

# Über die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Isovaleraldehyd

von

**Leopold Kohn.**

Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben  
in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1896.)

## Versuche zur Darstellung eines »Diisobutylglykols«.

Vor etwa zehn Jahren hat Fossek<sup>1</sup> durch die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Isobutyraldehyd ein Product erhalten, das er als Diisopropyläthylenglykol ansprach, seither mit Swoboda<sup>2</sup> diese Reaction auf Gemenge von Isobutyraldehyd mit anderen Aldehyden ausgedehnt, wodurch er zu »gemischten Glycolen« gelangte. Um zu prüfen, ob diese Synthese einer Verallgemeinerung fähig sei, unternahm ich es, einer Anregung des Herrn Hofrathes Lieben folgend, das nächste Homologe des Isobutyraldehyds, das Valeral, in diesem Sinne zu untersuchen, um so vielleicht zu dem »Diisobutylglykol« zu gelangen, das Swoboda und Fossek aus einem Gemenge von zwei Molecülen Valeral und ein Molecül Isobutyraldehyd nicht erhalten konnten.

Den Isovaleraldehyd bereitete ich nach mannigfachen ungünstig verlaufenden Versuchen mit den älteren Angaben von Kolbe und Guthrie<sup>3</sup> und Parkinson<sup>4</sup>, den Methoden folgend, die Lieben und Zeisel, sowie Fossek für die Darstellung der Aldehyde ausgearbeitet haben, dabei auf einen freundlichen

---

<sup>1</sup> Monatsheft für Chemie, IV, 660, ff.

<sup>2</sup> Ebenda, XI, 383, ff.

<sup>3</sup> Annalen 109, 296.

<sup>4</sup> Annalen 90, 114.

Rath Prof. Zeisel's Natriumbichromat statt des Kalisalzes in Anwendung bringend,<sup>1</sup> auf folgende Weise:

Je 200 g Isoamylalkohol (Siedepunkt 130—132°, sehr schwache optische Activität) werden zum beginnenden Sieden erhitzt, dann in den mit absteigendem Kühler verbundenen Kolben ein kaltes Oxydationsgemisch, das für die Hälfte Alkohol berechnet ist, und zwar 114 g Natriumbichromat, 148 g Schwefelsäure und etwa 350 g Wasser ziemlich rasch zutropfen gelassen. Nach dem Eintragen (circa  $\frac{1}{2}$  Stunde) wird noch eine weitere Viertelstunde erhitzt. Es ist hiebei fortwährend mit Wasser ein Öl abdestillirt, das aus Aldehyd und unverändertem Alkohol besteht. Nach der Trennung vom Wasser werden die Destillate mehrerer Operationen einer wiederholten fractionirten Destillation mit dem Glinisky'schen Dephlegmator unterzogen, wodurch sich ein bei 90—94° siedender Antheil (reiner Valeraldehyd) von einem bei 130—132° siedenden (Isoamylalkohol) trennen lässt. Eine Abscheidung oder Reinigung mittelst Bisulfits hat sich als äusserst unpraktisch erwiesen.

Um Valeral zu Diisobutylglykol zu condensiren, verfuhr ich zunächst ganz nach der von Fossek gegebenen Vorschrift, indem ich in eine 13·5 % alkoholische Kalilösung Valeral einfließen liess, wobei ich das Verhältniss drei Molecüle Isovaleraldehyd auf ein Molecül Ätzkali in Anwendung brachte. Das Reactionsproduct, welches sich hiebei unter Erwärmung und Gelbfärbung des Gemisches gebildet hatte, wurde zwölf Stunden stehen gelassen, dann das überschüssige Kali mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt und nach Zusatz von Wasser das Reactionsproduct mittelst Äther von der wässrigen Lösung getrennt. Nach Entfernen des Äthers wurde das Product, ein gelb gefärbtes, stark riechendes, bewegliches Öl, im Vacuum von anhaftendem Äther, Alkohol und Wasser befreit und schliesslich einer Fractionirung unterzogen.

Zunächst war aus dem Verbleiben eines Überschusses an Kali zu ersehen, dass die Reaction nicht ganz nach dem von

---

<sup>1</sup> Gleichfalls Natriumbichromat geben in einer kürzlich veröffentlichten Darstellungsmethode Bouveault und Rousset an. *Bull. soc. ch.* [3], 11, 300; *Berichte* 1894, R. 470.

Fossek angegebenen Schema verlaufen sei, das eine vollständige Neutralisation des angewandten Kalis durch die entstehenden Säuren erheischt, wie er dies auch stets bei seinen Condensationsprocessen bestätigt fand. Es hat sich zwar auch in diesem Falle ein Theil des Aldehyds zur Säure oxydirt, die sich aus der vom Reactionsproducte befreiten, wässerigen Lösung leicht durch Übersättigung mit Schwefelsäure und Abdestilliren mit Wasserdämpfen isoliren liess und sich durch Überführung in Baryumsalz als Isovaleriansäure erwies:

- I. 0·2565 g des im Vacuum in dünnen Blättchen krystallisirt erhaltenen Salzes verloren im Toluolbad 0·0065 g Wasser.  
 II. 0·2500 g des trockenen Salzes gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·1711 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ba + 1/2 H <sub>2</sub> O
Krystallwasser . .	2·53	2·58%
Ba . . . . .	40·22	40·41%

Jedoch stellt, wie mich ein quantitativer, bei Abschluss von Luft durchgeführter Condensationsversuch lehrte, die Bildung der Säure einen nebensächlichen Vorgang dar, es gehen kaum 7% des angewandten Aldehydes in Säure über.

Was nun das ölige Reactionsproduct selbst anlangt, so ergab es bei der Destillation im Vacuum keine Fraction, in der man das Glykol hätte vermuthen können, das nach Analogie mit den vielen anderen von Fossek dargestellten Glykolen einen Siedepunkt von 160° im Vacuum zeigen, bei der Abkühlung erstarren und mit Wasserdämpfen sich als nicht flüchtig hätte erweisen müssen. Vielmehr erhielt ich zwei in ihren Eigenschaften von dem Glykol durchaus verschiedene Hauptproducte, deren nähere Beschreibung ich unten geben werde.

