt. Hierbei wurden im Destillat ungefähr Zweidrittheile des angewandten Butyraldehyds unverändert zurückgehalten. Gleichwohl wurde die Temperatur, auf welche die Röhren erhitzt wurden, nicht erhöht, noch die Zeit des Erhitzens verlängert, weil sich zeigte, dass dadurch lediglich die höheren Condensationsproducte vermehrt wurden. Es wurde daher der jedesmal zurückgewonnene Aldehyd neuerdings derselben Operation unterzogen.

Das nach dem Abdestilliren des unveränderten Aldehydes im Kolben zurückgebliebene Condensationsproduct wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Hierbei trennte sich dasselbe in zwei Theile, von denen der eine im Wasserdampfstrom überdestillirte,

während der andere Theil als ein dickes, bräunlich gefärbtes Öl im Destillationsrückstand blieb.

Der letztere Theil wurde nicht weiter untersucht.

Das mit den Wasserdämpfen flüchtige ölige Condensationsproduct wurde von dem Wasser abgehoben und aus letzterem durch mehrmalige Destillation noch etwas Öl abgesondert. Das Öl wurde im Kohlensäurestrom der fractionirten Destillation unterworfen. Auf diese Weise wurden durch mehrere Operationen etwa 120 Grm. Normalbutyraldehyd condensirt und bei der Destillation des erhaltenen Productes folgende Fractionen erhalten:

Fraction— 90° jedesmal neuerdings eingeschmolzen.

Fraction	90°—140°	3 Grm.	
„	140 —146	4	„
„	146 —152	6	„
„	152 —158	5	„
„	158 —162	2	„
„	162 —166	2·5	„
„	166 —168	2	„
„	168 —170	14	„
„	170 —173	4	„
„	173 —178	3	„
	Rückstand über 178	10	„

Mit Wasserdampf nicht flüchtig 31 „

Die zwischen 168 — 170° siedende Hauptfraction erwies sich als das Condensationsproduct $C_8H_{14}O$. Die Ausbeute betrug nur 13·3⁰/₀ jener Menge, welche nach der Gleichung $2C_4H_8O = C_8H_{14}O + H_2O$ aus dem Butyraldehyd hätten entstehen sollen. Es war daher wünschenswerth, auch andere wasserentziehende Mittel in Anwendung zu bringen, mittelst welchen sich vielleicht eine bessere Ausbeute an reinem Product erzielen liess. Als solches Mittel erwies sich, wie ich später darlegen will, wässrige Natronlauge.

Die Fraction 168—170° ergab bei der Analyse einen etwas niedrigeren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, als der Formel $C_8H_{14}O$ entspricht. Es war daher zu vermuthen, dass sich der Körper, trotzdem er stets in einer Kohlensäureatmosphäre gehalten wurde, während der öfteren Destillationen doch spurenweise oxydirt habe. Aus diesem Grunde wurde derselbe mit

wenig gefälltem Baryumcarbonat geschüttelt, um die etwa vorhandene Säure zu binden, dann abdestillirt, mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals destillirt. Nach dieser Reinigung ergab die Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2183 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6075 Grm. CO_2 und 0·2130 Grm. H_2O .

II. 0·2054 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5696 Grm. CO_2 und 0·2024 Grm. H_2O .

In 100 Theilen:

	Versuch		Theorie für
	I	II	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$
Kohlenstoff. . . .	75·89	75·63	76·17
Wasserstoff	10·87	10·97	11·14
Sauerstoff.	—	—	12·69
			100·00

Die gefundenen Zahlen stimmen somit genügend für die Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, einen Körper, welcher sich nach den zu beschreibenden Reactionen und der Art der Darstellung als ein ungesättigter Aldehyd kennzeichnete, entstanden im Sinne der oben angegebenen Gleichung.

Der Körper $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, hat einen eigenthümlichen, nicht scharfen Geruch und ist in Wasser nahezu unlöslich. Die Siedepunktbestimmung des reinen Productes ergab bei auf 0° reducirtem Barometerstand von 751·8 Mm. nach der Correctur ($3\cdot45^\circ$) für den herausragenden Theil des Quecksilberfadens einen Siedepunkt von $172\text{--}173^\circ$.

Der Körper $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels und gibt die von E. Fischer angegebene Phenylhydrazinreaction. Wurde der Körper mit Kalilauge gekocht, so trat nur gelinder Harzgeruch auf; wurde nach dem Kochen etwas Salzsäure zugesetzt, so entwickelte sich ein Geruch nach Fettsäuren.

In einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfit (spec. Gewicht 1·39) ist der Körper $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ nicht löslich. Auch bei längerer Einwirkung des Reagens war die Abscheidung einer krystallinischen Bisulfitverbindung des Condensationsproductes nicht zu bemerken.

Verhalten des Körpers $C_8H_{14}O$ zu Brom: Wurde zum Condensationsproducte des Butyraldehydes tropfenweise Brom zugesetzt, so verschwanden die ersten Tropfen unter Zischen und Erwärmen, ohne eine Färbung zu hinterlassen; bei weiterem Zusatze von Brom entstand eine Braunfärbung unter gleichzeitiger Bromwasserstoffentwicklung. Wurde die Substanz in Eis gekühlt, so liess sich die Bromaddition quantitativ ziemlich scharf ausführen.

I. 0.3530 Grm. Substanz wogen nach der Aufnahme von Brom bis zu schwacher Färbung 0.8070 Grm., während sich für $C_8H_{14}O + Br_2$ 0.8009 Grm. berechnen.

II. 0.4532 Grm. Substanz wogen nach der Aufnahme von Brom 1.0298 Grm., während sich 1.0274 Grm. berechnen.

Durch diese Addition von 2Br auf ein Molekül $C_8H_{14}O$ ist der Körper als eine ungesättigte Verbindung gekennzeichnet. Wurde das Bromadditionsproduct mit Natriumdisulfitlösung geschüttelt, so trat unter Braun- bis Schwarzfärbung bald Zersetzung ein.

Condensation des Butyraldehydes mittelst einer wässerigen Lösung von Natronlauge. Da die Ausbeute an Condensationsproduct mittelst Natriumacetatlösung gering war, so wandte ich, wie schon J. G. Schmidt gethan hat¹, wässrige Natronlauge als wasserentziehendes Agens an. Das Verfahren, welches ich nach mehreren Versuchen als das beste beibehielt, war folgendes: 35 Grm. Normalbutyraldehyd wurden mit etwa 600 Grm. Wasser in einer Stöpselflasche zusammengebracht. Hierauf wurden 35 Grm. einer zehnprocentigen Natronlauge dazugegossen und umgeschüttelt. Es trat eine milchige Trübung ein. Das Gemisch wurde hierauf im Wasserbade zwei Stunden auf etwa 40° erwärmt und während dieser Zeit öfters umgeschüttelt. Die milchige Trübung verschwand und es bildeten sich zwei klare Schichten. Der Flascheninhalt wurde nun noch einen Tag unter zeitweiligen Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sodann wurde verdünnte Schwefelsäure zugesetzt bis eben eine neutrale oder spurenweise saure Reaction eintrat. Dann wurde die Mischung in einen Kolben gespült und in einer Kohlensäureatmosphäre mit

¹ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 13, p. 2342.

Wasserdampf destillirt. Hierbei ging sämmtliches Öl mit den Wasserdämpfen über. Die obenauf schwimmende Ölschichte im Destillat wurde von der wässerigen abgehoben und aus letzterer durch mehrmalige Destillation noch etwas Öl abgesondert. Das ölige Product wurde mit Chlorcalcium getrocknet und im Kohlensäurestrom der fractionirten Destillation unterworfen. Die erhaltenen Fractionen waren folgende:

Fraction	— 90°	3 Grm.
	90°—163°	3 „
	163 —167	2 „
	167 —169	1 „
	169 —171	13 „
	171 —180	2 „
Rückstand über	180	5 „

Die Hauptmenge des erhaltenen Productes war somit in der Fraction 169 — 171° enthalten. Diese Fraction wurde mit wenig wässerigem Calciumcarbonat geschüttelt, das Öl sodann von der wässerigen Schichte abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die Hauptmenge destillirte unter einem auf 0° reducirten Barometerdruck von 741·4 Mm. bei 169—170° über, woraus sich der Siedepunkt mit der Correctur (3·43°) für den herausragenden Quecksilberfaden auf 172·4 — 173·4° berechnet. Das auf diese Weise erhaltene Product zeigte denselben eigenthümlichen Geruch wie das durch Condensation mittelst Natriumacetatlösung erhaltene. Es reducirte ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberpiegels, gab die Phenylhydrazinreaction. Mit Natriumdisulfitlösung geschüttelt gab es ebenfalls keine krystallinische Verbindung.

