

# Über die Condensation von Isovaleraldehyd und Acetaldehyd

von

**Alfred Wogrinz,**

*k. k. Staatsstipendist in Prof. Liebens chemischem Laboratorium an der Universität Wien.*

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1900.)

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben unternahm ich es, die Reaction zwischen Isovaleraldehyd und Acetaldehyd unter dem Einflusse verschiedener Condensationsmittel zu untersuchen.

Den Isovaleraldehyd stellte ich mir theilweise selbst durch Oxydation von Amylalkohol dar,<sup>1</sup> theilweise bezog ich ihn, ebenso wie den Acetaldehyd, von der Firma Kahlbaum.

Nur ein solches Product, das constant bei 90 bis 91° destilliert, wurde zu den Condensationsversuchen verwendet.

Es gelang mir, ein Aldol und einige Derivate desselben darzustellen; im nachstehenden erlaube ich mir, die vorläufigen Resultate meiner experimentellen Untersuchungen mitzutheilen.

## **I. Einwirkung verschiedener Condensationsmittel.**

Festes wasserfreies und krystallisiertes Natriumacetat wirken auf ein moleculares Gemenge der Aldehyde bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Selbst nach monatelangem Stehen war keine Veränderung bemerkbar. Auch unter dem Einflusse einer gesättigten wässerigen Lösung von Natriumacetat tritt keine Reaction ein.

Erhitzt man aber eine solche Lösung mit dem gleichen Volum von annähernd molecularem Aldehydgemenge durch

---

<sup>1</sup> Dr. L. Kohn, Monatshefte für Chemie, 17, S. 126.

dreißig Stunden auf 100° im Rohre, so bildet sich ein gelber öliger Körper.<sup>1</sup>

34 g Valeral, 20 g Acetaldehyd gaben 46 g Rohproduct; dieses, im Vacuum (25 mm Hg) fractioniert, lieferte:

—80° .....	28 g	} Zeigen Charakter und Geruch von dem noch zu beschreibenden Aldol.
80 bis 90° .....	3 g	
Höher siedende Antheile und Rückstände .....	7 g	

Der Antheil —80° wurde bei gewöhnlichem Drucke fractioniert:

—100°: 20 g (Geruch nach Valeral, Silberspiegel, keine Bromaufnahme).

um 104°: 5 g (stechender Geruch, Bromaddition, Silberspiegel).

Verharzte Rückstände: 2·2 g (zäh und braun).

Fraction 100° dürfte hauptsächlich aus Valeral, der Theil um 104° aus Crotonaldehyd bestanden haben. Einen bei 149 bis 150° (gew. Dr.) siedenden Körper konnte ich nicht nachweisen.<sup>2</sup>

Bei den nun folgenden Versuchen arbeitete ich das Reactionsproduct stets folgendermaßen aus: Ich extrahierte mit Äther, trocknete mit Chlorcalcium oder Natriumsulfat, destillierte nach dem Trocknen den Äther ab — die letzten Reste gewöhnlich im Vacuum — und unterwarf den Rückstand der Vacuumdestillation. Das Aldol aus Isovaleraldehyd und Acetaldehyd, das sich unter dem Einflusse von  $K_2CO_3$ , KOH etc. bildet, zeigte keinen constanten Siedepunkt. Analysenrein geht es nach längerem Fractionieren zwischen 100 und 110° (circa 25 mm Hg) über.

Seine Anwesenheit in den bei den Condensationen entstandenen Rohproducten ermittelte ich durch sein Oxim, das

<sup>1</sup> Lieben-Zeisel, Monatshefte für Chemie, 4, S. 16; siehe auch E. Charon, Ann. ch. ph., 1899 (März).

<sup>2</sup> Bei dieser Temperatur siedet der aus dem Aldol  $C_7H_{14}O_2$  durch Wasserabspaltung entstehende ungesättigte Aldehyd  $C_7H_{12}O$ . Ich erwartete, dass sich derselbe bei diesem Versuche bilden würde.

ganz scharf bei 144° (25 *mm*) destilliert. Feste Pottasche wirkt sehr energisch ein.