Da mich verschiedene, in analoger Weise unternommene Versuche zu den ganz gleichen Resultaten führten, beschloss ich nun, die Versuchsbedingungen zu ändern, indem ich bald das alkoholische Kali in den Valeral einfliessen liess, bald nach Fossek's Methode verfuhr, manchmal die in Reaction zu

setzenden Substanzen sehr langsam zutropfen liess, bald in sehr grossen Portionen schnell eintrug. Auch die Versuchstemperatur wurde in den weiten Grenzen eines Arbeitens unter Eiskühlung und eines langen Kochens des Reaktionsgemisches am Rückflusskühler variirt, ebenso auch vielfach die Concentration der alkoholischen Kalilösung. Endlich wurde auch die absolute Menge des in Reaction zu setzenden Kalis, da ja, wie oben erwähnt, der weitaus grösste Theil unverändert bleibt, bei einigen Versuchen bedeutend reducirt.

Bei allen diesen Operationen erhielt ich stets neben wenig Isovaleriansäure die oben erwähnten zwei Hauptproducte der Condensation in wechselnder relativer Menge, daneben einmal mehr, einmal weniger eines harzigen, hochsiedenden Rückstandes, nie aber ein »Diisobutyglykol«, so dass ich mich wohl zu der Behauptung berechtigt erachte, dass der Isovaleraldehyd, analog dem Isobutyraldehyd, mit alkoholischem Kali behandelt, kein Glykol liefert.

---

Wenn nun die Reaction des alkoholischen Kalis in dem vorliegenden Falle nicht zu einem Reductionsproducte des Valeraldehyds geführt hatte, so durfte man Condensations- oder Polymerisationsproducte anzutreffen erwarten. Über solche liegen bereits ziemlich viele Angaben vor:

Fittig hatte 1861<sup>1</sup> Kalk auf Valeral wirken lassen und hiebei neben einer Spaltung desselben in Amylalkohol und Valeriansäure die Bildung dreier Körper beobachtet, denen er die Formeln  $C_6H_{12}O$ ,  $C_7H_{14}O$  und  $C_8H_{14}O$  zuertheilte. Beilstein und Rieth<sup>2</sup> hatten 1863 durch die Einwirkung von Zinkäthyl auf Valeral ein Product erhalten, das sie nach Eigenschaften und Analyse für identisch mit dem  $C_8H_{14}O$  Fittig's ansahen, für das sie aber die Formel  $C_{10}H_{18}O$  für wahrscheinlicher erklärten. 1864 begann Borodine seine Untersuchungen über das Valeral, die ihn zuerst<sup>3</sup> (bei der Einwirkung des metallischen Natriums auf denselben) zu einem hochsiedenden Conden-

---

<sup>1</sup> Annalen 117, 68.

<sup>2</sup> Ebenda 126, 242.

<sup>3</sup> J. pr. Ch. 93, 413.

sationsproducte  $(C_{10}H_{18}O)_n$  und zu dem Alkohol  $C_{10}H_{22}O$  führten, den er später<sup>1</sup> als Isocaprinalkohol erkannte und der ihm oxydirt einen Aldehyd  $C_{10}H_{20}O$  und eine Säure  $C_{10}H_{20}O_2$  lieferte. Gleichzeitig<sup>2</sup> hatte er durch Erhitzen des Valerals auf  $240^\circ$  ein bei  $185^\circ$  siedendes Condensationsproduct erhalten, dem er die Formel  $C_{10}H_{18}O$  beilegte. Als ein Jahr später Riban<sup>3</sup> durch Einwirkung von Zink oder Natrium auf Valeral einen äusserst leicht oxydablen Körper  $C_{10}H_{18}O$  erhielt und Kekulé<sup>4</sup> Mittheilung machte, dass ihm die Condensation des Valeraldehyds zu dem Aldehyd einer Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  geführt habe, wiederholte Borodine<sup>5</sup> seine Versuche und konnte dann die früheren Resultate insoferne ergänzen, als er neben den complicirteren Condensationsproducten auch den Aldehyd  $C_{10}H_{18}O$  erhielt, der ihm oxydirt die früher als Isocaprinsäure beschriebene Verbindung lieferte. Ferner war er<sup>6</sup> sowie auch Bruylants<sup>7</sup> zu Polymeren des Valerals — theils ölig, theils krystallisirt — gelangt, die sich bei der Destillation zersetzen. Eine eingehendere Untersuchung des Valerals nahmen Gäss und Hell<sup>8</sup> vor, die Pottasche wie auch Kalk in der Hitze auf ihn wirken liessen und zu den Condensationsproducten  $C_{10}H_{18}O$ ,  $C_{15}H_{28}O_2$ ,  $C_{20}H_{38}O_3$ ,  $C_{30}H_{58}O_9$ ,  $C_{30}H_{52}O$  gelangten, deren ersteres, bei  $187$  bis  $191^\circ$  siedend, oxydirt<sup>9</sup> die ungesättigte Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  (Siedepunkt  $240^\circ$ ) gab. Durch Bromaddition an diese Säure stellten ein Jahr später Hell und Schoop<sup>10</sup> die Dibromcaprinsäure dar.

Seitdem hat bis vor Kurzem der Valeraldehyd nicht mehr als Ausgangsmaterial für Condensationen gedient. Erst jüngst machte Friedel<sup>11</sup> die vorläufige Mittheilung, dass er durch die

<sup>1</sup> Zeitschr. für Chemie, 1870, 415.

<sup>2</sup> Berichte 2, 552.

<sup>3</sup> Zeitschr. für Chemie 1870, 251, Comptes rendus, 75, 96.

<sup>4</sup> Ber. 3, 135.

<sup>5</sup> Ber. 5, 481.

<sup>6</sup> Ber. 6, 983.

<sup>7</sup> Ber. 8, 414.

<sup>8</sup> Ber. 8, 369.

<sup>9</sup> Ber. 10, 455. Inauguraldissertation Freiburg i. B. 1876.

