

Über die Condensation des Isobutyraldehyds mit Propionaldehyd

von

Dr. Moriz Kohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

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

Vor einer Reihe von Jahren haben Lieben und Zeisel¹ im Verlaufe ihrer Studien »Über Condensationsproducte der Aldehyde und deren Derivate« durch Condensation des Propionaldehyds das Methyläthylacrolein und durch Condensation des Propionaldehyds mit Acetaldehyd den Tiglinaldehyd erhalten und die Constitution dieser Verbindungen in unzweideutiger Weise aufgeklärt. Über die Condensation des Propionaldehyds mit Furfurol ist von G. Schmidt² berichtet worden, während v. Miller und Kinkelin³ den durch Condensation von Propionaldehyd mit Benzaldehyd entstehenden α -Methylzimtaldehyd zum Gegenstande der Untersuchung gemacht haben.

Über Anregung des Herrn Hofrathes Prof. Dr. Ad. Lieben habe ich nun Isobutyraldehyd auf Propionaldehyd einwirken lassen, um so anschließend an die im hiesigen Laboratorium in den letzten Jahren durchgeführten Arbeiten,⁴ die zur Synthese der Homologen des Acetaldols führten, zu einem noch fehlenden Gliede in der Reihe der β -Oxyaldehyde zu gelangen.

Analog der bei der Condensation des Isobutyraldehyds mit anderen Aldehyden gemachten Beobachtung, dass seine

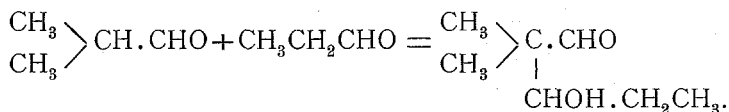
¹ Monatshefte für Chemie, IV, S. 10 u. f.; ebenda, VII, S. 53 u. f.

² Berl. Ber., 14, 574.

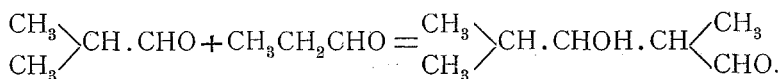
³ Berl. Ber., 19, 526.

⁴ Monatshefte für Chemie, XVII, 643, 672, XVIII, XIX, XX.

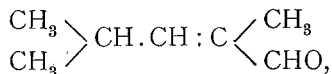
Condensationsfähigkeit im wesentlichen auf der Tendenz seines α -Wasserstoffatoms, an die Aldehydgruppe anderer Aldehyde sich unter Bildung der CHOH-Gruppe anzulagern, beruht, musste ich auch im vorliegenden Falle eine in diesem Sinne verlaufende Reaction erwarten:



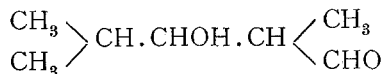
Meine Untersuchungen, deren Ergebnisse ich in den folgenden Blättern niederlegen will, haben es hingegen sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Aldolcondensation von Isobutyraldehyd mit Propionaldehyd in dem anderen Sinne erfolgt, wie es zwar nach der Regel von Lieben und Zeisel möglich erscheint, aber von dem bisher beobachteten Verhalten des Isobutyraldehydes abweicht:



Für Aldole dieser Constitution ist es aber eine charakteristische Eigenschaft, bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke unter Abspaltung von Wasser in Homologe des Acroleins überzugehen. Auch das von mir studierte additionelle Condensationsproduct aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd lieferte hiebei den ungesättigten Aldehyd der Structur



woraus sich dann selbstverständlich auch die Constitution des Aldols als

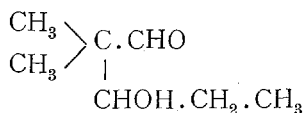


ergeben würde.

Es soll indes gleich hier bemerkt werden, dass die Bildung dieses ungesättigten Aldehyds auf diesem Wege nur in sehr geringer Menge erfolgte, während als Hauptreaction der Zerfall in die beiden Aldehyde beobachtet wurde, ein Verhalten, das

im Lichte der Auffassung des Herrn Hofrathes Lieben nicht ganz dem des Acetaldots, Propionaldots und Valeraldots an die Seite zu stellen wäre, die ja doch alle ziemlich glatt in die correspondierenden ungesättigten Aldehyde übergehen, sondern natürlich weit eher an die ausgeprägte Tendenz des Isobutyraldots und der analog constituirten β -Oxyaldehyde zum Zerfalle in ihre Componenten erinnern würde.

Allerdings könnte, wenn man die Formel



als den wahrscheinlichen Ausdruck der Constitution des Aldols auffassen würde, die, wenn auch so geringe, Entstehung des ungesättigten Condensationsproductes kaum eine plausible Erklärung finden.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen will ich mit der Darlegung meiner Versuchsergebnisse beginnen.

Das Aldol.

Als condensierendes Agens habe ich mich der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Pottaschelösung bedient, die auch Thalberg zur Bereitung des Propionaldots und Brauchbar zur Bereitung des Isobutyraldots in Anwendung gebracht haben.

Äquimoleculare Mengen reinen Propionaldehyds¹ und acetonefreien Isobutyraldehyds,² den ich nach Fossek's Methode durch Entpolymerisieren der trimolecularen Paraform mir bereitet hatte, wurden in gut schließender Stöpselflasche mit dem gleichen Volum der gesättigten Pottaschelösung zusammengebracht und bis zur eintretenden Erwärmung geschüttelt. Die unter bedeutender Temperaturzunahme nunmehr verlaufende Reaction durch äußere Kühlung einzuschränken, war überflüssig, da die Bildung hochsiedender, durch Verharzung der Aldehyde entstehender Condensationsproducte niemals beobachtet wurde. Nach dem Erkalten ist der Aldehydgeruch fast

¹ Siedepunkt 49 bis 51°. Vergl. Lieben und Zeisel, Monatshefte für Chemie, IV, 14.

² Siedepunkt 63 bis 64° (Monatshefte für Chemie, IV, 660).

vollständig verschwunden und eine Contraction der ursprünglichen Aldehydschichte zu constatieren, die jetzt milchig trübe erscheint und eine außerordentlich zähflüssige Consistenz angenommen hat. Das dicke Öl wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Verjagen des Äthers resultierende Rückstand einer sorgfältigen Fractionierung im Vacuum unterzogen. Nach dieser mit mehr oder minder großen Substanzverlusten verbundenen Destillation geht die Hauptmenge unter einem Drucke von 20 *mm* von 98 bis 100° über.

Die Elementaranalysen ergaben die Zahlen:

- I. 0·2601 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2537 *g* Wasser und 0·6118 *g* Kohlensäure.
- II. 0·2587 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2497 *g* Wasser und 0·6099 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_{14}O_2$
C	64·15	64·29	64·61
H	10·83	10·72	10·77

Der Körper stellt somit — wenigstens den Analysenresultaten gemäß — das gesuchte Aldol dar, und sein chemisches Verhalten bestätigte den Aldolcharakter. Die Anwesenheit einer Aldehydgruppe konnte durch Oximierung nachgewiesen werden. Desgleichen konnte durch Reduction das entsprechende Glycol $C_7H_{16}O_2$ und durch Oxydation die Oxysäure $C_7H_{14}O_3$ erhalten werden.

Es erscheint bemerkenswert, dass das nicht destillierte Rohproduct noch stets mit Isobutyraldol und auch mit Propionaldol verunreinigt ist. Die vollständige Abtrennung dieser Aldole von dem der Hauptmenge nach entstandenen gemischten Aldol auf dem Wege der fractionierten Destillation ist zwar nicht unmöglich, aber immerhin mit gewissen Schwierigkeiten verbunden.

So erhält man immer bei der Vacuumdestillation des Rohaldols eine oberhalb 100° im Vacuum siedende Endfraction,

die nach oftmaliger Rectification bei 106 bis 108° bei 17 *mm* übergeht und auch durch die Elementaranalyse mit Isobutyraldol sich identificieren ließ:

- I. 0·1783 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1742 *g* Wasser und 0·4377 *g* Kohlensäure.
 II. 0·2042 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1992 *g* Wasser und 0·4989 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_{10}O_2$
C	66·95	66·63	66·66
H	10·85	10·83	11·11

Brauchbar¹ gibt den Siedepunkt des Isobutyraldols zu 104 bis 109° bei 17 *mm* an.

Auf die Anwesenheit von Propionaldol im Rohproducte gestattet das Entstehen von Methyläthylacrolein bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke einen Schluss. Um nun das Methyläthylacrolein nachzuweisen, wurde das Rohaldol durch zweistündiges Kochen unter Rückfluss zerlegt und aus den Zersetzungsproducten durch wiederholte Destillation eine Fraction um 140° isoliert. Dieses Product, das mit einer allerdings relativ geringen Menge des bei der Zersetzung des gemischten Aldols entstehenden ungesättigten Aldehyds $C_7H_{12}O$ verunreinigt sein mochte, wurde der Oximierung mit den berechneten Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und wasserfreier Soda in alkoholisch-wässriger Lösung unterworfen. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert, das im Rückstande ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und nach Verjagung desselben im Vacuum fractioniert. Unter einem Drucke von 15 *mm* begann bei 92° die Destillation einer wasserhellen Flüssigkeit, die zum großen Theile in der Vorlage zu einem weißen Krystallbrei erstarrte. Derselbe wurde zur Entfernung des anhaftenden öligen Oxims $C_7H_{13}NO^2$ scharf abgepresst und aus Ligroin umkrystallisiert.

¹ Monatshefte für Chemie, XVII, 638.

² Dieser Körper wird später beschrieben. (S. 43.)