Die quantitative Bromaddition ergab folgendes Resultat:

I. 0·6240 Grm. Substanz wogen nach der Aufnahme von Brom bis zu schwacher Färbung 1·4105 Grm., während sich für $C_8H_{14}O + Br_2$ 1·4157 Grm. berechnen.

II. 0·5630 Grm. Substanz wogen nach der Aufnahme von Brom 1·2701 Grm., während sich 1·2774 Grm. berechnen.

Das vorliegende Product war somit als identisch erwiesen mit dem durch Natriumacetatlösung erhaltenen Condensationsproduct.

Auf die angeführte Weise wurden aus etwa 35 Grm. Normalbutyraldehyd 13 Grm. reines Condensationsproduct erhalten, d. i. 42·4% der theoretisch berechneten Menge. Die Condensation mittelst Natronlauge dürfte sich daher wegen der einfachen Ausführbarkeit und guten Ausbeute bei dem Butyraldehyd empfehlen.

Reduction der Verbindung $C_8H_{14}O$.

Es war zu erwarten, dass sich bei der Behandlung des ungesättigten Körpers $C_8H_{14}O$ mit nascirendem Wasserstoff in analoger Weise, wie bei den von Lieben und Zeisel dargestellten Condensationsproducten neben dem entsprechend gesättigten Aldehyd $C_8H_{16}O$ noch der ungesättigte Alkohol $C_8H_{16}O$ und der gesättigte Alkohol $C_8H_{18}O$ bilden, die Substanz sich demnach als ein Aldehyd erweisen würde.

Die Reduction wurde mittelst Eisenfeile und 60%iger Essigsäure in ähnlicher Weise ausgeführt, wie die genannten Forscher in ihren Abhandlungen angegeben haben. Doch gelang es nicht, die erwartete Menge des Reductionsproductes zu erhalten, da in der wässerigen Lösung des Ferroacetats ein Theil in Form einer schmierigen Masse zurückblieb, die mit den Wasserdämpfen nicht überdestillirte. Das Reductionsproduct wurde durch Erwärmen getrocknet und einigemal fractionirt destillirt. Die Fractionen waren folgende: I. Fraction -167° , II. Fraction $167 - 179^\circ$, III. Fraction $179 - 195^\circ$; der Rückstand über 195° war dicklich und braun gefärbt.

Der Voraussetzung nach enthielt die I. Fraction hauptsächlich den gebildeten gesättigten Aldehyd $C_8H_{16}O$, die II. Fraction den der Reduction entgangenen Theil des ungesättigten Aldehydes, während in der III. Fraction und in dem Rückstande die Alkohole, und zwar der entsprechende ungesättigte, sowie der gesättigte, beziehungsweise deren Acetate, enthalten sein konnten.

Zur weiteren Trennung wurden die Fractionen I und II mit einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfit geschüttelt. Der gesättigte Aldehyd bildet damit eine krystallinische Verbindung, welche der ungesättigte Aldehyd nicht bildet. Hierbei zeigte die II. Fraction die selten zu beobachtende Erscheinung, dass sich drei Schichten bildeten. Nach öfterem Schütteln verschwand jedoch die mittlere, welche sich mit der wässerigen Disulfit-
schichte

vereinigte. Der ungesättigte Aldehyd wurde von dem entstandenen Krystallbrei als Öl mit der Pipette abgehoben und der Krystallbrei mit Äther nachgewaschen. Das Öl wurde mit Wasser gewaschen und neuerdings der Reduction unterworfen.

Gesättigter Aldehyd $C_8H_{16}O$. Der Krystallbrei wurde in Wasser gelöst, die Verbindung durch Neutralisiren mit Soda-lösung zersetzt und mit Wasserdampf destillirt. Es schwamm im Destillat ein Öl von angenehm obstartigem Geruche auf dem Wasser. Dasselbe, ein bis jetzt wohl unbekannter Aldehyd $C_8H_{16}O$, wurde von dem Wasser mit der Pipette abgehoben, das Wasser einigemale destillirt und so daraus noch etwas Öl gewonnen. Letzteres wurde mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Das Thermometer zeigte bei Beginn der Destillation 158° , stieg dann rasch auf 160° und zeigte bei der Hauptmenge $160 - 162^\circ$ (nicht corrigirt). Das Öl gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel, addirte Brom nicht und war somit ein gesättigter Aldehyd. Da sehr wenig von demselben vorhanden war, so wurde eine Analyse nicht angestrebt, sondern dasselbe zur Darstellung der entsprechenden Säure der Oxydation unterworfen.