17 *g* Valeral, 9 *g* Acetaldehyd, etwas feste Pottasche (Vacuum circa 25 *mm*):

—100° .....	5 1 <i>g</i>
100 bis 115° .....	6·1 <i>g</i>
Rückstände .....	3·5 <i>g</i>

Fraction 100 bis 115° liefert das bei 144° (25 *mm*) siedende Oxim.

Ähnlich, auch in den quantitativen Verhältnissen der Ausbeute, wirkt ein Stückchen festes Ätzkali oder Natron.

10 *g* Valeral, 6 *g* Acetaldehyd, mit  $\frac{1}{3}$  Volum wässriger 10% NaOH-Lösung kondensiert, ergibt (Vacuum circa 25 *mm*):

—90° .....	4·9 <i>g</i>
90 bis 110° .....	5 <i>g</i>
(Oxim bei 144°.)	
Rückstände .....	4 <i>g</i>

15 *g* Valeral, 8 *g* Acetaldehyd wurden in einer Kältemischung gekühlt und so lange 7% alkoholisches Kali zufließen gelassen, bis der Aldehydgeruch verschwunden war. Hierauf ließ ich noch etwas stehen und arbeitete dann aus (Vacuum circa 25 *mm*):

—90° .....	2·5 <i>g</i>
90 bis 110° .....	7 <i>g</i>
(Oxim bei 144°.)	

Sehr viel zähe und braune Rückstände. Einwirkung von alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt fast vollständige Verharzung.

Als geeignetstes Condensationsmittel — besonders bei der Condensation in größerem Style — erscheint mir eine gesättigte Lösung von  $K_2CO_3$ . Dieses Agens wirkt milde und dabei energisch; man kann bei richtigem Vorgehen ein ganz farbloses Reactionsproduct erhalten. Die Erwärmung während der Condensation ist eine bedeutend geringere als bei Anwendung von festem Kali oder trockener Pottasche.

Condensiert man eine größere Menge des molecularen Aldehydgemenges und unterwirft das Rohproduct einer sorgfältigen Fractionierung, so kann man außer dem zwischen 100 bis 110° (25 *mm*) analysenrein destillierenden Aldol noch nachweisen: Isovaleraldehyd, Crotonaldehyd und einen bei 149 bis 150° (gew. Dr.) siedenden, ungesättigten Aldehyd mit 7 C. Die Verluste sind, besonders während der Vacuumdestillationen, sehr stark; einestheils spaltet sich das Aldol theilweise in die Ausgangsaldehyde zurück, die sehr flüchtig sind, andertheils tritt meist gegen Ende der Destillationen starke Verharzung ein.

Das analysenreine Aldol (ohne Constanz zwischen 100 und 110°, 25 *mm* Hg) ist eine zähe, wasserklare Substanz von schwach saurer Reaction. Erwärmt man es, so wird es dünnflüssig, beim Erkalten nimmt es wieder die zähe Consistenz an. Frisch destilliert ist es ebenfalls dünnflüssig und geht nach einigem Stehen unter Erwärmung in die zähflüssige Modification über. Es nimmt rasch Br unter Entwicklung von HBr auf, gibt, mit Silberlösung geschüttelt, schon in der Kälte einen schönen Silberspiegel und verbindet sich nicht mit NaHSO<sub>3</sub>. Löslich ist es in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; auf Wasser schwimmt es ölartig.

Die Elementaranalysen ergaben:

- I. 0·2414 *g* Substanz liefern 0·5708 *g* CO<sub>2</sub> und 0·2355 *g* H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·21375 *g* Substanz liefern 0·5077 *g* CO<sub>2</sub> und 0·2087 *g* H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
H.....	10·84	10·85	10·77
C.....	64·60	64·89	64·62

Moleculargewichtsbestimmungen mit dem Kohn-Bleierschen Apparate, die Herr Dr. L. Kohn auszuführen die Güte hatte, ergaben:<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kohn; Monatshefte für Chemie, 21, S. 80; Bleier-Kohn, Monatshefte für Chemie, 20, S. 505; 20, 909.