<sup>10</sup> Ber. 12, 193.

<sup>11</sup> Bull. soc. ch. [3], 11, 419 (1894).

Einwirkung von Alkalien auf Valeral den schon oft erhaltenen Körper  $C_{10}H_{18}O$  dargestellt habe, der ein ungesättigter Keton sei. Schon im späteren Verlaufe meiner Untersuchungen erschien<sup>1</sup> eine Arbeit der Herren Barbier und Bouveault über eine Condensation, ausgeführt mit Isopropylisobutylakrolein  $C_{10}H_{18}O$ . Diesen Körper hatten sie durch die Einwirkung von Natronlauge auf Valeral dargestellt, und sie betonen ausdrücklich, dass er ihnen von dem von anderen Forschern erhaltenen Condensationsproducte  $C_{10}H_{18}O$  verschieden zu sein scheint. In einer hierauf bezüglichen Notiz glaubt Friedel<sup>2</sup> hingegen an die Identität dieses Körpers sowohl mit dem von ihm als auch mit dem von Borodine und Riban dargestellten, hält aber seinerseits an der Ketonnatur der Verbindung fest.

Die strittige Natur dieses Productes aufzuklären wurde meine Aufgabe, nachdem mich die auf Gewinnung des »Diisobutylglykols« abzielenden Versuche auch, wie es sich bald zeigte, zu dem Körper  $C_{10}H_{18}O$  geführt hatten.

Durch Destillation des erhaltenen öligen Reactionsproductes im luftverdünnten Raume konnte ich nämlich zwei Fractionen erhalten, eine unter  $100^{\circ}$  siedend und eine zwischen  $140$ — $150^{\circ}$  übergehende, die sich auch durch ihr äusseres Verhalten weit unterschieden. Der niedrig siedende zeigte schwach gelbliche Färbung, die beim Stehen in geschlossenen Gefässen ganz verschwand, war leicht beweglich und besass einen sehr starken, lang anhaftenden, widerlichen Geruch. Die zweite war fast farblos und von schwachem, nicht unangenehmem Geruch.

In dem ersten Körper, der bei öfterer Destillation einen Siedepunkt von  $86^{\circ}$  unter  $20\text{ mm}$  zeigte, und dessen äussere Eigenschaften recht gut mit dem von Gäss näher beschriebenen »Diisovaleraldehyd« übereinstimmten, war das Condensationsproduct  $C_{10}H_{18}O$  zu vermuthen, dessen Bildung aus Valeral im Sinne der Gleichung  $2C_5H_{10}O - H_2O = C_{10}H_{18}O$  sich leicht erklärt, wenn das alkoholische Kali hier einen jener Condensationsprocesse einleitet, deren eingehendere Untersuchung wir Lieben und seinen Schülern verdanken und die zur Bildung von Homologen des Akroleins führen.

<sup>1</sup> Comptes rendus, B. 70, Nr. 25.

<sup>2</sup> Ebenda.

Diesen Körper, dessen Studium mich weiterhin beschäftigte, suchte ich mir zunächst in grösserer Menge zu verschaffen, wobei ich nach den Erfahrungen, die ich aus den Versuchen zur Darstellung des »Diisobutylglykols« erworben, weniger als die Hälfte der ursprünglich berechneten Kalimenge in Anwendung brachte und zur Erzielung der bestmöglichen Ausbeute folgendermassen zu Werke ging.

In 100 g frisch destillirtem Valeraldehyd wird die gleiche Gewichtsmenge einer zehnprocentigen alkoholischen Kalilösung eintropfen gelassen. Hierbei findet anfangs eine ziemlich lebhaftere Reaction statt, und es ist besonders zur Vermeidung der Bildung hochsiedender Condensationsproducte harziger Consistenz vortheilhaft für Kühlung Sorge zu tragen, so zwar, dass sich das im Kolben befindliche Reaktionsgemisch nie bis auf 30° erwärmt. Von allzu starker Kühlung muss indess abgesehen werden, weil bei einer Herabdrückung der Temperatur bis nahe an 0° eine Reaction überhaupt nicht statt hat. Verfährt man nach der angegebenen Weise, so verschwindet nach dem Eintragen der Kalilösung der Aldehydgeruch vollständig und macht einem stark ätherischen Geruche Platz. Die Flüssigkeit färbt sich nicht stark gelb. Man lässt etwa zwei Stunden stehen, neutralisirt dann das überschüssige Kali durch Schwefelsäure, um bei der nachfolgenden Vertreibung des Alkohols am Wasserbade nicht Kali bei höherer Temperatur auf den Aldehyd wirken zu lassen, setzt, wenn der Haupttheil des Alkohols abdestillirt ist, Wasser bis zur Lösung des ausgeschiedenen Kaliumsulfats zu und äthert das sich oberflächlich abscheidende Öl aus. Nach Verjagen des Äthers wird das Product im Vacuum destillirt, und es ergeben sich hierbei folgende Fractionen bei einem Drucke von 18 mm:

I. Bei 84°,

II. bei 140—146°.

Man erhält keinen Vorlauf, keine nennenswerthe Mittelfraction, endlich nur wenig höher siedendes. Der Reaktionsverlauf ist so ein ganz glatter, ich habe nie eine Spur unveränderten Valerals zurückerhalten, und es stellt sich meine Ausbeute an dem niedriger siedenden Körper auf das Dreifache der von Gäss angegebenen.

Um diesen zunächst zu identificiren setzte ich ihn einer Destillation unter gewöhnlichem Druck aus.

Nach mehrmaliger Fractionirung erhielt ich ein anscheinend ganz reines Product, das bei 746 *mm* constant bei 187—191° übergang, also genau den von Gäss beobachteten Siedepunkt zeigte. Die Elementaranalyse bestätigte aber nicht die gehegte Vermuthung.