Ich erhielt so derbe, flache Nadeln, die, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, zwischen 46 und 47° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit Soloninas¹ Angabe bezüglich des Methyläthylacroleinoxims (48 bis 49°) nahe überein.

Das Aldol aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd ist in frisch destilliertem Zustande eine wasserhelle ölige Flüssigkeit, die nach einiger Zeit außerordentlich zähflüssig wird. Es ist von schwachem, an die beiden Aldehyde erinnerndem Geruche. Schwer löslich ist es in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol, von intensiv bitterem, brennendem Geschmacke.

Für seine Constitution beweisend ist zunächst sein Verhalten bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke. Hierbei zerfällt es zum allergrößten Theile in die beiden Aldehyde.² In sehr geringer Menge entsteht dabei ein ungesättigter Aldehyd $C_7H_{12}O$, der in der Fraction 140 bis 160° enthalten ist. Dieselbe wurde zur Entfernung des vielleicht noch spurenweise darin enthaltenen Methyläthylacroleins mit Sulfitlauge einmal durchgeschüttelt, dann mit einer verdünnten Natriumbicarbonatlösung zur Entfernung der anhaftenden schwefligen Säure digeriert und nach dem Trocknen destilliert. Die Hauptmenge gieng dabei von 140 bis 150° und der weitaus größte Theil von 145 bis 150° über. Auch in seinem Geruche war der Körper völlig identisch mit dem auf anderem Wege bereiteten Aldehyd $C_7H_{12}O$. Desgleichen wies darauf die Moleculargewichtsbestimmung³ hin. 0·0201 g Substanz bewirkten beim Vergasen im Dampfe des siedenden Toluols nach Bleier-Kohn eine Druckerhöhung von 169·5 mm Paraffinöl. Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Toluol = 910):

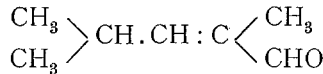
¹ Berl. Ber., 20; Ref. S. 699.

² Auf die Bildung von Acetaldehyd neben Crotonaldehyd bei der Destillation des Acetaldols unter gewöhnlichem Druck ist neuerdings von E. Charon (Ann. Chim. Phys. [7], 17, 197) hingewiesen worden.

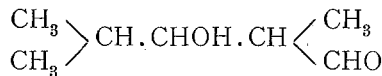
³ Zur Ausführung dieser und der anderen in dieser Arbeit angeführten Moleculargewichtsbestimmungen nach der schönen Methode von Bleier-Kohn hat mir weiland Dr. Leopold Kohn die Benützung seines Apparates gestattet und mir in liebenswürdiger Weise seine Unterstützung zutheil werden lassen, deren dankend zu gedenken ich schon aus tiefster Pietät für den nunmehr verewigten Forscher mich verpflichtet fühle.

$$m \dots \dots \dots 107 \cdot 91 \qquad \underbrace{\begin{array}{c} \text{Berechnet für} \\ \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O} \\ 112 \end{array}}$$

Da aber diesem ungesättigten Aldehyde, wie ich später noch zeigen will, zweifellos die Constitution



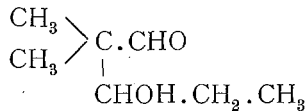
zukommt, so würde für das Aldol die Structur



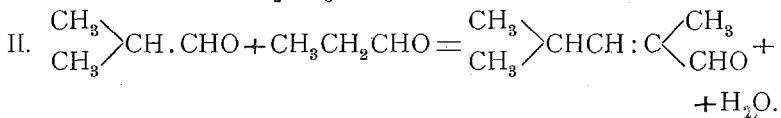
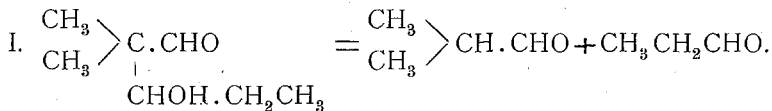
folgen.

Eine glattere Wasserabspaltung erleidet das Aldol, wenn man es mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat im geschlossenen Rohre auf 100° während 10 Stunden erhitzt. Bei der Destillation des Röhreninhaltes mit Wasserdampf erhält man ein gelbes, stark riechendes Öl. Durch Destillation konnte dasselbe in einen aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd bestehenden Vorlauf und eine dem Aldehyd C₇H₁₂O entsprechende Fraction zerlegt werden.

Wollte man für das Aldol die Constitution



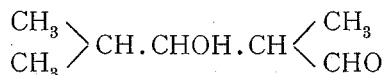
annehmen, so könnte die Bildung des Aldehyds C₇H₁₂O in der eben erwähnten Reaction nur so erklärt werden, dass nach erfolgter Aufspaltung in Isobutyraldehyd und Propionaldehyd eine Condensation dieser beiden Aldehyde unter Wasseraustritt in dem anderen Sinne vor sich gehen würde:



Wäre diese Annahme richtig, so müsste ein äquimoleculares Gemenge der beiden Aldehyde, in genau der gleichen Weise mit Natriumacetatlösung bei 100° im Rohre behandelt, gleichfalls den Aldehyd C₇H₁₂O liefern.

Das Ergebnis des Versuches bewies die Unrichtigkeit der gemachten Voraussetzung. Denn es ließ sich leicht constatieren, dass der gesammte Isobutyraldehyd unverändert blieb, während der Propionaldehyd zum großen Theile in Methyläthylacrolein übergeführt wurde.

In diesem differenten Verhalten des Aldols einerseits, des Aldehydgemenges andererseits gegenüber Natriumacetat ist ein zwar indirectes, aber, wie ich glaube, besonders wichtiges Argument zugunsten der Formel



gegeben.

Die Thatsache, dass ich bei diesem Condensationsversuche mit Natriumacetatlösung nicht den Aldehyd C₇H₁₂O erhalten konnte, muss übrigens leicht verständlich erscheinen. Denn nach den Beobachtungen von Lieben und Zeisel¹ ist der Propionaldehyd durch gesättigte Natriumacetatlösung bereits bei 100°, und zwar fast quantitativ zu Methyläthylacrolein condensierbar, während der Isobutyraldehyd erst bei 180°, und auch da nicht vollständig, unter dem Einflusse des gleichen Condensationsmittels die von Brauchbar und L. Kohn² aufgeklärte Estercondensation eingeht, bei der das primäre Octoglycolmonoisobutyrat entsteht.

Oximierung.

15 g Aldol wurden in alkoholisch-wässriger Lösung mit den berechneten Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und wasserfreier Soda zusammengebracht. Das Gemisch wurde mehrere Stunden stehen gelassen, schließlich zur Vollendung der Oximierung im Wasserbade am Rückflusskühler eine halbe

¹ Monatshefte für Chemie, IV, 16 u. f.

² Monatshefte für Chemie, XIX, 16.

Stunde in gelindem Sieden erhalten. Sodann wurde die Hauptmenge des Alkohols aus dem Wasserbade abdestilliert, die erkaltete Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium durch Abdestillieren vom Äther befreit. Der Rückstand, der Destillation im Vacuum unterzogen, gieng ohne einen Vorlauf unter einem Drucke von 21 *mm* constant bei 144° als ein farbloses, außerordentlich dickes Öl von Oximgeruch über.

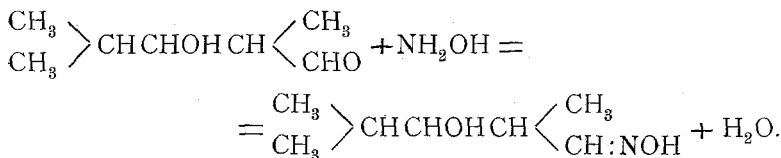
Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

0·2307 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2184 *g* Wasser und 0·4903 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}NO_2$
C.....	57·96	57·93
H	10·51	10·34

Die Oximbildung ist somit nach der Gleichung verlaufen:



Oxydation.

Die Oxydation wurde mit der auf ein O berechneten Permanganatmenge in saurer Lösung durchgeführt. In ungefähr $1\frac{1}{2}$ *l* Wasser, das mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt war, wurden 20 *g* Aldol suspendiert und eine wässrige Lösung der erforderlichen Permanganatmenge allmählich hinzugefügt. Als nach kurzer Zeit Entfärbung eingetreten war, wurde der ausgeschiedene Braunstein filtriert und die Flüssigkeit hierauf der Destillation im Wasserdampfstrom unterzogen, um die Trennung der flüchtigen (*A*) von den nicht flüchtigen (*B*) Oxydationsproducten durchzuführen.

A. Mit den ersten Antheilen des stark sauer reagierenden Destillates gieng ein Öl über, das sich in einem Überscusse

des übergehenden Wassers wieder löste. Als nach mehrstündiger Destillation die saure Reaction im Destillate abzunehmen begann, wurde unterbrochen. Das Destillat wurde, um die freien Säuren zu binden, durch Digestion mit überschüssigem kohlensauren Kalk neutralisiert und dann zur Hälfte abdestilliert. Durch wiederholtes Abdestillieren des jetzt erhaltenen Destillates konnte jenes ursprünglich in Lösung gegangene neutrale Öl gewonnen werden. Dasselbe ließ sich bei der Destillation leicht in zwei Hauptfractionen zerlegen, deren niedere (49 bis 70°) ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Propionaldehyd war, während die höher siedende (135 bis 140°) unschwer als Methyläthylacrolein¹ erkannt wurde.