## a) Frisch destilliertes Aldol.

- $\alpha$ ) Heizdampf Toluol ( $C = 81.7 \text{ mm Hg}$ ):  $0.0193 \text{ g}$  Substanz,  $13.6 \text{ mm Hg}$ ,  $m = 132$ .  
 $\beta$ ) Heizdampf Xylol ( $C = 88 \text{ mm}$ ):  $0.0337 \text{ g}$  Substanz,  $23 \text{ mm Hg}$ ,  $m = 129$ .

## b) Zähgewordenes Aldol.

- $\alpha$ ) Heizdampf Toluol ( $C = 81.7 \text{ mm Hg}$ ):  
 I. Bei kurzem Erhitzen:  $0.0230 \text{ g}$  Substanz,  $7.2 \text{ mm Hg}$ ,  $m = 262$ .  
 II. Nach viertelstündigem Erhitzen:  $0.0340 \text{ g}$  Substanz,  $14 \text{ mm Hg}$ ,  $m = 131$ .  
 $\beta$ ) Heizdampf Xylol ( $C = 88 \text{ mm Hg}$ ):  $0.0407 \text{ g}$  Substanz,  $27.5 \text{ mm Hg}$ ,  $m = 131$ .

Die kryoskopischen Bestimmungen mit zähgewordenem Aldol weisen ebenfalls darauf hin, dass dasselbe eine dimoleculare Modification darstellt.

Lösungsmittel:  $37.8 \text{ g}$  Eisessig ( $E = 39$ ).

- I.  $0.3380 \text{ g}$  Substanz, Depression  $0.145^\circ$ ,  $M = 240.5$ .  
 II.  $0.6470 \text{ g}$  Substanz, Depression  $0.270^\circ$ ,  $M = 247.2$ .

Aus einem Fractionierkolben mit niedrig angesetztm Seitenrohre scheint sich das Aldol ohne allzustarke Zersetzung bei gewöhnlichem Druck destillieren zu lassen.

Das Thermometer steigt rasch auf  $170^\circ$ , hält sich dann ziemlich constant bei  $174$  bis  $175^\circ$  und erreicht gegen Ende der Destillation  $182^\circ$ .

Den verhältnismäßig niederen Siedepunkt von circa  $175^\circ$  dürften wohl geringe Mengen niedriger siedender Spaltungsproducte bedingen, die während der Destillation entstehen. Der Versuch ist nur mit ziemlich geringen Quantitäten gut durchführbar; bei größeren Mengen ist die Zersetzung viel stärker.

## II. Oximierung.

$20 \text{ g}$  Aldol, destilliert zwischen  $100$  bis  $110^\circ$  ( $25 \text{ mm}$ ), wurden in alkoholisch-wässriger Lösung mit der berechneten Hydroxylaminchlorhydrat und Soda versetzt. Es tritt momentan

starke  $\text{CO}_2$ -Entwicklung ein, und schon nach einigen Minuten ist der charakteristische Oximgeruch merkbar. Die Reaktionsmasse wurde 24 Stunden ohne Erwärmung stehen gelassen und dann verarbeitet. Ich destillierte den Alkohol im Vacuum ab, dabei schieden sich unter Trübung der bisher klaren Lösung Öltropfen aus. Die wässrige Suspension wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, der Äther abdestilliert, und der Rückstand im Vacuum fractioniert. Ich erhielt aus den obigen 20 g Aldol 18 g Rohproduct; bei einem Vacuum von 25 mm giengen diese unter geringfügiger Zersetzung scharf bei  $144^\circ$  über. Vorlauf und Rückstände waren minimal.

Das Oxim ist eine äußerst zähe, dicke, nicht fließende Substanz, in den gebräuchlichen organischen Solventien löslich, unlöslich in Wasser. Es hat einen eigenthümlichen, anhaftenden Geruch.

Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0·2962 g Substanz liefern 0·6371 g  $\text{CO}_2$  und 0·2812 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H.....	10·55	10·34
C.....	58·77	57·93

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

Gefunden.....	9·98% N
Theorie .....	9·66% N.