I. 0·3848 *g* Substanz gaben 0·3763 *g* H<sub>2</sub>O und 1·0025 *g* CO<sub>2</sub>.

II. 0·2168 *g* Substanz gaben 0·2100 *g* H<sub>2</sub>O und 0·5647 *g* CO<sub>2</sub>.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
H . . . . .	10·86	10·76	11·68	10·58
C . . . . .	71·05	71·04	77·92	70·58

Da die erhaltenen Zahlen eher auf eine Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> stimmten, lag es nahe, an eine Oxydation des Aldehydes C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O zu denken. In der That reagirte das Öl sauer. Ich versuchte nun bei der Reinigung des Körpers für die Analyse die Möglichkeit einer Oxydation auszuschliessen, indem ich ihn im Vacuum unter Durchstreichenlassen von Kohlensäure mehrere Male fractionirte. Die Mittelfraction (84°) wurde für die Analyse verwendet:

I. 0·3343 *g* Substanz gaben 0·3410 *g* H<sub>2</sub>O und 0·9291 *g* CO<sub>2</sub>.

II. 0·2885 *g* Substanz gaben 0·2926 *g* H<sub>2</sub>O und 0·7986 *g* CO<sub>2</sub>.

	Gefunden	
	I.	II.
H . . . . .	11·33	11·27
C . . . . .	75·79	75·49

Auch diese Zahlen standen noch weit von den von der Formel C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O verlangten ab. Es wurde nun die Substanz scharf mit Chlorcalcium getrocknet und die Verbrennung, wie alle folgenden, mit Bleichromat ausgeführt:

I. 0·1350 *g* Substanz gaben 0·1310 *g* H<sub>2</sub>O und 0·3654 *g* CO<sub>2</sub>.

II. 0·3027 *g* Substanz gaben 0·2878 *g* H<sub>2</sub>O und 0·5189 *g* CO<sub>2</sub>.

III. 0·3620 *g* Substanz gaben 0·3490 *g* H<sub>2</sub>O und 0·9781 *g* CO<sub>2</sub>.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
H.....	10·74	10·58	10·71
C.....	73·81	73·78	73·69

Wollte man nicht aus diesen Zahlen unwahrscheinliche Formeln berechnen, die, wie das Folgende lehren wird, in der That keine Berechtigung haben, so war wieder nur an eine ausserordentlich leichte Oxydationsfähigkeit des Körpers zu denken. Das Öl, das wirklich wieder sauer reagirte, wurde nun so zu reinigen versucht, dass ich die darin enthaltene Säure in ein Salz überführte. Das Kalksalz erwies sich zum Zwecke der Trennung einerseits wegen seiner Zersetzlichkeit durch einen Kohlensäurestrom, anderseits wegen seiner Wasserunlöslichkeit als ungeeignet. Zweckmässiger war die Überführung der Säure in das Kalisalz. Durch Schütteln des im Wasser suspendirten Öles mit Kaliumbicarbonatlösung ging ein Theil als lösliches Kalisalz ins Wasser, das obenauf schwimmende neutrale Öl wurde abgehoben, getrocknet und analysirt:

- I. 0·1920 g Substanz gaben 0·1951 g H<sub>2</sub>O und 0·5324 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·1700 g Substanz gaben 0·1651 g H<sub>2</sub>O und 0·4693 g CO<sub>2</sub>.

	Gefunden	
	I.	II.
H .....	11·28	10·79
C.....	75·62	75·29

Auch eine neuerliche Fractionirung dieses Öles führte nicht zu besseren Resultaten:

0·2886 g Substanz gaben 0·2810 g H<sub>2</sub>O und 0·7871 g CO<sub>2</sub>.

	Gefunden
H.....	10·81%
C .....	74·32%

Das Öl zeigte in der That grosse Oxydationsfähigkeit. Über Quecksilber in Sauerstoff gebracht, absorbirte es denselben ausserordentlich rasch.

Es sei nur erwähnt, dass ich die an die Formel  $C_{10}H_{18}O$  annäherndsten Resultate erhielt, als ich alle Operationen im Kohlensäurestrom durchführte und das Product nach einer mehrmaligen Fractionirung im Vacuum (Siedepunkt  $82^\circ$ ) und scharfer Trocknung sofort verbrannte.

- I.  $0\cdot2100\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot2111\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0\cdot5881\text{ g CO}_2$ .  
 II.  $0\cdot2082\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot2093\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0\cdot5830\text{ g CO}_2$ .

Gefunden		
I.	II.	
H.....	11·16	11·17
C.....	76·38	76·37

Eine weitere Reinigung durch Fractionirung und Trocknung führt nicht zu besseren Resultaten.

- I.  $0\cdot2020\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot2045\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0\cdot5533\text{ g CO}_2$ .  
 II.  $0\cdot1796\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot1820\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0\cdot4925\text{ g CO}_2$ .

Gefunden		
I.	II.	
H.....	11·25	11·26
C.....	74·70	74·78

Es war nach alldem wahrscheinlich — und die Analyse von Derivaten gab mir die Gewissheit —, dass ich den leicht oxydablen Körper  $C_{10}H_{18}O$  in der Hand hatte, dessen Reinigung für die Analyse mir solche Schwierigkeiten bereitete. Mit diesen haben wohl auch die früheren Forscher, die diesen Körper dargestellt haben, zu kämpfen gehabt, wenigstens fand ich in der gesammten, mir zugänglichen Literatur für die Formel  $C_{10}H_{18}O$  stimmende Resultate nur in der Dissertation von Gäss, wobei auch zu bemerken ist, dass dieser Autor von einer leichten Oxydirbarkeit und mühevollen Reinigung nichts erwähnt, während Riban dies ausdrücklich betont und Analysen mittheilt, die im Kohlenstoff auch über ein Procent von der verlangten Zahl abweichen. Auch die analytischen Belege, welche Fittig und Rieth und Beilstein anführen, stimmen zum Theil ganz genau mit den meinigen überein; und es sind

so die unwahrscheinlichen Formeln, die Fittig aus diesen Zahlen rechnete, wie ich glaube, erklärt.