Der die Calciumsalze der flüchtigen Säuren enthaltende Destillationsrückstand wurde sammt dem überschüssigen kohlensauren Kalk auf dem Wasserbade eingeengt, filtriert und aus dem Filtrate durch Abdampfen ein undeutlich krystallisiertes Kalksalz erhalten, das nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure durch Abdestillieren mit Wasserdampf eine wässrige Lösung der freien Säuren lieferte. Dieselbe, durch Kochen mit Silberoxyd in Silbersalze übergeführt, schied drei Fractionen ab, die vacuumtrocken zur Analyse gelangten.

- I. Fraction (am schwersten lösliches Salz): 0·3833 g gaben beim Abglühen 0·2236 g Silber.
 II. Fraction: 0·3293 g gaben 0·1959 g Silber.
 III. Fraction (am leichtesten lösliches Salz): 0·1417 g gaben 0·0854 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_3H_5O_2Ag$
Ag	58·34	59·49	60·27	59·66

Diese Zahlen zeigen, dass die flüchtige Säure im wesentlichen Propionsäure ist, während Isobuttersäure und Essigsäure in viel geringerer Menge entstanden sind. Es muss

¹ Das Methyläthylacrolein dürfte seine Entstehung der Condensation des bei der Aufspaltung einer geringen Aldolmenge frei gewordenen Propionaldehydes verdanken.

übrigens betont werden, dass diese Untersuchung der flüchtigen Säuren keineswegs als brauchbares Argument in der Constitutionsfrage des Aldols herangezogen werden darf, da ja die Oxydation von einer gleichzeitigen partiellen Aufspaltung in die componierenden Aldehyde begleitet ist, und somit die nachgewiesenen flüchtigen Säuren jedenfalls zum Theile ihre Entstehung der weitergehenden Oxydation dieser Aldehyde verdanken dürften.

B. Nun gieng ich an die Untersuchung des bei der ersten Wasserdampfdestillation gebliebenen Rückstandes, der die fixe Säure enthalten musste. Der sauer reagierende Kolbeninhalt wurde mit Kalilauge neutralisiert, auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeeengt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit Äther ausgezogen. Der ätherische Extract hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers eine dicke, stark gelb gefärbte Masse, die jedoch, wie aus dem Geruche zu schließen war, auch noch mit flüchtigen Fettsäuren verunreinigt war. Da dieselben sich durch Stehen im Vacuum über Ätzkali nicht leicht entfernen ließen, wurde der zähe Syrup in Wasser gelöst und neuerlich der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis auch die letzten Spuren der sauren Reaction des übergehenden Wassers vollständig geschwunden waren. Der Destillationsrückstand wurde dann wieder ausgeäthert. Das vom Äther befreite Product war jetzt zwar von Fettsäuren frei, aber noch mit färbenden Verunreinigungen gemengt, deren Entfernung durch Darstellung eines reinen Kalksalzes versucht wurde.

Zu diesem Ende wurde die Säure in concentrirter wässriger Lösung durch Kochen mit überschüssigem kohlen sauren Kalk neutralisiert, die filtrierte Lösung nach Entfärbung mit Thierkohle auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingeeengt und das zwischen Fließpapier trocken gepresste Salz der Analyse unterzogen.

Der Versuch, das Krystallwasser zu bestimmen, ergab:

- I. 0·4383 g verloren beim scharfen Trocknen im Toluolbade
0·0621 g Wasser.
- II. 0·3762 g des so getrockneten Salzes lieferten, bis zum constanten Gewichte geglüht, 0·0632 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{13}O_3)_2Ca + 3H_2O$
H ₂ O	14·17	14·06
Ca	10·29	10·41

Und für das wasserfreie Salz gerechnet:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{13}O_3)_2Ca$
Ca	11·99	12·12

Durch Zerlegen dieses reinen Kalksalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Filtration vom ausgeschiedenen Calciumsulfat wurde eine wässrige Lösung der freien Säure gewonnen, die mit Äther ausgezogen wurde. Nach dem Abdunsten desselben blieb sie in Form eines farblosen Syrups zurück und erstarrte nach längerem Verweilen im Vacuum zu einem compacten, weißen, aus feinen, verästelten Nadeln bestehenden Krystallkuchen vom Schmelzpunkte 97°.

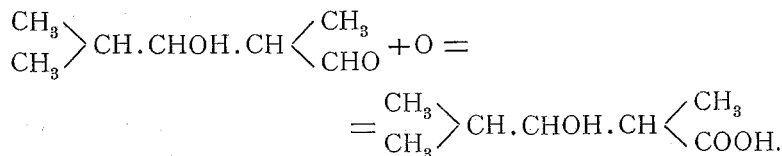
Die Verbrennungsanalyse ergab:

0·2342 g Substanz lieferten 0·2030 g Wasser und 0·4977 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O_3$
C	57·95	57·53
H	9·63	9·59

Diese Oxysäure ist in der folgenden Weise entstanden:



Eine β -Oxyisohexylsäure dieser Constitution ist von Pospiechow¹ durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge

¹ Journal der russischen phys.-chem. Gesellschaft, 29, 420 (referiert im Chem. Centralblatt, 1897, II, 571 und im Ergänzungsbande I zu Beilsteins Handbuch, S. 230).

von Isobutyraldehyd und α -Monobrompropionsäureester¹ erhalten worden. In Übereinstimmung mit meinen Beobachtungen beschreibt er seine Säure als syrupartige, in Wasser wie auch in Äther lösliche Flüssigkeit, ihr Kalksalz als warzenförmig krystallisiert und $3\text{H}_2\text{O}$ enthaltend. Hingegen erwähnt er nichts von Versuchen, die Säure zur Krystallisation zu bringen, so dass er vermuthlich diesen Umstand übersehen haben dürfte.

Reduction.

20 g Aldol wurden in ungefähr einem Liter Wasser suspendiert und jene Menge Alkohol hinzugefügt, die eben zur Entstehung einer klaren Lösung erforderlich war. Dann wurde die dreifache Menge des auf 2H berechneten Aluminiumamalgams, das ich mir nach Liebens Vorschrift durch Schütteln von Aluminiumblechstreifen mit starker Lauge bei Gegenwart von Quecksilber und Abspülen mit Wasser bereitet hatte, eingetragen. Sofort trat lebhafte Wasserstoffentwicklung, begleitet von einiger Temperaturerhöhung, ein, und nach 24 Stunden war stets das ganze Amalgam aufgebraucht. Die ausgeschiedene Thonerde wurde an der Pumpe filtrirt, mit Alkohol neuerlich verrieben und einige Zeit stehen gelassen, schließlich wieder abgesaugt. Die Filtration gieng stets leicht und schnell vonstatten und lieferte ein klares Filtrat, das durch Abdestillieren im Vacuum vom Alkohol und zum größten Theile auch vom Wasser befreit wurde. Dabei konnte immer — namentlich aber gegen Schluss der Destillation — das Mitgehen von Öltröpfchen ins Destillat bemerkt werden. Es hat sich indess bei der Untersuchung dieser Destillate gezeigt, dass hauptsächlich das unveränderte Aldol auch im Vacuum so leicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist, das entstandene Glycol hingegen nur in sehr geringer Menge dabei mitgeht. Der von der Hauptmenge des Wassers befreite Rückstand wurde längere Zeit im Vacuum unter Durchsaugen von Luft auf 100° erhitzt, wobei die letzten Reste des anhaftenden Wassers und auch die geringe Menge des

¹ S. Reformatzky hat im Journal für prakt. Chemie, 54, 469 eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Synthesen und ebenda, 54, 477 eine Übersicht über das Verhalten der so dargestellten β -Oxysäuren gegeben.

unveränderten Aldols entfernt wurde. Zuletzt destillierte unter einem Drucke von 17 *mm* constant von 117 bis 118° eine wasserhelle, außerordentlich dicke Flüssigkeit, die bei 740 *mm* von 215 bis 216° (uncorr.) übergeht. Schon die Elementaranalyse dieser Substanz ließ keinen Zweifel, dass das Glycol $C_7H_{16}O_2$ vorliegt. Aber erst nach mehrtägigem Stehen in kühlen Räumen beginnt aus der dicken Mutterlauge die Abscheidung des völlig reinen Körpers in Form von stern- und nadelförmigen Krystallaggregaten, bis schließlich die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Ligroin, worin sie schwer löslich sind, gewaschen und, nachdem sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet waren, der Analyse unterzogen.

0.1661 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.1790 *g* Wasser und 0.3856 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

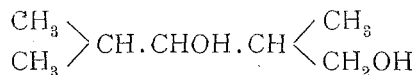
	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{16}O_2$
C	63.31	63.63
H	11.97	12.12

Eine Bestätigung des Ergebnisses der Elementaranalyse bot die Moleculargewichtsbestimmung.

0.0156 *g* Substanz bewirken, nach der Methode von Bieier-Kohn im Xyloldampf vergast, eine Druckerhöhung von 113 *mm* Paraffinöl (Constante für Xylol = 978). Daraus berechnetes Moleculargewicht:

	Berechnet für $C_7H_{16}O_2$
<i>m</i>	135
	132

Die Reduction des Aldols hat somit zum β -Glycol



geführt. Dieser Körper bildet ein lockeres Haufwerk einer reinweißen und vollkommen geruchlosen Krystallmasse, die an feuchter Luft zerfließlich ist. Nach scharfem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure schmilzt sie zwischen 58 und 59°

zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 60° sich bereits vollkommen aufgehellt hat. Die wieder erstarrte Substanz zeigt beim neuerlichen Schmelzen genau das gleiche Verhalten. Sie ist ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Äther und Alkohol, hingegen schwer löslich in Ligroin.