Die theilweise nicht ganz befriedigend stimmenden Werte glaube ich durch geringe Zersetzung bei jeder Destillation erklären zu dürfen.

Moleculargewichtsbestimmung (Kohn-Bleier):<sup>1</sup> Anilindampf, Constante =  $1490\cdot5$ ,<sup>2</sup> 0·0267 g Substanz, 280 mm Paraffinöl, daraus  $M = 142\cdot13$ , Theorie 145.

Erhitzt man das Oxim bei gewöhnlichem Druck, so tritt sehr starke Verharzung und Dunkelfärbung neben geringer Bildung niedriger siedender Substanzen auf.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 20, S. 505, 909.

<sup>2</sup> Die Constante bestimmte ich an Benzoessäureäthylester.

Erwärmt man das Oxim mit verdünnter  $H_2SO_4$ , äthert aus, trocknet, destilliert den Äther ab, so hinterbleibt ein dickes Öl, das alle Eigenschaften des Aldols zeigt.

### III. Oxydation des Aldols.

Ich oxydierte mit  $Ag_2O$  und  $KMnO_4$ . Die Oxydation mit  $Ag_2O$  lieferte geringe Mengen mit Wasserdampf flüchtiger Neutralöle von Aldehydcharakter, flüchtige Säuren und in ziemlich schlechter Ausbeute die vom Aldol derivierende Oxyssäure, die ich weiter unten näher beschreibe.

Ausführlich untersuchte ich die Producte der Oxydation mit Permanganat.

20 g Aldol wurden in Wasser (1·5 l) suspendiert und mit einer einprocentigen Lösung von  $KMnO_4$ , berechnet auf ein O, auf einmal versetzt; nach 24 Stunden war vollkommene Entfärbung eingetreten. Vom  $MnO_2$  wurde abgesaugt, wiederholt nachgewaschen und dann im Wasserdampfstrom destilliert. Dabei gieng ein wenig eines neutralen Öles über. Ich ätherte dieses aus, destillierte den Äther ab und fractionierte bei gewöhnlichem Drucke. 6·4 g Öl lieferten:

— 100° .....	0·8 g
100 bis 135° .....	1·6 g
135 bis 160° .....	2·5 g
Rückstände .....	1·3 g

Alle Fractionen verbinden sich mit  $NaHSO_3$ , geben Silber Spiegel, aber keine Jodoformreaction. Ich halte daher diese Körper nur für ein Gemenge von Aldehyden (ungesättigter Aldehyd, Isovaleraldehyd); auch der Geruch weist auf diese hin.

Der Destillationsrückstand wurde mit  $H_2SO_4$  stark angesäuert und wieder mit Wasserdampf destilliert. Dabei giengen flüchtige Säuren über. Ich verwandelte diese durch Kochen mit  $CaCO_3$  in das Kalksalz. Dieser krystallisierte nicht gut, sondern schien ziemlich verunreinigt zu sein. Auf einer Thonplatte verrieben, und mit Alkohol-Äther gewaschen, wurde es rein weiß. Da die  $CaO$ -Bestimmung auf ein Gemenge mehrerer Säuren hinwies, machte ich aus circa 1 g Salz, die mir noch geblieben waren, die Säuren frei, destillierte mit Wasserdampf und stellte

aus dem Destillate Silbersalze dar. Obwohl beim Eindampfen starke Reduction (Ameisensäure?) eintrat, konnte ich doch durch fractionirte Krystallisation in vier Partien trennen. Die erste und die letzte analysierte ich:

Erste Fraction 0·1116 g Ag-Salz hinterlassen beim Glühen 0·0579 g Ag, d. h. 51·88% Silber.

Theorie für isovaleriansaures Silber: 51·60%.

Vierte Fraction: 0·0389 g Salz gaben 0·0228 g Silber, respective 58·61%.