Der Körper  $C_{10}H_{18}O$  erweist sich als ungesättigt dadurch, dass er Brom in der Kälte addirt. Bei einem quantitativen Versuche nahmen  $0.2011\text{ g}$  des Körpers  $0.2198\text{ g}$  Brom auf, während sich für die Formel  $C_{10}H_{18}O$   $0.2089\text{ g}$  berechnen. Seine Oxydationsfähigkeit erweist er auch gegen Silberlösung, die er unter Spiegelbildung reducirt, er verbindet sich aber nicht mit Bisulfit oder Ammoniak.

Hingegen reagirt er mit Phenylhydrazin unter lebhaftem Erwärmen und liefert hiebei eine Verbindung, die sich in Form von dünnen Blättchen ausscheidet, die frisch bereitet und abgepresst farblos sind, sich aber bald bräunen und einen Schmelzpunkt bei  $133^\circ$  zeigen.

Auch mit Hydroxylamin geht der Körper eine Verbindung ein, wenn man ihn in weingeistiger Lösung mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat einige Stunden stehen lässt. Das hiebei entstehende Oxim, das nach dem Abdestilliren des Weingeistes zurückbleibt, bildet ein farbloses bewegliches Liquidum von charakteristischem Geruch. Siedepunkt  $125^\circ$  bei  $20\text{ mm}$ . Die Analysen ergaben:

- I.  $0.2336\text{ g}$  Substanz gaben  $0.2365\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0.6080\text{ g CO}_2$ .  
 II.  $0.3965\text{ g}$  Substanz, nach Kjeldahl mit Schwefelsäure und einem Tropfen Quecksilber behandelt, lieferten  $0.038806\text{ g NH}_3$ .

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{19}NO$
	I.	II.	
H.....	11.24	—	11.24
C.....	70.99	—	71.00
N.....	—	8.06	8.28

Diese Zahlen waren zunächst ein Beweis dafür, dass dem untersuchten Körper die Formel  $C_{10}H_{18}O$  wirklich zukomme. Es war nun die Frage zu entscheiden, ob die Verbindung Aldehyd- oder Keton-Natur besitze. Das musste aus dem Studium der Säure sich ergeben, in die der Körper durch Oxydation übergeht.

Säure  $C_{10}H_{18}O_2$ .

Wie schon mehrmals erwähnt, verminderte der Körper  $C_{10}H_{18}O$  beim Schütteln mit Kaliumbicarbonat sein Volumen, indem ein Theil als Kalisalz in die wässrige Lösung ging. Ebenso zeigte sich, als derselbe über Quecksilber mit freiem Sauerstoff in Berührung stand, das resultirende Öl zum grössten Theil in Bicarbonat löslich. Alle diese Kalisalzlösungen wurden mit Schwefelsäure übersättigt und unter Ersatz des übergehenden Wassers destillirt, wobei ein stark saures Öl überging. Dasselbe wurde ausgeäthert und nach dem Verjagen des Äthers im Vacuum destillirt, wobei nach einem geringen Vorlaufe — den ich später in Untersuchung zog — eine schwer bewegliche, farblose, stark saure Flüssigkeit unter 19 *mm* bei 140° überging, die bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0·3470 g Substanz gaben 0·321 g  $H_2O$  und 0·8591 g  $CO_2$ .

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$
H . . . . .	10·28	10·58
C . . . . .	70·35	70·58

Aus dieser Säure wurde durch genaue Neutralisation mit Kalkwasser ein im Wasser ziemlich schwer lösliches Kalksalz dargestellt, das zuerst vollständig abgedunstet und dann in Alkohol gelöst wurde, aus welchem es in hübschen Krystallen anschoss.

0·2390 g im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0·0354 g  $CaO$ .

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca$
Ca . . . . .	10·58	10·58

Durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat wurde ein Silbersalz erhalten, das aus heissem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde.

0·1800 g Salz liessen abgeglüht 0·0695 g metallischen Silbers.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{17}O_2Ag$
Ag . . . . .	38·61	38·99

Bromaddition führt zu einer festen Verbindung, die, aus Benzol umkrystallisirt, in hübschen glänzenden Prismen erhalten wurde, die sich durch den Schmelzpunkt bei  $135^\circ$  als identisch mit der von Hell und Schoop beschriebenen Dibromcaprinsäure erwiesen.

Ich habe, um mich der ungesättigten Natur der Säure zu vergewissern, diese Addition ohne Lösungsmittel quantitativ ausgeführt, wobei keine Bromwasserstoff-Entwicklung zu bemerken war:

0·2035 g Säure nahmen 0·1990 g Brom auf, während sich für die Formel  $C_{10}H_{18}O_2$  0·1915 g berechnen.

Da aber die so ausgeführte Bromaddition sehr langsam erfolgt, wodurch das Auftreten von Bromwasserstoff, im Falle es sich hier nicht um eine Addition, sondern um eine Substitutionserscheinung handeln würde, der Wahrnehmung entgehen könnte, wurde in eine Lösung der Säure in reinem Tetrachlorkohlenstoff möglichst rasch — aber unter genügender Abkühlung — etwas weniger als die berechnete Menge Brom eingetragen. Ein Theil dieser Lösung wurde hierauf mit eiskaltem Wasser kräftig durchgeschüttelt, das abgehobene Wasser auf einen etwaigen Bromwasserstoffgehalt geprüft. Es entstand mit Silbernitrat eine kaum nennenswerthe Trübung.

Es konnte also als erwiesen betrachtet werden, dass der untersuchte Körper der Aldehyd  $C_{10}H_{18}O$  sei, der durch spontane Oxydation die entsprechende ungesättigte Säure liefere. Zur endgiltigen Entscheidung der Frage, besonders gegenüber den von Friedel gehegten Bedenken war es noch wünschenswerth, nachzuweisen, dass auch durch Oxydationsmittel stets aus dem Körper  $C_{10}H_{18}O$  eine Säure mit gleichviel Kohlenstoffatomen entstehe. Ich habe demgemäss die verschiedensten Oxydationsmittel auf den Aldehyd wirken lassen: freien Sauerstoff, Chromsäuregemisch, Permanganat in saurer und alkalischer Lösung. In allen diesen Fällen wird zwar, auch bei

Zugabe von mehr als der für ein Atom Sauerstoff berechneten Menge, weder der Aldehyd vollständig oxydirt, noch verläuft sonst der Process glatt — dies sind aber für die Oxydation ungesättigter Aldehyde von Lieben und Zeisel festgestellte Thatsachen — immer befindet sich jedoch unter den als Oxydationsproducte auftretenden Säuren auch die bei 140° im Vacuum siedende, die mit der durch spontane Oxydation erhaltenen identificirt wurde:

0·1980 g Substanz gaben 0·1821 g H<sub>2</sub>O und 0·5109 g CO<sub>2</sub>.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
H . . . . .	10·22	10·58
C . . . . .	70·37	70·58

0·2365 g vacuumtrockenes Kalksalz liessen 0·0355 g Ca O.