Als ich das Glycol mit der zwanzigfachen Menge einer 25procentigen Schwefelsäure zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht hatte, war auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein lichtgelbes, intensiv campherartig riechendes Öl ausgeschieden, das mit Wasserdampf destilliert werden konnte. Bei der Fractionierung des vom Wasser getrennten und mit Chlorcalcium getrockneten Productes konnte ich eben noch mit Sicherheit feststellen, dass die nieder siedenden Antheile starken Camphergeruch zeigten, während die höher siedenden Fractionen nur schwachen Geruch aufwiesen. Da mir aber keine genügenden Mengen von Glycol zur Verfügung standen, um mir zur Analyse und zur weiteren Untersuchung hinreichende Quantitäten dieser Körper darzustellen, die jedenfalls die dem Glycol entsprechenden Oxyde repräsentieren, habe ich es vorderhand unterlassen, die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure weiter zu verfolgen.

Die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen in dem Glycol konnte durch Acetylierung nachgewiesen werden. Zu diesem Zwecke wurde es mit seinem mehrfachen Gewichte frisch destillierten Essigsäureanhydrids zwölf Stunden im Kanonofen auf 160° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde durch Abdestillieren im Vacuum von der Hauptmenge des Anhydrids befreit, der Rückstand mit verdünnter Sodalösung, hierauf mit Wasser gewaschen und schließlich mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und nach Entfernung des Äthers im Vacuum destilliert. Unter einem Drucke von 18 *mm* gieng von 116 bis 117° eine wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm esterartigem Geruche über, die bei 748 *mm* unzersetzt von 226 bis 227° (uncorr.) siedete. Die Analyse ergab:

0·2400 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1950 g Wasser und 0·5341 g Kohlensäure.

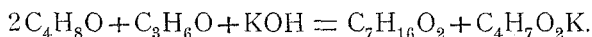
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$
C	60·69	61·11
H	9·03	9·25

Durch diesen Versuch erscheint der Körper als zweiwertiger Alkohol charakterisiert.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Propionaldehyd.

In Ergänzung meiner Untersuchung über die Aldolcondensation des Isobutyraldehyds mit Propionaldehyd schien es mir nicht unwichtig, die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Gemenge dieser Aldehyde zu studieren, wobei Bildung eines Glycols¹ erwartet werden konnte:



Bei meinen Versuchen hielt ich mich zunächst genau an die Angaben Fosseks,² indem ich nämlich auf zwei Molecüle Isobutyraldehyd ein Molecül Propionaldehyd und ein Molecül Kali in Anwendung brachte. Mit Rücksicht auf die Unbeständigkeit des Propionaldehyds Alkalien gegenüber habe ich mich einer nur siebenprocentigen alkoholischen Kalilösung bedient.

In die frisch bereitete alkoholische Kalilösung wurde das Gemenge der beiden Aldehyde langsam und unter häufigem Umschütteln einfließen gelassen. Die Flüssigkeit hatte sich dabei erwärmt und eine weingelbe Farbe angenommen. Nachdem alles eingetragen war, wurde bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches stehen gelassen und dann das freie Kali mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Nach dem Abdestillieren des Alkohols aus dem Wasserbade wurde Wasser bis zur Lösung des Kaliumsulfates zugesetzt und das ausgeschiedene

¹ Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, 664; ebenda, 1884, 119; Fossek und Svoboda, Monatshefte für Chemie, 1890, 383; Lieben, Monatshefte für Chemie, 1896, 68; Just, ebenda, 1896.

² Monatshefte für Chemie, 1883, 663 und Fossek und Svoboda, ebenda, 1890, 383.

Öl mit Äther ausgeschüttelt. Der nach Entfernung des Äthers verbleibende Rückstand lieferte, der Destillation im Vacuum unterzogen, nach einem leicht beweglichen, noch unter 100° übergegangenen Vorlaufe bei 16 mm eine zähflüssige, gelb gefärbte Hauptfraction von etwa 120 bis 140° .

Der Vorlauf destillierte unter Atmosphärendruck unzersetzt von 140 bis 150° und war identisch mit dem aus dem Aldol durch Wasserabspaltung erhaltenen ungesättigten Aldehyd, auf dessen genauere Beschreibung ich im folgenden noch zurückkommen werde.

Hingegen konnte das andere Product auch nach oftmaligem Fractionieren nicht auf ein schärferes Siedepunktintervall eingeeengt werden.

Da ich auf zwei Moleküle Isobutyraldehyd ein Molekül Propionaldehyd genommen hatte, und ein Molekül Isobutyraldehyd mit einem Moleküle Propionaldehyd unter Bildung des ungesättigten Condensationsproductes zusammengetreten war, so musste vermuthlich der überschüssige Isobutyraldehyd nach der Fossek'schen Reaction zu Octoglycol condensiert worden sein, das sich in der erwähnten Hauptfraction finden sollte. Doch ist es mir nicht gelungen, einen einwandfreien Nachweis für die Identität mit dem Fossek'schen Glycol zu erbringen, da das Product zweifellos viel zu sehr mit complexen Condensationsproducten verunreinigt war. Es war nicht beim Einsäen von Octoglycolkrystallen zum Erstarren zu bringen; auch destillierte es unter Atmosphärendruck nicht vollständig unzersetzt, sondern erst, nachdem theilweise Zersetzung erfolgt war, gieng die Hauptmenge oberhalb 220° über, so dass auch nach diesem Siedepunkte¹ die Anwesenheit des Fossek'schen Glycols wahrscheinlich erscheinen konnte.

Da ebenso eine ganze Reihe ähnlicher Versuche zur Darstellung eines Glycols negativen Erfolg hatte, ich aber auf diesem Wege, wenn auch in schlechter Ausbeute, das Condensationsproduct $C_7H_{12}O$ erhalten hatte, so habe ich zunächst darauf hingearbeitet, durch entsprechende Variirung der Versuchsbedingungen die Ausbeuten an diesem ungesättigten Aldehyd zu steigern.

¹ Der Siedepunkt des Fossek'schen Glycols liegt bei 222 bis 223°

Zu diesem Zwecke wurde zunächst ein äquimoleculares Gemenge der beiden Aldehyde für die Condensation verwendet und die Menge des Kalis vermindert. Ich habe ferner die erste Abtrennung des ungesättigten Aldehyds durch Destillation mit Wasserdampf vorgenommen.

Die Condensation gestaltete sich demgemäß wie folgt: Ein äquimoleculares Gemenge der beiden Aldehyde wurde in eine siebenprocentige alkoholische Kalilösung (1 Molecül Isobutyraldehyd entsprachen ungefähr $\frac{1}{3}$ Molecüle KOH) einfließen gelassen. Dabei wurde das Eintragen des Aldehydgemenges in der Weise geregelt, dass die Temperatur nicht über 25° steigen konnte. So wurde einerseits die Bildung hochsiedender, durch Verharzung der Aldehyde entstehender Condensationsproducte eingeschränkt, anderseits eine Temperatursteigerung bis zum Sieden der Aldehyde vermieden. Dann wurde eine Stunde stehen gelassen und nach der genauen Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser bis zur Lösung des Kaliumsulfates versetzt und der Destillation mit Wasserdampf solange unterworfen, als noch merkliche Mengen von Öl übergiengen. Eine nicht allzu geringe Menge des flüchtigen Öles war auch in dem abdestillierten Alkohol enthalten und konnte durch Ausfällen mit Wasser gewonnen werden. Das abgehobene Öl wurde nach dem Trocknen rectificiert.

Nach diesem Verfahren konnte eine ungefähr 20procentige Ausbeute an dem ungesättigten Aldehyd erzielt werden. Eine Steigerung dieser Ausbeute konnte nicht bewirkt werden, als ich eine nur fünfprocentige alkoholische Kalilösung verwendete, die Versuchstemperatur bedeutend herabsetzte und die Menge des Kalis noch reducierte. Es erwies sich ferner auch als unzweckmäßig, in das Aldehydgemenge die alkoholische Kalilösung einfließen zu lassen; denn bei Zusatz der ersten Antheile des Condensationsmittels ist die Reaction selbst bei ausgiebiger Kühlung eine sehr heftige und steigert sich leicht bis zum Sieden der Aldehyde.

Die Menge der nach der Wasserdampfdestillation zurückgebliebenen Producte war immer noch eine sehr erhebliche, und ich habe mich vergeblich bemüht, einen sicheren Einblick

in die Natur dieser Körper zu bekommen. Sie wurden mit Äther der Lösung entzogen und nach Verjagung desselben im Vacuum destilliert. Ich erhielt ein unter partieller Zersetzung innerhalb weiter Siedegrenzen übergegangenes Destillat. Da auch hier mehrfache Fractionierung nicht die Abscheidung einheitlicher Körper ermöglichte, versuchte ich, durch Auskochen mit Wasser ein eventuell entstandenes Glycol abzutrennen. Es wurde demnach das zähflüssige gelbe Öl in viel Wasser suspendiert und acht Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die erkaltete trübe Flüssigkeit wurde mit Ligroin ausgeschüttelt und so von dem Wasserunlöslichen befreit. Von der wässerigen Lösung wurde das Wasser im Vacuum abdestilliert. Es hinterblieb hiebei allerdings eine sehr geringe Menge eines schwach gelb gefärbten Rückstandes, der bei der Destillation unter Atmosphärendruck nicht ganz unzersetzt von etwa 220 bis 235° übergieng. Das gefärbte und stark riechende Destillat konnte nicht in fester Form erhalten werden, wiewohl man aus dem Siedepunkte auf die Anwesenheit des Glycols des Isobutyraldehyds schließen konnte und auch die Bildung der Isobuttersäure bei der Condensation dafür sprach.