Nach Abdestillieren der flüchtigen Säuren wurde der Destillationsrückstand ausgeäthert, und der Äther abdestilliert, d. h. den größten Theil destillierte ich ab, den Rest ließ ich aus einer Schale verdunsten; zum Schlusse ließ ich die Schale mit Rückstand längere Zeit über KOH und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vacuum stehen, um anhaftende flüchtige Säuren und Wasser möglichst zu entfernen.

In der Schale hinterblieben circa 5 g einer sehr zähen, sauer reagierenden, bitter-säuerlichen Substanz, die, allen Bemühungen trotzend, trotz monatelangem Stehen im Vacuum nicht erstarrt. Verbrennung, Moleculargewichtsbestimmung und Kalksalz erwiesen, dass ich es mit der vom Aldol derivierenden Oxysäure zu thun hatte. Ich führe die Zahlen der Kalksalzbestimmung und der Moleculargewichtsbestimmung an.

0·2907 g Salz verloren im Toluolbade 0·0120 g. Beim Glühen hinterbleiben 0·0475 g CaO, d. h. 17·04% des wasserfreien Salzes.

Theorie: Für Ca(C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = 16·97%.

Das Salz war eine firnissartige, gelblichweiße Masse, die ich auf der Thonplatte zerrieb und mit Äther wusch. Sie fühlte sich dann sandig an und war vollkommen rein weiß.

Um das Kalksalz zu gewinnen, muss man seine Lösung zur Trockne dampfen. Als ich eine Lösung so stark einengte, bis sich eine Haut bildete,<sup>1</sup> diese entfernte und dann auf Eis stellte, trat keine Krystallisation ein; erst bei vollkommenem Eindampfen hinterbleiben die firnisartigen Krusten des Kalksalzes.

<sup>1</sup> Fittig.



Im Vacuum lässt sich die Säure unzersetzt vergasen, wie mir die Moleculargewichtsbestimmung nach Kohn-Bleier erwies.

Anilindampf  $C = 1490 \cdot 5$ ,  $0 \cdot 0225$  g Säure,  $226$  mm Paraffinöl, daraus  $M = 148 \cdot 4$ , Theorie = 146.

#### IV. Darstellung des ungesättigten Aldehydes.

Wie mir kleine Vorversuche zeigten, zerfällt das Aldol, bei gewöhnlichem Drucke erhitzt, lange nicht so schnell, als ich anfangs glaubte. Erhitzt man kürzere Zeit und destilliert dann im Vacuum, so kann man den größten Theil des Aldols zurückgewinnen. Um durch Erhitzen bei gewöhnlichem Drucke Spaltung herbeizuführen, muss man durch einige Tage am Rückflusskühler kochen. Das Aldol zerfällt dann hauptsächlich in Valeral und Acetaldehyd, der Valeraldehyd findet sich beim Fractionieren des Reactionsproductes, der Acetaldehyd verflüchtigt sich und verräth sich durch seinen intensiven Geruch; die Abspaltung von ungesättigtem Aldehyd unter Austritt von Wasser aus dem Aldol ist als Nebenreaction zu bezeichnen.

Als ich mir, um ihn zu oxydieren, eine größere Menge ungesättigten Aldehydes darstellte, wandte ich folgendes Verfahren an: Condensiert wurden  $300$  g Valeral mit  $150$  g Acetaldehyd; sie lieferten  $443$  g Rohproduct. Das ganze Rohproduct kochte ich durch  $5$  Tage am Rückflusskühler auf einem Drahtnetze über Marmorstückchen. Während der Operation leitete ich fortwährend einen langsamen Strom  $\text{CO}_2$  ein. Vom abgeschiedenen Wasser wurde getrennt, und die ganze Masse sorgfältigst fractioniert.

Vacuum circa  $20$  mm.

— $100^\circ$  .....  $230$  g  
Höhsiedendes und Rückstände .....  $110$  g.

Fraction — $100^\circ$  wurde getrocknet und bei gewöhnlichem Drucke weiter fractioniert. Sie liefert schließlich circa  $40$  g reinen ungesättigten Aldehyd, neben viel Isovaleraldehyd, etwas Crotonaldehyd und harzigen Rückständen. Jede neue Destillation hinterlässt verharzte Rückstände, die starke Verluste verursachen.