Die Oxydation wurde mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Das entstandene Oxydationsproduct wurde mit Wasserdampf überdestillirt. Im Destillat schwamm ein sauer reagirendes Öl auf dem Wasser. Zur Neutralisirung wurde Baryumcarbonat im Überschuss zugesetzt und gekocht. Doch blieb ein Theil des Öles, vielleicht der Oxydation entgangener Aldehyd, zurück. Dasselbe wurde durch Destillation von dem Salze getrennt und nochmals der Oxydation unterworfen. Doch auch nach der zweiten Oxydation blieb nach dem Neutralisiren und Destilliren im Destillat ein neutrales Öl zurück. Dasselbe reducirte ammoniakalische Silberlösung nicht und wirkte auf Chromsäuremischung in der Kälte nicht ein. Mit dem Fischer'schen Phenylhydrazinreagens gab es eine emulsionsartige Trübung. Nach diesem Verhalten war das Öl ein Keton, dessen Entstehen bei der Oxydation ja auch zu erwarten war.

Die Lösung des bei der Neutralisation entstandenen Baryumsalzes wurde von dem überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Hiebei schied sich nach einiger Zeit eine Haut ab, die bei dem Erkalten wieder verschwand. Das Salz

war also in der Hitze weniger löslich als in der Kälte. Es war nicht krystallisierbar und schien zur Analyse wenig geeignet. Aus diesem Grunde wurde aus der Lösung desselben das Silbersalz dargestellt. Um etwa vorhandene niedere Fettsäuren gleichzeitig zu trennen, wurde die Fällung durch Zusatz von Silbernitrat in zwei Fractionen bewirkt. Bei Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Baryumsalzes schieden sich sofort langgezogene Flocken ab, die den Eindruck machten, wie wenn Baumwolle in Wasser schwebt. Bei dem Umschwenken ballten sich dieselben zusammen und bildeten eine ziemlich zähe Masse. Das so entstandene Silbersalz ist in Wasser sehr schwer löslich, in der Wärme etwas mehr als in der Kälte; ebenso in Alkohol. Es wurde mit Wasser von dem gebildeten Baryumnitrat ausgewaschen, bis das Filtrat keine Baryumreaction gab, dann zwischen Filtrirpapier zweimal abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Mit der ersten Fraction wurde eine Silberbestimmung durch Glühen im Tiegel ausgeführt, während mit der zweiten Fraction die Elementaranalyse und gleichzeitig durch Wägen des Schiffchens eine Silberbestimmung gemacht wurde.

I. 0·3736 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen im Tiegel 0·1630 Grm. Silber.

II. 0·3340 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4600 Grm. CO_2 und 0·1680 Grm. H_2O und hinterliessen im Schiffchen 0·1457 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Versuch		Theorie für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Ag}$
	I.	II.	
Kohlenstoff. . . .	—	37·56	38·25
Wasserstoff	—	5·60	5·99
Sauerstoff.	—	—	12·75
Silber.	43·63	43·62	43·01
			<hr/> 100·00

Die durch den Versuch gefundenen Zahlen zeigen in beiden Fractionen einen etwas zu hohen Silbergehalt, was auf Verunreinigung mit dem Salze einer niederen Säure zurückzuführen sein dürfte. Doch ist es wohl kaum zu bezweifeln, dass das Salz der Säure $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ vorgelegen ist. Die Oxydation des Aldehydes

$C_8H_{16}O$ ergab also ein Keton, nach Analogie der von Lieben und Zeisel erhaltenen Ketone, wohl ein Äthylbutylketon, und neben niederen Fettsäuren die Säure $C_8H_{16}O_2$. Ein genaues Studium dieser Säure zur Erkennung ihrer Constitution, aus welcher dann ein Rückschluss auf die Constitution des Aldehydes $C_8H_{14}O$ gezogen werden könnte, war wegen Mangels an Material und weil ich in Folge von Veränderung meiner Stellung die Arbeit in dem hiesigen Laboratorium nicht fortsetzen konnte, nicht möglich.