Zur Untersuchung der bei der Condensation entstandenen Säure wurde die neutrale, von den mit Wasserdampf flüchtigen und auch von den fixen Producten befreite Lösung nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure abdestilliert. Dabei gieng ein stark saures Destillat über, in dem ein Tropfen eines campherartig riechenden Öles schwamm. Die Flüssigkeit wurde mit Sodalösung neutralisiert und wieder abdestilliert. Doch entzog sich das übergegangene Öl infolge seiner geringen Menge jeder weiteren Untersuchung. Aus der eingeengten Lösung des Natriumsalzes wurde die Säure mit verdünnter Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt und abdestilliert, endlich durch Kochen mit Silberoxyd in das Silbersalz übergeführt. Dasselbe wurde in vier Fractionen auskrystallisieren gelassen, deren erste und letzte analysiert wurde.

I. 0·1533 g vacuumtrockenes Silbersalz ließen 0·0849 g Silber.

IV. 0·1761 g vacuumtrockenes Silbersalz ließen 0·0974 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	IV.	$C_4H_7O_2Ag$
Ag	55·38	55·30	55·384

Die entstandene Säure ist also reine Isobuttersäure.

Darstellung und Eigenschaften des Aldehyds $C_7H_{12}O$.

Die Condensationsversuche mit alkoholischem Kali hatten unter verschiedenen Versuchsbedingungen mich nicht zum gewünschten Ziele der Isolierung eines Glycols geführt und, wiewohl in dieser Weise das ungesättigte Condensationsproduct $C_7H_{12}O$ zu erhalten war, so erschien es doch in Anbetracht der geringen Ausbeuten erforderlich, ein besseres Verfahren zur Darstellung dieses Körpers ausfindig zu machen.

Ich versuchte demnach die Anwendung einer verdünnten Natronlauge, die sich als glatt wirkendes Condensationsmittel¹ bereits in vielen Fällen bewährt hatte.

Mit Übergang der einzelnen, in kleinerem Maßstabe ausgeführten Vorversuche erwähne ich hier nur jenen Weg, dessen Einhaltung sich zur Erzielung guter Ausbeuten am günstigsten erwies:

Ein äquimoleculares Gemenge von acetonfreiem Isobutyraldehyd und reinem Propionaldehyd wurde zu dem zehnfachen Volum einer frisch bereiteten dreiprocentigen Natronlauge hinzugefügt. Beim Eintragen des Aldehydgemenges in die alkalische Lösung tritt gelinde Erwärmung und emulsionsartige Trübung ein, die sehr bald wieder verschwindet. Das Gemisch wurde unter häufigem Umschütteln zwei Stunden stehen gelassen und nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation im Wasserdampfströme solange unterzogen, als noch Öl übergieng. Es wurde vom Wasser durch Abheben getrennt und zur Entfernung der anhaftenden Säure, in die es schon durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes überzugehen

¹ Hoppe, Monatshefte für Chemie, IX, 637; G. Schmidt, Berl. Ber., 13, 2342 und 14, 574; Peine, Berl. Ber., 17, 2117; v. Miller und Kinkelin, Berl. Ber., 19, 526; Franke und L. Kohn, Monatshefte für Chemie, Octoberheft 1899.

beginnt, mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Alsdann über entwässertem Natriumsulfat¹ getrocknet, wurde es in einer Kohlensäureatmosphäre der Fractionierung unterzogen. Nachdem unveränderte Aldehyde übergegangen waren, destillierte die Hauptfraction von 140 bis 150° und gieng nach einer Reihe von Destillationen der Hauptmenge nach von 146 bis 148° über. Aus 72 g des Aldehydgemenges konnte ich nach diesem Verfahren 20 g des ungesättigten Aldehyds C₇H₁₂O erhalten.

Es resultiert auch immer eine geringe Menge oberhalb 150° siedender Producte, aus denen aber kein einheitlicher Körper mehr abgeschieden werden konnte. Die Elementaranalyse dieses ungesättigten Aldehyds bereitete mir Schwierigkeiten; ich erhielt, auch bei noch so vorsichtig geleiteter Verbrennung, in den Kohlenstoffzahlen einen Ausfall von fast 2%, so dass diese Analysenresultate allein mich noch keineswegs zur Aufstellung der empirischen Formel C₇H₁₂O berechtigten.

- I. 0·2758 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2783 g Wasser und 0·7420 g Kohlensäure.
 II. 0·1927 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1873 g Wasser und 0·5179 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₇ H ₁₂ O
C	73·37	73·29	75·00
H	11·21	10·80	10·72

Wiewohl also die von der Theorie geforderten Werte bedeutend von meinen Analysenzahlen differieren, so hat doch die Analyse reiner Derivate dieses Körpers keinen Zweifel obwalten lassen, dass wirklich das Condensationsproduct C₇H₁₂O vorliegt.

Es erscheint mir wahrscheinlich, dass die ungemein leichte Oxydierbarkeit dieser Substanz einerseits, anderseits die gleichzeitig sich ergebende Schwierigkeit, die letzten Antheile von

¹ Chlorcalcium eignet sich nicht als Trockenmittel, da es sich mit der Substanz verbindet.

Feuchtigkeit mit einem geeigneten Trockenmittel zu entfernen, die Ungenauigkeit der Analysen bedingen.

Für die Formel $C_7H_{12}O$ beweisender war die bereits (S. 27) erwähnte Moleculargewichtsbestimmung.

Dieses Condensationsproduct ist, frisch destilliert, in der Regel ein mehr oder minder stark gelb gefärbtes Öl, das beim Stehen in gut verschlossenen Gefäßen farblos wird. Es ist von durchdringendem, stechenden Geruch. Mit dem Tollens'schen Reagenz gibt es einen deutlichen Silberspiegel. Mit Phenylhydrazin verbindet es sich unter beträchtlicher Erwärmung zu einem rothbraunen Öl. Hingegen gibt es nur langsam und sehr träge beim Schütteln mit Sulfitlauge eine krystallinische Bisulfitverbindung. Es lieferte nicht die Lieben'sche Jodoformreaction, eine Thatsache, die auf die Abwesenheit der $CH_3 \cdot CO$ -Gruppe einen sicheren Schluss gestattete. Für den Aldehydcharakter der Substanz spricht ihr Verhalten bei der Einwirkung von Brenztraubensäure und β -Naphthylamin nach den Angaben Döbners.¹ Hierbei resultiert eine krystallinische Säure, die nach dem Auswaschen mit Äther in Ammoniak gelöst und aus der filtrierten ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure abgeschieden wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte der bei 97° getrocknete Körper einen um 215° (uncorr.) liegenden Zersetzungspunkt.

Der ungesättigte Charakter der Verbindung $C_7H_{12}O$ erhellt aus dem Verhalten gegenüber Brom, das unter Zischen und Erwärmung aufgenommen wird. Bevor aber noch die zur Sättigung erforderliche Brommenge verbraucht ist, tritt Missfärbung unter gleichzeitiger Bromwasserstoffabspaltung ein. In einwandfreier Weise wurde durch den folgenden Versuch bewiesen, dass hier eine Addition und keine Substitution erfolgt:

Zu der in Chloroform gelösten Substanz wurde bedeutend weniger als die berechnete Brommenge tropfenweise zugesetzt. Dann wurde mit Wasser kräftig durchgeschüttelt, das sogleich abgehoben und zur Prüfung auf Bromwasserstoff mit Silbernitratlösung versetzt wurde. Es entstand hiebei nicht einmal eine Spur einer Trübung.

¹ Berl. Ber., 27, 352 und 2020.

Es wurde auch versucht, quantitativ die addierte Brommenge zu bestimmen. Allein auch als zu der auf -12° abgekühlten Chloroformlösung der Substanz Brom hinzugegeben wurde, konnte Abspaltung von Bromwasserstoff bei Zusatz der letzten Bromtropfen beobachtet werden. Daher war auch der gefundene Wert ein niedriger als der berechnete.

0.4250 g nahmen, in Chloroform gelöst und bei -12° mit Brom bis zur eintretenden Färbung versetzt, 0.5338 g Brom auf, während sich für $C_7H_{12}Br_2O$ 0.6071 g Brom berechnen würden.

Als erstes gut charakterisiertes Derivat des Aldehydes $C_7H_{12}O$ wurde sein Oxim dargestellt.

Oximierung.

Die in Alkohol gelöste Substanz wurde mit concentrirten wässerigen Lösungen der berechneten Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und wasserfreier Soda zusammengebracht. Nachdem das Gemisch 12 Stunden stehen gelassen worden war, wurde der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert. Das im Rückstande ausgeschiedene Öl wurde mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers im Vacuum destilliert, gieng die gesammte Flüssigkeitsmenge unter einem Drucke von 17 mm constant bei 100° als ein farbloses Öl von glycerinartiger Consistenz und Oximgeruch über.

Die Analyse lieferte das folgende Resultat:

- I. 0.2005 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.1866 g Wasser und 0.4850 g Kohlensäure.
- II. 0.2128 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 21.25 cm^3 feuchten Stickstoff bei 750 mm und 14.5° C .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_{13}NO$
C	65.97	—	66.14
H	10.34	—	10.23
N	—	11.56	11.02

Die erhaltenen Analysenzahlen beweisen, dass dem Oxim die Formel $C_7H_{13}NO$ und somit dem Condensationsproducte die Formel $C_7H_{12}O$ zukommen muss.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Oxim.