Der ungesättigte Aldehyd siedet bei gewöhnlichem Druck ziemlich constant bei 149 bis 150°.

Er hat einen scharfen, an Crotonaldehyd erinnernden Geruch, verbindet sich mit  $\text{NaHSO}_3$ , liefert schon in der Kälte starken Silberspiegel und nimmt rasch und unter Erwärmung Br auf. In den Solventien ist er löslich, in Wasser nicht. Lässt man zu dem Aldehyde in Chloroformlösung die berechnete Menge Br zutropfen, so werden die letzten Antheile nur mehr sehr langsam aufgenommen, gleichzeitig zeigt sich Bromwasserstoffentwicklung. Das Bromadditionsproduct scheint sehr unbeständig zu sein; sucht man es zu isolieren, so erhält man eine braune, schmierige Masse, die HBr Dämpfe ausstößt.

Die Elementaranalyse des Aldehyds liefert keine guten Zahlen;<sup>1</sup> ich fractionierte einen Theil nochmals auf das sorgfältigste im  $\text{CO}_2$ -Strom, ließ das Destillat in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre einige Zeit über  $\text{CaCO}_3$  stehen und verbrannte dann:

0·2807 g Substanz lieferten 0·7616 g  $\text{CO}_2$  und 0·2837 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H .....	11·23	10·71
C .....	74·13	75·00

Ohne die obige specielle Reinigung erhielt ich Zahlen wie:

0·2765 g Substanz lieferten 0·7400 g  $\text{CO}_2$  und 0·2615 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Daraus:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H .....	10·51	10·71
C .....	73·12	75·00

Ich bemerke hier, dass man ein Gemisch von ungesättigtem Aldehyd und Aldol durch Schütteln mit Sulfitlauge trennen kann; nur der Aldehyd liefert eine Verbindung mit  $\text{NaHSO}_3$ .

<sup>1</sup> Siehe auch: Kekulé's Beobachtungen bei Crotonaldehyd; ferner L. Kohn, Monatshefte für Chemie, 17, S. 126; Franke und Kohn, Monatshefte für Chemie, 20, S. 880; Claisen, Annalen, 306, S. 327.

### V. Oxydation des ungesättigten Aldehydes.

20 g ungesättigter Aldehyd wurden in 2 l Wasser suspendiert und mit einer auf drei O berechneten 1%  $\text{KMnO}_4$ -Lösung rasch versetzt. Die Entfärbung tritt schnell ein.

Ich destillierte mit Wasserdampf, wobei eine ganz geringe Menge unveränderten ungesättigten Aldehydes übergeht. Im Rückstand saugte ich vom  $\text{MnO}_2$  ab und destillierte nach starkem Ansäuern wieder im Wasserdampfstrom. Es giengen jetzt flüchtige Säuren über; die saure Reaction des Destillates hörte aber, selbst nachdem ich bereits 8 l Destillat angesammelt hatte, nicht auf (was wahrscheinlich auf mitdestillierende Oxysäure zurückzuführen ist). Das Destillat wurde mit Baryt neutralisiert, der Rückstand mit Kali, und beide stark eingeeengt. Im Destillate fällte ich den Baryt quantitativ mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus, filtrierte und kochte mit Silbercarbonat.

Das überschüssige Silbercarbonat filtrierte ich ab und krystallisierte in 7 Fractionen. Die Silbersalze wurden getrocknet, und dann durch Glühen das Silber bestimmt. Ich erhielt folgende Zahlen:

1. Fraction . . . . .	Ag = 51·95%	des Salzes.
2. » . . . . .	Ag = 52·67%	» »
3. » . . . . .	Ag = 63·22%	» »
4. » . . . . .	Ag = 63·49%	» »
5. » . . . . .	Ag = 60·79%	» »
6. » . . . . .	Ag = 60·92%	» »
7. » . . . . .	Ag = 59·81%	» »

Theorie für isovaleriansaures Silber 51·60%, für essigsaures Silber 64·60%.