Die III. Fraction des bei der Reduction des Aldehydes $C_8H_{14}O$ entstandenen Productes, in welcher die beiden entsprechenden Alkohole zu erwarten waren und welche durch Schütteln mit Natriumdisulfidlösung keine Abnahme zeigte, wurde zunächst mit wässriger Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, um die etwa vorhandenen Acetate zu verseifen und dann mit Wasserdampf überdestillirt. Das Öl im Destillat wurde von dem Wasser abgehoben, durch Destillation des letzteren noch etwas Öl gewonnen, mit frisch geglühtem Kalk getrocknet und destillirt. Hierbei zeigte das Thermometer bei Beginn 178° und stieg bis 215° . Das Öl wurde zur Darstellung der Ester mit der dreifachen theoretisch nöthigen Menge Essigsäureanhydrid im Rohr eingeschmolzen und etwa acht Stunden auf 150° erhitzt. Das Product wurde in ein Kölbchen gespült und Wasser nachgegossen. Das aufschwimmende Öl wurde abgehoben, mit Wasser, dann Calciumcarbonat und wieder mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Das Thermometer stieg von 180° bis etwa 220° . Das Product addirte Brom, woraus zu schliessen ist, dass in demselben auch der Ester des ungesättigten Alkohols enthalten war.

Eine Essigsäurebestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Substanz in einem Silberkolben mit Barytwasser am Rückflusskühler gekocht und dadurch verseift wurde. Hierauf wurde Kohlensäure in der Wärme durchgeleitet, filtrirt, das Filtrat zur Trockene gedampft, wieder mit Wasser aufgenommen, filtrirt und in dem Filtrat die Baryumbestimmung gemacht. 0.5631 Grm. Substanz lieferten in dieser Weise 0.3851 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0.1982 Grm. Essigsäure.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2 \cdot C_8H_{15}$	Berechnet für $C_2H_3O_2 \cdot C_8H_{17}$
Essigsäure. 35·20	35·29	34·88

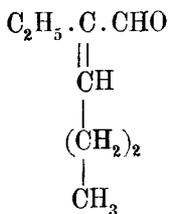
Aus diesen Zahlen und dem Umstand, dass das Öl Brom addirte, lässt sich annehmen, dass das Gemisch der Ester des gesättigten und des ungesättigten Alkohols vorlag. Die Reduction des durch Condensation von Normalbutyraldehyd erhaltenen Aldehydes $C_8H_{14}O$ ergab also neben dem gesättigten Aldehyd noch den entsprechenden ungesättigten und den gesättigten Alkohol.

Die vorstehende Untersuchung hat somit, wenngleich dieselbe in mancher Beziehung lückenhaft bleiben musste, gezeigt, dass durch Condensation von 2 Molekülen Normalbutyraldehyd ein ungesättigter Aldehyd $C_8H_{14}O$ entsteht; dass dieser ähnlich wie Crotonaldehyd, Tiglinaldehyd und Methyläthylacrolein durch Addition von Wasserstoff in den Aldehyd einer Heptylcarbonsäure $C_8H_{16}O$, einen ungesättigten Alkohol $C_7H_{13} \cdot CH_2OH$ und wahrscheinlich auch in den entsprechenden gesättigten Octylalkohol umgewandelt wird.

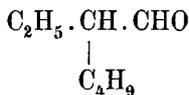
Der dem normalen primären Octylalkohole entsprechende Aldehyd ist nicht bekannt. Aus den Siedepunkten seiner niedrigeren Homologen lässt sich indess berechnen, dass er etwa bei $180^\circ C.$ sieden müsste. Der von mir beobachtete Siedepunkt des aus dem Condensationsproducte des Normalbutyraldehydes erhaltenen gesättigten Aldehydes liegt fast 20° tiefer.

Daraus ist zu schliessen, dass er kein Derivat des normalen Octans sein kann, dass ferner auch seine Muttersubstanz, das Condensationsproduct, keine normale Kohlenstoffkette enthalten kann.

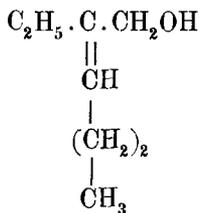
Wiewohl experimentell von mir nicht vollständig bewiesen, dürften analog der Constitution der Condensationsproducte anderer Aldehyde sowie ihrer Derivate für die von mir dargestellten Verbindungen folgende Formeln anzunehmen sein:



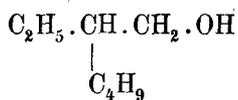
Condensationsproduct des
n-Butyraldehyds, α -Äthyl-
 β -propylacrolein.



Der daraus entstandene
gesättigte Aldehyd Äthyl-
n-butylacetaldehyd.



α -Äthyl- β -propylallylalkohol.



Äthyl-*n*-butyläthol.