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca
Ca . . . . .	10·72	10·58

0·0504 g vacuumtrockenes Silbersalz liessen 0·01965 g Silber.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> Ag
Ag . . . . .	38·99	38·99

Durch andere Agentien, ohne Zufuhr von Sauerstoff, bildet sich die Säure nicht. So habe ich Natriumamalgam eine Woche lang in einer Stickstoffatmosphäre auf den Körper wirken lassen. Es war nur ganz wenig Säure als Natriumsalz ins Wasser gegangen; der weitaus grösste Theil des Öles wurde unverändert zurückerhalten.

Als ich Kalilösung mit dem Aldehyd in ein Rohr eingeschmolzen hatte, war nach monatelangem Stehen keine grössere Abnahme der Ölschicht zu bemerken, als sich durch die geringe Löslichkeit und eine theilweise Condensation des Aldehydes erklären liesse.

Schliesslich habe ich die Aldehydnatur noch in folgender Weise darzuthun versucht:

Wie erwähnt gibt der Körper  $C_{10}H_{18}O$  leicht ein Oxim. Dieses wurde mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler eine Stunde lang aufgeköcht und dann in die zehnfache Menge Wassers gegossen und stehen gelassen. Das obenauf schwimmende Öl wurde abgehoben, mit Wasser mehrmals gewaschen, endlich ausgeäthert. Es zeigte bei der Destillation einen Siedepunkt von  $100^\circ$  bei  $19\text{ mm}$  und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1886 g Substanz gaben 0.1930 g  $H_2O$  und 0.5495 g  $CO_2$ .

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{17}N$
H.....	11.37	11.26
C.....	79.46	79.47

Der so erhaltene Körper stellt also das dem Aldoxim entsprechende Nitril dar; er ist farblos, sehr leicht beweglich und von penetrantem stechenden Geruch.

Um aus dem Nitril die Säure darzustellen, wurde die Verseifung mit alkoholischem Kali durchgeführt, und zwar, weil selbst zweitägiges Kochen am Rückflusskühler keinen Erfolg hatte, durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf  $180^\circ$ . Nach erfolgter Einwirkung wurde der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt und nach Vertreiben des Ammoniaks und Alkohols die Lösung des Kalisalzes mit Schwefelsäure übersättigt und die so freigemachte Säure überdestillirt. Sie zeigte bei nachfolgender Destillation einen Siedepunkt von  $137^\circ$  bei  $17\text{ mm}$ , erwies sich also identisch mit der durch directe Oxydation erhaltenen Säure  $C_{10}H_{18}O_2$ , was auch die Analyse bestätigte.

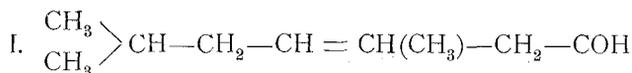
0.3160 g Substanz gaben 0.3000 g  $H_2O$  und 0.8161 g  $CO_2$ .

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$
H.....	10.55	10.58
C.....	70.43	70.58

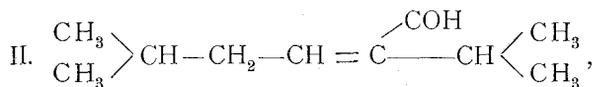
Der Körper  $C_{10}H_{18}O$  ist also unzweifelhaft ein Aldehyd, und ebenso ist es nach den von Barbier und Bouveault

angegebenen Eigenschaften und Siedepunkten ihres Condensationsproductes und seiner Derivate unzweifelhaft, dass dasselbe mit dem von mir dargestellten und untersuchten, daher, meiner Ansicht nach, auch mit dem schon von früheren Autoren erhaltenen Producte identisch ist.

Es erübrigte nur noch, die Structur dieses ungesättigten Aldehydes eindeutig festzustellen. Für eine Verbindung dieses Charakters sind nämlich folgende zwei Formeln discutirbar:



und



deren letztere dem von Lieben und Zeisel aufgestellten Condensationsgesetze entsprechend, aber ohne anderweitigen Constitutionsbeweis, Barbier und Bouveault ihrem »Isopropylisobutylakrolein« zuertheilen, während hingegen Gäss und Hell für ihren »Diisovaleraldehyd« auf Grund seines und der Säure Verhalten die erstere Formel für wahrscheinlich erachten.

Zur Ermittlung der Constitution der Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  erschien mir der richtige Weg die Untersuchung jener Producte, die durch weitergehende Oxydation des Aldehydes oder der Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  entstehen. Lieben und Zeisel sind durch die weitergehende Oxydation<sup>1</sup> ihrer Methyläthylakrylsäure zu einer — für sich beständigen — Dioxycaprönsäure gelangt, und es stand zu erwarten, dass die vorliegende Säure — wenn ein wahres Homologes der früher genannten ungesättigten Säure — sich in analoger Weise verhalten werde. Des weiteren hat Fittig<sup>2</sup> gezeigt, wie man aus den durch schonende Oxydation ungesättigter Säuren entstehenden Dioxyderivaten Rückschlüsse auf die Constitution der angewandten Verbindungen ziehen könne.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, IV, 83.

<sup>2</sup> Ber., 21, 919,

Solch eine schonende Oxydation wurde in der von Fittig vorgeschriebenen Weise vollführt, indem ich zu der in überschüssigem Kaliumcarbonat gelösten Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  eine zweiprocentige Lösung von Permanganat — berechnet ein Atom Sauerstoff für ein Molekül Säure — bei einer nahe an  $0^\circ$  gehaltenen Temperatur zutropfen liess.