Das Oxim wurde mit der vierfachen Menge frisch destillierten Essigsäureanhydrids zusammengebracht, in dem es sich unter bedeutender Erwärmung löste. Das erkaltete Gemenge wurde am Rückflusskühler bis zur eintretenden Verfärbung erhitzt, was noch vor erreichter Siedetemperatur erfolgt war. Dann wurde in das mehrfache Volum Wasser gegossen, mit Sodalösung neutralisiert, das ausgeschiedene Öl ausgeäthert und nach dem Verjagen des Äthers im Vacuum destilliert. Ohne einen nennenswerten Vorlauf gieng unter einem Drucke von 17 *mm* bei 122° eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm esterartigem Geruche über. Die Elementaranalyse lehrte, dass der Körper das Acetylderivat des Oxims ist.

0·2316 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1909 *g* Wasser und 0·5417 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{13}NOCH_3CO$
C	63·78	63·90
H	9·15	8·87

Diese Beobachtung konnte die Vermuthung veranlassen, dass das Oxim $C_7H_{13}NO$ ein Ketoxim wäre. Bei der Untersuchung der Einwirkung des Essigsäureanhydrids unter anderen Versuchsbedingungen hat sich aber gezeigt, dass ein Aldoxim vorliegt und die Bildung des Acetates primär der des Nitrils vorangeht.

8 *g* des Oxims wurden mit dem vierfachen Gewichte Essigsäureanhydrid gemengt und die erkaltete Flüssigkeit 4 Stunden im Einschmelzrohre auf 130 bis 140° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde nach der Neutralisation mit Sodalösung mit Äther ausgeschüttelt. Der von Äther befreite Rückstand lieferte nach mehrfachem Fractionieren folgende zwei Fractionen bei 17 *mm*:

- I..... 59 bis 64°,
- II..... 121 bis 122°.

Das höher siedende Product war identisch mit dem eben beschriebenen Acetylderivat $C_7H_{12}NO \cdot CH_3 \cdot CO$.

Die Analysen der nieder siedenden Fraction, deren Menge eine viel geringere war als die der höher siedenden, ergaben:

- I. 0·2060 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1872 g Wasser und 0·5760 g Kohlensäure.
- II. 0·2062 g Substanz lieferten 0·1842 g Wasser und 0·5739 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C	76·26	75·90
H	10·10	9·92

Und im Mittel berechnet sich aus diesen Zahlen:

	Berechnet für $C_7H_{11}N$	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_7H_{12}NOCH_3CO$
C	77·06	76·08	63·90
H	10·09	10·01	8·87

Schon diese Analysenresultate sprachen mit einiger Wahrscheinlichkeit dafür, dass die analysierte Fraction das Nitril $C_7H_{11}N$ ist, dessen Abtrennung von dem gleichzeitig in prävalierender Menge entstandenen acetylierten Oxim allerdings keine ganz vollständige war.

Doch habe ich festgestellt, dass dieses Acetylproduct, wenn man es acht Stunden lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 180° erhitzt, sich glatt in das Nitril überführen lässt.

Auf Grund dieser Beobachtung konnte ich jetzt die Darstellung des Cyanids direct aus dem Oxim in der folgenden Weise vornehmen:

Ein erkaltetes Gemenge von einem Gewichtstheile des Oxims mit der vierfachen Menge frisch destillierten Essigsäureanhydrids wurde im Einschmelzrohre im Kanonenofen acht Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Der stark braun gefärbte Röhreninhalt wurde nach der Neutralisation mit Sodalösung

der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei gieng das Nitril als fast farbloses Öl mit den ersten Antheilen über, während die harzigen und färbenden Verunreinigungen im Rückstande verblieben. Das vom wässerigen Destillate getrennte Öl wurde, nachdem es mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet war, rectificiert. Es destillierte unzersetzt von 162 bis 164° bei Atmosphärendruck über. Aus 30 g verarbeitetem Oxim erhielt ich über 20 g des analysenreinen Körpers.

Das Analysenresultat war jetzt:

0·2243 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1981 g Wasser und 0·6344 g Kohlensäure.

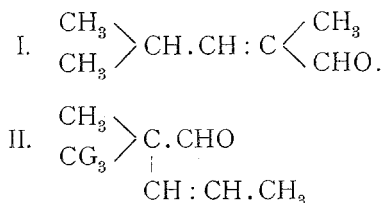
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₁₁ N
C	77·13	77·06
H	9·81	10·09

Das Cyanid ist ein wasserhelles, sehr leicht bewegliches Öl von betäubendem, an Blausäure und gleichzeitig an Chloroform erinnerndem Geruche. Bei 18 *mm* destilliert es von 62 bis 64°

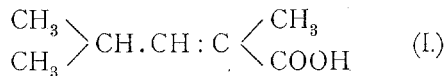
Es war nunmehr erforderlich, die Constitution dieses Isoheptennitrils in unzweideutiger Weise festzustellen. Es ließ sich erwarten, dass die Verseifung zur entsprechenden ungesättigten Säure entscheidende Aufschlüsse in dieser Richtung bieten dürfte.

Was den Aldehyd C₇H₁₂O betrifft, so konnten für denselben die folgenden beiden, dem Gesetze von Lieben und Zeisel entsprechenden Constitutionsmöglichkeiten in Betracht kommen:

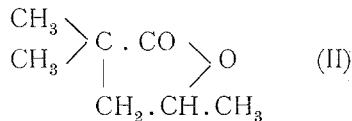


Nach der ersten Auffassung wäre er ein directes Homologes des Acroleins und somit ein $\Delta\alpha\beta$ -ungesättigter Aldehyd, während die zweite, allerdings a priori unwahrscheinlicher erscheinende Structurform einen $\Delta\beta\gamma$ -ungesättigten Aldehyd vorstellen würde. Unterscheidende Kriterien für diese beiden Möglichkeiten mussten sich aus dem Verhalten der zugehörigen Isoheptensäure ergeben. Da bekanntlich Fittig¹ in Gemeinschaft mit seinen Schülern die in der Reihe der ungesättigten Fettsäuren allgemein giltige Gesetzmäßigkeit festgestellt hat, dass $\Delta\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren bei kurzer Einwirkung einer mäßig concentrirten Schwefelsäure glatt in die isomeren γ -Lactone überführbar sind, hingegen $\Delta\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren dabei unangegriffen bleiben, so war damit ein Mittel gefunden, eine sichere Entscheidung zwischen jenen beiden, für den Aldehyd $C_7H_{12}O$ in Combination zu ziehenden Structurmöglichkeiten zu treffen. Es war aber selbstverständlich zuerst nothwendig, die ungesättigte Säure $C_7H_{12}O_2$ darzustellen, um dann ihr Verhalten bei der Einwirkung der Schwefelsäure prüfen zu können. In Anbetracht dieses Umstandes hielt ich es für gerathen, das Nitril $C_7H_{11}N$ direct mit einer ziemlich concentrirten Schwefelsäure zu verseifen.

Dabei war daher entweder die Bildung einer zur Lactonisierung ungeeigneten Isoheptensäure der Constitution



oder die Entstehung eines γ -Lactons der Structur



zu erwarten. Diese beiden Körper sind bekannt. Die Säure (I) ist von Kietreiber² durch Einwirkung von propionsaurem

¹ Annalen, 255, S. 11.

² Monatshefte für Chemie, XIX, 727 u. f. (Schon vor Kietreiber hat Pospiechow dieselbe ungesättigte Säure aus seiner Oxysäure durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Journal der russischen chem.-phys. Gesellschaft, 29, 124.)

Natrium und Propionsäureanhydrid auf Isobutyraldehyd nach der Perkin'schen Reaction erhalten worden. Das Lacton (II) ist von Anschütz und Gillet¹ durch Anhydrisierung der bei der Reduction der $\alpha\alpha$ -Dimethylävlinsäure (Mesitonsäure) entstehenden γ -Oxysäure dargestellt worden, und wird von den genannten Autoren als ein krystallinischer, bei 52° schmelzender Körper beschrieben.

Verseifung des Cyanids mit Schwefelsäure.²

8 g des Cyanids wurden mit einem Gemenge von 8 g concentrirter Schwefelsäure und 3 g Wasser zusammengebracht. Dann wurde in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen im Ölbade während drei Stunden auf 160 bis 180° erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit war der starke Geruch des Nitrils geschwunden, die auf der Schwefelsäure schwimmende Ölschicht hatte sich gebräunt und ein wenig an Volum zugenommen. Das Reaktionsgemisch wurde in ungefähr 1 l Wasser gegossen und die Flüssigkeit im Wasserdampfströme destilliert, so lange noch Öltröpfchen übergiengen. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und der nach Entfernung des Äthers resultierende Rückstand im Vacuum destilliert. Unter einem Drucke von 20 mm gieng ohne einen Vorlauf die gesammte Flüssigkeitsmenge constant von 121 bis 122° über.

Die Elementaranalyse ergab:

0.2540 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.2081 g Wasser und 0.6146 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$
C.....	65.99	65.62
H.....	9.10	9.37

Von dieser Säure wurde durch Kochen unter Rückfluss mit Wasser und kohlensaurem Kalk bis zum Verschwinden

¹ Annalen, 247, 107.

² Beckurts und Otto, Berl. Ber., 10, 262; Bayer und Herb, Annalen, 258, 9.

der sauren Reaction das Calciumsalz dargestellt. Aus der vom überschüssigen Calciumcarbonat filtrierten Lösung fiel beim Erkalten das Kalksalz in langen, seidenglänzenden, büschelförmig angeordneten Nadeln aus. Das vacuumtrockene Salz wurde der Analyse unterzogen.