Mit der Theorie ließen sich Fraction 1 gut, und 4 halbwegs in Übereinstimmung bringen; die Werte 5, 6, 7 dürften vielleicht durch die Anwesenheit des Ag-Salzes der ungesättigten Säure, oder der Oxysäure erklärbar sein. (Die freie ungesättigte Säure zu fassen gelang mir nicht.)

Die Lösung der Silbersalze hatte saure Reaction gehabt. Ich schüttelte sie daher viermal mit Äther aus; das erstemal mit wenig Äther, das letztemal mit ziemlich viel. Nach dem

letzten Ausäthern war die saure Reaction vollkommen verschwunden. Jede Ausätherung wurde für sich vom Äther befreit und so gewissermaßen Äusätherungsfractionen hergestellt. Die Rückstände waren geringe Mengen von halb krystallisierten Säuren, die auch nach längerem Stehen im Vacuum über KOH und  $H_2SO_4$  kein besseres Aussehen annahmen. Da nur sehr geringe Mengen vorhanden waren, versuchte ich zu titrieren.

Erster Rückstand (von der ersten Ausätherung): 0·2715 g verbrauchten  $18\cdot39\text{ cm}^3$  n. KOH; unter der Annahme, dass wir es mit einer einbasischen Säure zu thun haben, würde sich daraus das Moleculargewicht derselben zu  $147\cdot6$  ergeben.

Vierter Rückstand: 0·1024 g verbrauchten  $7\text{ cm}^3$  n. KOH; daraus  $M = 146\cdot3$ .

Den zweiten Rückstand führte ich in das Ca-Salz über: 0·0967 g verloren im Toluolbade 0·0036 g  $H_2O$ . Beim Glühen hinterblieben 0·0163 g CaO =  $17\cdot51\%$  des wasserfreien Salzes.

Diese Bestimmungen deuten auf eine Säure vom Moleculargewichte 146, welches der Oxysäure  $C_7H_{14}O_3$  entspricht; näher untersuchen konnte ich dieselbe wegen der minimalen Mengen nicht.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde, wie angegeben, nach Neutralisierung mit KOH stark eingeeengt; dann übersättigte ich mit  $H_2SO_4$  und ätherte längere Zeit im Schacherl-Extractor aus. Beim Abdunsten des Äthers hinterblieb ein unreiner kystallinischer Rückstand, der umkrystallisiert, auf einer Thonplatte mit Ligroin behandelt und im Vacuumexsiccator getrocknet wurde. So gereinigt war er rein weiß und schmolz, bei  $100^\circ$ . Eine Lösung der Substanz, die stark sauer reagiert, wurde durch ammoniakalische  $CaCl_2$ -Lösung sofort gefällt.

0·1100 g verloren im Toluolbade 0·00115 g. Beim Glühen hinterblieben 0·0474 g CaO =  $43\cdot55\%$  des wasserfreien Salzes (Theorie für oxalsäuren Kalk:  $43\cdot75\%$ ).

Es war daher kein Zweifel, dass ich Oxalsäure vor mir hatte.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass es mir gelungen ist, ein Aldol- aus Isovaler- und Acetaldehyd von der Formel  $C_7H_{14}O_2$  darzustellen; dasselbe gibt ein Oxim, das bei  $144^\circ$  ( $25\text{ mm}$ ) siedet, und eine Oxysäure  $C_7H_{14}O_3$ . Durch Wasserabspaltung erhält man einen ungesättigten Aldehyd von der Formel  $C_7H_{12}O$ , durch oxydative Spaltung desselben unter den angegebenen Bedingungen: Isovaleriansäure, Essigsäure und Oxalsäure, sowie eine Säure vom Moleculargewichte 146. Die Reduktion des Aldols zum Glycol gelang mir trotz öfterer Versuche bis jetzt nicht.

Ich hoffe, die Constitution des Aldols, die aus den vorstehend angegebenen Spaltungen nicht ganz klar wird, demnächst feststellen zu können.

---

Zum Schlusse erfülle ich eine angenehme Pflicht, wenn ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, für stete Theilnahme und freundlichen Rath auf das innigste danke.

---