Die Permanganatlösung wird vollständig entfärbt, und wenn man nach Eintragen der ganzen Menge den alkalisch reagirenden Kolbeninhalt der Destillation unterwirft, so geht mit dem ersten Wasser ganz wenig eines gelben, nicht wasserunlöslichen Öles über, dessen Menge für eine Untersuchung zu gering war.

Nach Filtration vom Braunstein und Übersättigen mit Schwefelsäure geht eine mit Wasserdampf flüchtige Säure über, die sich bei nachfolgender Untersuchung als unveränderte Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  erweist. Aus dem im Kolben befindlichen Rückstand entzieht Äther noch ein saures Öl, welches nach dem Abdunsten des Lösungsmittels in Form von dünnen farblosen Krystallblättchen zurückbleibt. Diese Krystalle, aus Äther-Ligroin mehrmals umkrystallisirt, bilden dann weisse, seiden-glänzende, kleine Prismen, die sich zu sternförmigen Aggregaten vereinigen.

Die mit der über Schwefelsäure im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ausgeführte Elementaranalyse gab die erwarteten Resultate.

0.1652 g Substanz gaben 0.1450 g Wasser und 0.3558 g  $CO_2$ .

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_4$
H. . . . .	9.75	9.80
C. . . . .	58.74	58.82

Der so erhaltenen Verbindung kommt also die Formel einer Dioxycaprinsäure zu. Die neue Säure besitzt einen Schmelzpunkt von  $154^\circ$ , ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, löst sich leicht in Äther, schwerer in Wasser, leicht unter Aufbrausen in Lösungen von Alkalicarbonaten. Sie erweist sich beim Erwärmen mit Alkalien, wie mit verdünnter Schwefelsäure



zurück. Die übergegangenen sauren Öltröpfchen wurden aus dem Wasser mit Äther so lange ausgeschüttelt, als noch etwas in den Äther ging. Die wässrige Lösung reagierte dann noch immer sauer.

Die in Äther gegangenen Säuren bestanden aus der im Vacuum bei  $140^\circ$  übergehenden Säure  $C_{10}H_{18}O_2$ , deren ich schon früher erwähnt habe, und aus einem bis  $90^\circ$  übergehenden Vorlaufe, der bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck sich in drei Fractionen,  $159 - 165^\circ$ ,  $165 - 175^\circ$  und  $175^\circ$  scheiden liess, Siedegrenzen, welche einem Gemenge von Isobutter- und Isovaleriansäure entsprechen.

Die bei  $175^\circ$  übergegangene Säure erwies sich bei der Überführung in Silbersalz als reine Isovaleriansäure:

0.1780 g trockenes Salz liessen 0.0922 g Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9O_2Ag$
Ag . . . . .	51.79	51.68

Aus den niedrigeren Fractionen wurde zunächst versucht, die Isobutter- von der Isovaleriansäure nach der Methode der fractionirten Sättigung zu trennen. Es zeigte sich aber, dass Isovaleriansäure nach diesem Verfahren ebenso wenig wie von der normalen Buttersäure,<sup>1</sup> so auch von der Isobuttersäure nicht zu trennen ist. Denn auch die bei partieller Ansäuerung zuletzt freigewordene, also stärkste Säure dieser Partie gab nahe an Valeriansäure stimmende Resultate, wie dies aus dem Überwiegen der Isovaleriansäure auch in dieser Säurefraction leicht erklärlich war.

I. 0.4110 g lufttrockenes Kalksalz verloren im Toluolbad 0.0810 g Wasser.

II. 0.3300 g getrocknetes Salz liessen 0.0775 g CaO.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$(C_5H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$	$(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$
Krystallwasser	19.7	—	16.6	29.6
Ca . . . . .	—	16.78	16.53	18.69

<sup>1</sup> Wechsler, Monatshefte für Chemie, XIV, 468.

Es wurde nun versucht, gestützt auf die verschiedene Löslichkeit der Silbersalze von Isovalerian- und Isobuttersäure eine Trennung dieser beiden durch fractionirte Krystallisation durchzuführen, was auch gelang.

Ich erhielt durch Überführung des Säuregemisches — mittelst Kochen mit Silberoxyd — in Silbersalze und fractionirtem Ausschneidenlassen der letzteren fünf Fractionen, deren Analyse ich hier folgen lasse.

- I. 0·1997 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes liessen geblüht 0·1030 g metallischen Silbers.  
 II. 0·1800 g Salz liessen 0·0931 g Silber.  
 III. 0·2025 g Salz liessen 0·1071 g Silber.  
 IV. 0·2590 g Salz liessen 0·1400 g Silber.  
 V. 0·1798 g Salz liessen 0·1002 g Silber.

Gefunden					Berechnet für	
I.	II.	III.	IV.	V.	$C_3H_9O_2Ag$	$C_4H_7O_2Ag$
Ag. .51·58	51·72	52·87	54·05	55·72	51·68	55·38

Ich hatte also in dem unter  $175^\circ$  siedenden Säureantheil in der That Isovaleriansäure und Isobuttersäure als Spaltungsproducte der Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  erhalten.

Es blieb also nur noch jene wässrige Lösung zu untersuchen, die nach dem Entfernen der in den Äther gegangenen Säuren, noch saure Reaction zeigte. In diesem Theil waren die wasserlöslichen Säuren, also Isobuttersäure und etwa durch noch weitergehende Spaltung entstandene Essigsäure zu vermuthen.

Diese saure Flüssigkeit wurde mit einer gestellten Natronlauge neutralisirt und durch partielle Zugabe von Schwefelsäure die organischen Säuren in sechs Fractionen successive in Freiheit gesetzt und unter Ersatz des übergehenden Wassers abdestillirt.

Aus jeder dieser Fractionen wurde durch Kochen mit Calciumcarbonat das Kalksalz dargestellt, zwischen Filtrirpapier gut abgepresst zuerst für die Krystallwasserbestimmung im Toluolbad zum constanten Gewicht getrocknet und hierauf zur Kalkbestimmung geblüht.