I. 0·3067 g ließen beim Glühen 0·0573 g CaO.

II. 0·1848 g ließen beim Glühen 0·0353 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_7H_{11}O_2)_2Ca$
Ca	13·33	13·64	13·60

Durch genaue Neutralisation mit verdünntem Ammoniak und nachherige Fällung mit Silbernitratlösung erhielt ich das Silbersalz als voluminösen Niederschlag, der in einem großen Überschusse siedenden Wassers löslich war.

Die Elementaranalyse des sorgfältig ausgewaschenen und im Vacuum getrockneten Salzes lieferte die folgenden Zahlen:

0·2279 g des vacuumtrockenen Silbersalzes gaben bei der Verbrennung 0·0940 g Wasser, 0·3015 g Kohlensäure und 0·1056 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_7H_{11}O_2Ag$
C	36·08	35·74
H	4·58	4·68
Ag	46·34	45·95

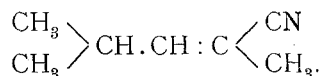
Nicht nur der Siedepunkt, sondern auch die Eigenschaften der freien Säure und ihrer eben beschriebenen Salze können es kaum zweifelhaft erscheinen lassen, dass sie identisch mit der Säure Kietreibers¹ ist.

Sie ist ein farbloses Öl von typischem, schwach brenzlichem Geruche, das in Wasser sehr schwer löslich ist. Unter Atmosphärendruck (749 mm) destilliert sie unzersetzt, bei 212°

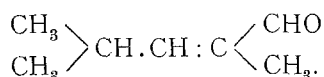
¹ A. a. O.

(uncorr.). Auch die träge Bromadditionsfähigkeit, auf die bereits Kietreiber hingewiesen hat, konnte ich beobachten.

Da nun für diese Säure schon auf Grund der Synthese Kietreibers sich die Constitution ergibt, und die von mir constatierte Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure beweist, dass keinerlei Neigung zur Lactonbildung obwaltet, so folgt hieraus, dass das von mir dargestellte Nitril das bisher unbekannte $\Delta\alpha\beta$ -Isoheptennitril der Constitution ist:



Die Säure selbst ist von Kietreiber treffend als Isobutyldenmethylessigsäure bezeichnet worden, sie kann aber auch als α -Methyl- β -Isopropylacrylsäure angesprochen werden. Mit hin ergibt sich die Constitution des ungesättigten Aldehyds als die eines Isobutyldenmethylacetaldehyds oder eines α -Methyl- β -Isopropylacroleins:



Wiewohl bereits durch diese Verseifung des Nitrils $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$ die Constitutionsfrage beim ungesättigten Aldehyd in einwandfreier Weise erledigt erscheint, habe ich noch weitere Argumente für die von mir festgestellte Constitutionsformel zu führen gesucht.

Verseifung des Cyanids mit Kalilauge.

12 g des Nitrils wurden im Silberkolben mit der vierfachen der berechneten Menge KOH in ungefähr 15procentiger Lösung am Rückflusskühler gekocht. Nach 20 Stunden war die Ammoniakentwicklung beendet und alles Öl verschwunden. Die stark alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein öliges Säuregemenge ausschied, und mit Äther mehreremale ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers wurde so lange im Wasserdampfströme destilliert, bis die saure Reaction des übergehenden Wassers geschwunden war. Trotzdem war der Destillationsrückstand noch immer

sauer. Denn, wie Fittig¹ zeigte, entstehen nicht nur aus den $\alpha\beta$ -, sondern auch aus den $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren beim Kochen mit Alkali mit Wasserdampf nicht flüchtige β -Oxy-säuren durch Hydratisierung. Dieser saure Destillationsrückstand wurde durch Kochen mit kohlensaurem Kalk in das Kalksalz übergeführt.

0·2345 g des im Toluolbade scharf getrockneten Salzes ließen beim Glühen 0·0404 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₇ H ₁₃ O ₃) ₂ Ca
Ca	12·28	12·12

Es wäre von besonderem Interesse gewesen, die Säure aus diesem Kalksalze frei zu machen, da sie sich mit der aus dem Aldol durch Oxydation erhaltenen β -Oxyisoheptylsäure hätte identificieren lassen müssen. Da ich aber infolge der außerordentlich geringen Menge der entstandenen Säure das gesammte Kalksalz zur Analyse aufgebraucht hatte, musste leider die experimentelle Prüfung der Identität beider Säuren unterbleiben.

Das die flüchtige Säure enthaltende, durch suspendierte Öltröpfchen emulsionsartig getrübe Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und das nach dem Verjagen des Äthers resultierende Product im Vacuum destilliert. Es gieng unter einem Drucke von 18 *mm* constant von 118 bis 119° über und war auch sonst vollständig identisch mit der bei der Verseifung des Nitrils mit Schwefelsäure erhaltenen Säure C₇H₁₂O₂.

Ich lasse die Analysen des Kalksalzes und des Silber-salzes folgen:

0·4031 g vacuumtrockenes Kalksalz ließen 0·0773 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₇ H ₁₁ O ₂) ₂ Ca
Ca	13·69	13·60

¹ Annalen, 283, S 47.

0·1323 g vacuumtrockenes Silbersalz lieferten 0·0612 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{11}O_2Ag$
Ag	46·26	45·95

Oxydation des Aldehyds $C_7H_{12}O$.

I. Oxydation durch atmosphärischen Sauerstoff.

Auf die Eigenschaft des Aldehydes $C_7H_{12}O$, schon beim Stehen an der Luft sich zu oxydieren, ist gelegentlich hingewiesen worden. Diese spontane Oxydation ist auch von einer Änderung des Geruches begleitet.

Das Product, das ich durch Stehen in offenen Gefäßen mehrere Wochen hindurch der Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt hatte, wurde mit Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. Dabei trat erhebliche Volumverminderung bei gleichzeitiger Kohlensäureentwicklung ein. Die aufschwimmende, unverändert gebliebene Substanz wurde durch Abheben von der alkalischen Lösung getrennt, welche letztere durch Abdampfen auf dem Wasserbade concentrirt wurde. Sodann wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die freigemachten Säuren im Wasserdampfströme destillirt. Das milchig trübe Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und der nach dem Abdestilliren des Äthers resultierende Rückstand im Vacuum destillirt. Zunächst gieng als Vorlauf eine sehr geringe Menge von niedersiedenden Fettsäuren über, die gelegentlich des mit Permanganatlösung ausgeführten oxydativen Abbaues des Aldehyds $C_7H_{12}O$ (III) genau untersucht wurden. Dann destillirte unter einem Drucke von 17 mm die ungesättigte Säure $C_7H_{12}O_2$ von 117 bis 118° constant über. Ich konnte sie mit dem auf anderem Wege erhaltenen Producte identificiren. Sie destillirte unter Atmosphärendruck bei 212° (uncorr.) und gab auch bei den Analysen Werte, die auf die Formel $C_7H_{12}O_2$ befriedigend stimmen.

0·1509 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1290 g Wasser und 0·3626 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$
C	65·53	65·62
H	9·49	9·37

0·1656 g vacuumtrockenes Kalksalz gab beim Glühen 0·0312 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$
Ca.....	13·41	13·60

0·1591 g vacuumtrockenes Silbersalz ließen beim Abglühen 0·0737 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{11}O_2Ag$
Ag	46·32	45·95

Die Formel $C_7H_{12}O_2$ ist auch bestätigt durch eine Moleculargewichtsbestimmung.

0·0298 g Substanz bewirkten beim Vergasen im Xyloldampfe nach Bleier-Kohn eine Druckerhöhung von 220 *mm* Paraffinöl (Constante für Xylol = 978). Daraus berechnetes Moleculargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$
<i>m</i>	132·5	128

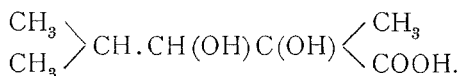
Die Entstehung dieser Säure bei spontaner Oxydation ist als eines der wichtigsten Argumente für den Aldehydcharakter des Körpers $C_7H_{12}O$ zu betrachten.

II. Verhalten der ungesättigten Säure $C_7H_{12}O_2$ bei weitergehender, vorsichtiger Oxydation.

Lieben und Zeisel¹ haben bei der Oxydation ihres Methyläthylacroleins außer der entsprechenden ungesättigten Säure,

¹ Monatshefte für Chemie, IV, 65.

der Methyläthylacrylsäure, eine fixe Säure erhalten, deren Constitution die genannten Forscher als die einer Dioxycaprinsäure erkannten und deren Bildung sie durch weitergehende Oxydation der Methyläthylacrylsäure erklärten. Das für ungesättigte Säuren charakteristische Verhalten, bei vorsichtiger Oxydation krystalinische Dioxyfettsäuren zu liefern, ist später von Al. Saytzeff¹ und Fittig² eingehend untersucht worden. Auch aus der dem Aldehyd $C_7H_{12}O$ zugehörigen α -Methyl- β -Isopropylacrylsäure wurde von Kietreiber³ durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei niedrigerer Temperatur ein krystalisiertes Dioxyderivat erhalten, dessen Constitution die einer α -Methyl- β -Isopropylglycerinsäure sein muss:



Bei der Wiederholung dieser Oxydation konnte ich neben der fixen Dioxysäure vom Schmelzpunkt 111 bis 112° (Kietreiber a. a. O. 114 bis 115°) ein neutrales, mit Wasserdampf flüchtiges Öl beobachten, das intensiven Camphergeruch zeigte, die Jodoformreaction deutlich lieferte und beim Schütteln mit Sulfitlauge zu einem Brei einer krystalinischen Bisulfitverbindung erstarrte. Allein die geringe Menge machte weder eine Siedepunktsbestimmung, noch eine Analyse möglich.

III. Oxydativer Abbau des ungesättigten Aldehyds mit Permanganat.

Zur Bestätigung der auf Grund der früheren Beobachtungen dem ungesättigten Aldehyde beigelegten Constitutionsformel schien es auch von Wichtigkeit, die Producte einer durchgreifenden Oxydation zu untersuchen.

Dabei war eine Aufspaltung des Molecüls an der Stelle der Doppelbindung und daher die Entstehung von Isobuttersäure und Brenztraubensäure zu erwarten. Bei der Unbeständigkeit

¹ Journal für praktische Chemie [2], 31, 541 (1885); 33, 300 (1886).

² Berl. Ber., 21, 919 und 920.

³ Monatshefte für Chemie, XIX, 733.

der Brenztraubensäure gegenüber Oxydationsmitteln ließ sich auch voraussehen, dass dieselbe durch eine weitergehende Oxydation zu Essigsäure aboxydiert werden dürfte.

37 g des ungesättigten Aldehyds wurden in ungefähr 1 l Wasser suspendiert und dann eine zweiprocentige Lösung der auf ein O berechneten Permanganatmenge einfließen gelassen. Nachdem die schwach saure Reaction der entfärbten Flüssigkeit durch Zusatz von sehr wenig Natriumbicarbonat abgestumpft worden war, unterwarf ich das Oxydationsgemisch sammt dem ausgeschiedenen Braunstein der Destillation im Wasserdampfstrom. Dabei gieng die unangegriffen gebliebene Substanz über. Die Destillation wurde solange fortgesetzt, als noch Öltröpfchen im Destillate zu bemerken waren. Nahezu die Hälfte der angewandten Substanzmenge erhielt ich in unverändertem Zustande zurück.

Der Destillationsrückstand wurde nach der Filtration vom Braunstein eingeengt und alsdann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nun wurde zur Trennung der eventuell entstandenen fixen Säuren von den flüchtigen Säuren neuerlich mit Wasserdampf destilliert. Im Rückstande blieb aber nichts mit Äther Ausziehbares zurück. Die ersten Antheile des Destillates, welche die in Wasser schwerer löslichen Säuren enthielten, waren milchig trübe und wurden gesondert aufgefangen. Sie wurden dann mit Äther ausgeschüttelt. Auch das später erhaltene Destillat, in dem keine suspendierten Öltröpfchen zu bemerken waren, wurde mit Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch Abdestillieren vom Äther befreit und das zurückgebliebene Säuregemenge im Vacuum destilliert. Die Hauptmenge gieng noch unterhalb 100° über; schließlich destillierte eine sehr geringe Menge der ungesättigten Säure $C_7H_{12}O_2$. Sie wurde zum Überflusse auch noch in ihr charakteristisches Kalksalz verwandelt.

0·2433 g vacuumtrockenes Kalksalz ließen 0·0472 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$
Ca	13·85	13·60

Der unterhalb des Siedepunktes der ungesättigten Säure übergegangene Vorlauf destillierte unter Atmosphärendruck von 110 bis 160°. Aus diesem Siedepunktsintervalle ist ersichtlich, dass ein Gemenge von Isobuttersäure und Essigsäure thatsächlich vorliegen konnte. Mit essigsauerm Phenylhydrazin gab dieses Säuregemenge keinerlei Fällung, was auf die Abwesenheit von Brenztraubensäure mit Sicherheit hinwies.

Durch Destillation wurden zwei Fractionen hergestellt:

A. Von 110 bis 130°.

B. Von 130 bis 160°.

Jede dieser beiden Fractionen wurde durch Kochen mit Silberoxyd in Silbersalze verwandelt. Durch fractionierte KrySTALLISATION erhielt ich von jeder dieser beiden Fractionen zwei Fractionen Silbersalze, also im ganzen vier Fractionen, die vacuumtrocken zur Analyse gelangten.

B. I. 0·4798 g vacuumtrockenes Silbersalz ließen 0·2668 g Silber.

II. 0·3923 g ließen 0·2290 g Silber.

A. I. 0·4557 g ließen 0·2609 g Silber.

II. 0·3773 g ließen 0·2248 g Silber.

In 100 Theilen:

	B Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_7O_2Ag$
Ag	55·60	58·37	55·38
	A Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_7O_2Ag$
Ag	57·25	59·58	55·38

Die in den Äther gegangenen Säuren bestehen somit hauptsächlich aus Isobuttersäure.

Zu untersuchen blieben jetzt noch die wässerigen Lösungen, die ich mit Äther ausgeschüttelt hatte. Hier mussten sich die in Wasser leicht löslichen Säuren finden. Durch Prüfung mit essigsauerm Phenylhydrazin konnte auch hier die Abwesenheit von Brenztraubensäure festgestellt werden.

Die vereinigten wässerigen Lösungen wurden zu zwei Dritteln mit Sodalösung neutralisiert und dann abdestilliert. Im Rückstande musste jetzt vermuthlich vorwiegend Essigsäure zurückgeblieben sein. Er wurde mit verdünnter Schwefelsäure

angesäuert und neuerlich abdestilliert. Das Destillat, durch Kochen mit Silberoxyd in Silbersalze übergeführt, schied zehn Fractionen eines gut krystallisierten und einheitlich aussehenden Silbersalzes ab. Die vacuumtrockenen Fractionen wurden analysiert.

I.	0·2347 g	ließen	0·1474 g	Silber.
II.	0·3484 g	»	0·2192 g	»
III.	0·2224 g	»	0·1401 g	»
IV.	0·2615 g	»	0·1647 g	»
V.	0·2132 g	»	0·1338 g	»
VI.	0·2683 g	»	0·1690 g	»
VII.	0·4348 g	»	0·2745 g	»
VIII.	0·2543 g	»	0·1604 g	»
IX.	0·2583 g	»	0·1641 g	»
X.	0·3461 g	»	0·2190 g	»

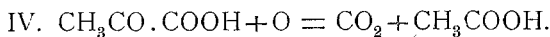
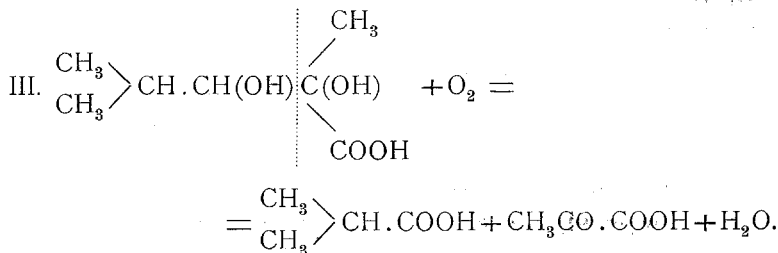
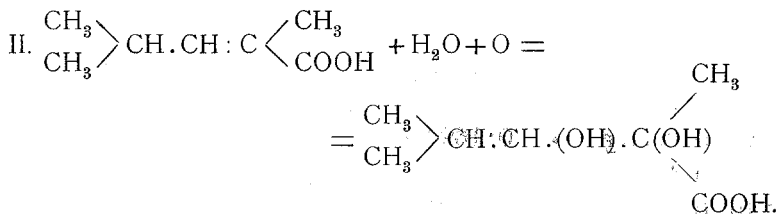
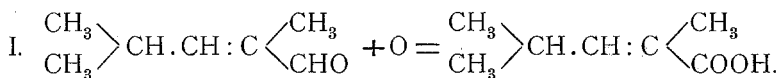
In 100 Theilen:

	Gefunden									
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Ag	62·80,	62·91,	62·99,	62·98,	62·76,	62·99,	63·13,	63·07,	63·53,	63·28
	Berechnet für									
	$C_2H_3O_2Ag$									
Ag	64·67									

Die Differenz in der Zusammensetzung ist also, wie diese Zahlen zeigen, eine sehr geringe bei sämtlichen zehn Fractionen, und selbst der Silbergehalt der letzten Fraction stimmt noch nicht scharf mit dem von der Theorie für das Silberacetat geforderten Werte überein. Aber es kann keineswegs in Frage gestellt werden, dass die Säure Essigsäure ist, wiewohl sie mit einer geringen Menge einer höheren Fettsäure, wahrscheinlich Isobuttersäure, gemengt sein muss. Es ist übrigens auch zu erwähnen, dass der Nachweis der Essigsäure hier von untergeordneter Bedeutung ist als der der Isobuttersäure, da nach der Angabe Erlenmeyers¹ Isobuttersäure selbst bei der Oxydation Essigsäure liefert.

¹ Berl. Ber., 3, 897 und 898.

Die gefundenen Oxydationsproducte stehen in guter Übereinstimmung mit der von mir ermittelten Constitution des ungesättigten Aldehyds. Schematisch lässt sich der gesammte Oxydationsverlauf in der folgenden Weise darstellen:



Durch äußere Umstände ist die Publication vorliegender, bereits Mitte März d. J. abgeschlossenen Abhandlung verzögert worden. Meine seither unterbrochenen Untersuchungen beabsichtige ich indes wieder aufzunehmen und behalte mir namentlich das Studium der Reduction des ungesättigten Condensationsproductes vor.

Ehe ich meine Ausführungen schließe, möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Dr. Ad. Lieben, für das große Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, und die stets lebenswürdige und unermüdliche Unterstützung durch Rath und That meinen tiefgefühltesten und ergebensten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.