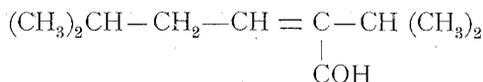
Ich erhielt die folgenden Resultate:

- I. 0·4070 g Kalksalz verloren 0·1290 g Wasser, 0·2780 g getrocknetes Salz liessen 0·0700 g CaO.
- II. 0·4500 g Salz verloren 0·1385 g Wasser, 0·3115 g getrocknetes Salz liessen 0·0800 g CaO.
- III. 0·2215 g Salz verloren 0·0605 g Wasser, 0·1610 g getrocknetes Salz liessen 0·0410 g CaO.
- IV. 0·3472 g Salz verloren 0·1013 g Wasser, 0·2459 g getrocknetes Salz liessen 0·0650 g CaO.
- V. 0·3444 g Salz verloren 0·0839 g Wasser, 0·2605 g getrocknetes Salz liessen 0·0695 g CaO.
- VI. 0·3873 g Salz verloren 0·0808 g Wasser, 0·3065 g getrocknetes Salz liessen 0·0880 g CaO.

	Gefunden						Berechnet für
	I.	II.	III.	VI.	V.	VI.	(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca + 5 H <sub>2</sub> O
Krystallwasser	31·6	30·7	27·3	29·17	24·03	20·86	29·6
Ca .....	18·0	18·34	18·19	18·88	19·06	20·5	18·69

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dass diese wasserlöslichen Säuren wesentlich aus Isobuttersäure bestanden, der noch etwas Isovaleriansäure — (Fraction I—III) und Weniges einer niedrigeren Säure — Essigsäure — (Fraction V und VI) beigemischt war.

Die hier mitgetheilten Erfahrungen berechtigen zu dem Schlusse, dass der Körper C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, die ihm nach dem Lieben-Weisel'schen Gesetz zukommende Structur eines  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -Isobutylakroleins (Dimethyl-2, 6-Hepten-3-Methylal-3)



besitzt.

#### Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>.

Der zweite Körper, der sich bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Valeral bildet, wurde schon oben als fast farbloses, schwer bewegliches, schwach riechendes Öl beschrieben, das unter 18 mm Druck einen Siedepunkt von 140—146° zeigt. Auch durch mehrmalige Destillation gelingt

es nicht den Körper in engeren Grenzen zu erhalten. Ich habe demgemäss zwei Fractionen (140—143°) und (143—146°) aufgefangen, die sich bei der Analyse als identisch erwiesen:

- I. 0·2560 g der Fraction 140—143 gaben 0·2637 g H<sub>2</sub>O und 0·6519 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·2475 g derselben Fraction gaben 0·2557 g H<sub>2</sub>O und 0·6329 g CO<sub>2</sub>.  
 III. 0·3037 g der Fraction 143—146 gaben 0·3084 g H<sub>2</sub>O und 0·7741 g CO<sub>2</sub>.  
 IV. 0·2910 g derselben Fraction gaben 0·3000 g H<sub>2</sub>O und 0·7436 g CO<sub>2</sub>.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> O
H . . . . .	11·45	11·47	11·28	11·46	11·62
C . . . . .	69·45	69·74	69·81	69·69	69·76

Diese Zahlen sprachen für ein Polymeres des Aldehyds, und es war mir zunächst darum zu thun, die Moleculargrösse desselben festzustellen. Ich wandte zu diesem Behufe die Hofmann'sche Methode unter Benützung von Anilin als Heizflüssigkeit an, und machte zwei Versuche, die mich aber nicht zum Ziele führten. Der Körper zersetzt sich bei dieser Temperatur auch im Vacuum in einen flüchtigen und einen nicht vergasbaren Theil, der als gelbliches Öl über der Quecksilberkuppe schwimmt. Die aus den Versuchen berechneten Zahlen  $D_l = 8·392$  und  $D_l = 8·115$  sind demgemäss zu hohe.

Ich machte nun von der Wahrnehmung Gebrauch, dass der Körper beim schnellen Erhitzen auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt in Gasform übergeht und erst im Dampfzustand bei weiterem Erhitzen zerfällt. Als ich zwei Versuche nach dem Verfahren von Victor Meyer mit Anwendung von Amylbenzoat machte und die Bestimmung in dem Momente abbrach, als sich eine Zersetzung des Dampfes bemerkbar machte, ergab die Rechnung eine auf Luft bezogene Dichte von 5·53, respective 5·631, was einem Moleculargewichte von 160, beziehungsweise 163, entspricht.

Die Formel  $(C_5H_{10}O)_2$  verlangt  $M = 172$ . In der That konnte der Körper am ehesten für ein Analogon des Wurtz'schen Aldols gehalten werden, dafür sprach die Consistenz, der unscharfe Siedepunkt. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung bei Zusatz von freiem Alkali und Erwärmen.

Mit Phenylhydrazin verbindet er sich unter Bildung eines dicken Öles.

\* Hingegen konnte bislang keine Verbindung mit Hydroxylamin erhalten werden.

Essigsäureanhydrid wirkte trotz Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr nicht unter Bildung eines Acetylderivates ein. Es wird vielmehr aus einem geringeren Theile des Körpers Wasser abgespalten und es entstehen höher siedende Producte. Ebenso verhält sich der Körper beim Erhitzen für sich am Rückflusskühler oder im Rohr. Trotz alledem halte ich die Formel eines Aldols für diesen Körper noch nicht für ausgeschlossen und ich will ihn zunächst einer gemässigten Oxydation und Reduction unterwerfen, um durch das Studium der hiebei entstehenden Producte, Aufschluss über seine Constitution zu erhalten.

Über diese Versuche mit denen ich noch beschäftigt bin, hoffe ich bald Genaueres berichten zu können.

Ich nehme mit Freuden die Gelegenheit wahr, am Schlusse dieser Mittheilung meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, für das lebhafteste Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, und für die stete Förderung derselben mit Rath und That, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.