

Über ein Aldol und Glycol aus Benzaldehyd und Propionaldehyd

von

Theodor Hackhofer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1900.)

Im Jahre 1886 stellten Miller und Kinkelin¹ aus Benzaldehyd und Propionaldehyd durch Condensation mittels zehnpromcentiger Natronlauge den Methylzimtaldehyd dar.

Ich unternahm nun die Aufgabe, mit denselben Aldehyden eine Aldolcondensation zu versuchen. Als condensierendes Agens wählte ich Pottasche, da sich dieses Mittel bei meinen früheren, mannigfachen, jedoch durchwegs erfolglosen Versuchen, aus Benzaldehyd und Acetaldehyd ein Aldol oder ein Derivat desselben zu erlangen, verhältnismäßig als das beste erwiesen hatte.

Das Aldol.

Äquimoleculare Mengen Benzaldehyd und Propionaldehyd wurden mit der gleichen Volummenge concentrirter Pottaschelösung angesetzt und geschüttelt.

Nach einer Stunde trat eine geringe Erwärmung ein, das Aldehydgemenge färbte sich etwas gelblich und wurde ein wenig dickflüssiger.

Nach 5 Stunden war die Reaction beendet.

Der Geruch nach den Aldehyden war fast ganz verschwunden, und das Condensationsproduct schwamm als sehr

¹ B. 19, S. 526.

dickflüssiges, etwas gelblich gefärbtes Öl über der Pottaschenlösung. Dieses Öl wurde im Extractionsapparate von Schacherl mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung zur gänzlichen Befreiung von etwa noch anhaftender Pottasche mit Wasser gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, der Äther abgesaugt und schließlich der Rückstand im Vacuum von 20 *mm* destilliert. Er zersetzte sich dabei glatt in seine Componenten, wie der Siedepunkt der beiden Fractionen, die ich erhielt, bewies.

Der Benzaldehyd wurde vollständig zurückgewonnen. Der Propionaldehyd gieng infolge seiner niedrigen Siedetemperatur im Vacuum fast gänzlich verloren. Es musste die Vorlage in Eis gekühlt werden, um einige Tropfen desselben zu erhalten.

Der Condensationsversuch wurde in gleicher Weise wiederholt und das Rohproduct bei einem Vacuum von 4 *mm*, welches durch eine Quecksilberluftpumpe erzielt worden war, destilliert. Es zeigte sich trotz des geringen Druckes der gleiche Zerfall.

Es mussten somit alle folgenden Versuche, die zur Identificierung und Charakterisierung dieses Körpers dienen sollten, mit dem auf andere Weise als durch Destillation möglichst gereinigten Rohproducte vorgenommen werden.

Der Condensationsversuch wurde ein drittesmal mit 128 g Benzaldehyd und 70 g Propionaldehyd ausgeführt, wobei jede Erwärmung und jede Berührung mit der Luft sorgfältig vermieden wurde.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass der auf diese Weise erhaltene Körper nicht im geringsten Brom addiere und somit gar keine Spur von Methylzimtaldehyd, der aus dem Aldole leicht durch Wasserabspaltung hätte entstehen können, vorhanden war, wurde er verbrannt.

0·3535 g Substanz gaben 0·94 g CO₂ und 0·235 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₂
C	72·52	73·17
H	7·38	7·32

Zur Ermittlung der Constitution dieses Körpers, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach das gewünschte Aldol war, versuchte ich die Reduction zum

Glycol.

30 g Aldol wurden mit dem doppelten der berechneten Menge Aluminiumamalgam in 2 l Wasser, dem zur besseren Löslichkeit des Aldols $\frac{1}{2}$ l Alkohol zugesetzt worden war, der Reduction ausgesetzt. Nach 48 Stunden war keine Wasserstoffentwicklung mehr bemerkbar. Die Thonerde wurde von der Lösung abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Der Alkohol und das Wasser wurden im Vacuum abdestillirt; es hinterblieb eine dicke, gelbe Flüssigkeit, die im Vacuum von 14 mm neben einem geringen Vorlaufe und einem kleinen Rückstande constant bei 171° übergieng.

Nachdem dieses vermuthliche Glycol durch wiederholte Destillation vollkommen gereinigt worden war, wurde ein kleiner Theil desselben bei normalem Drucke zum Sieden erhitzt. Es destillirte trotz des hohen Siedepunktes von 280° ohne merkliche Zersetzung und vollkommen constant.

Auf diese Weise erhielt ich eine 50procentige Ausbeute von diesem Körper.

Bei der Analyse gaben:

0·2435 g Substanz 0·6425 g CO_2 und 0·179 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$
C	71·96	72·27
H	8·17	8·43

Dieses Reductionsproduct, welches durch den folgenden Versuch als das gewünschte Glycol erkannt wurde, ist eine sehr schwer bewegliche, in Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht lösliche Flüssigkeit von schwach gelber Farbe und angenehmem Geruche.

Um mich vom Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen in diesem Körper zu überzeugen, stellte ich

das Diacetat

desselben her.

6 g Glycol wurden mit dem dreifachen der berechneten Menge Essigsäureanhydrid durch 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Sodann wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestilliert.

Der Rest wurde bei einem Drucke von 13 mm destilliert. Er gieng zwischen 180 und 185° über.

Diese Fraction wurde hierauf der Destillation bei gewöhnlichem Drucke unterworfen. Sie siedete unzersetzt zwischen 287 und 290°.

Dieser Körper ist eine leicht bewegliche, etwas grünliche Flüssigkeit.

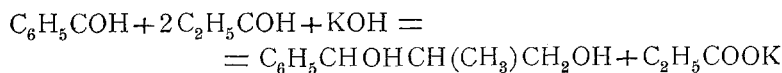
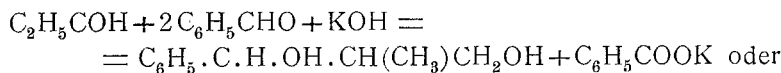
Die Analyse stimmte auf die Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_4$. 0·2265 g Substanz gaben 0·56 g CO_2 und 0·147 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4$
C	67·43	67·20
H	7·21	7·20

Condensation mit alkoholischem Kali.

Um eventuell direct aus den Aldehyden zu dem Glycole zu gelangen,¹ wie es im Sinne folgender Gleichungen



möglich gewesen wäre, wurden 5 g Propionaldehyd und 18 g Benzaldehyd mit 5 g siebenprocentigem, alkoholischen Kali angesetzt. Das Gemenge wurde geschüttelt. Nach kurzer Zeit trat unter heftiger Erwärmung Braunfärbung ein. Nach zwei Tagen wurde dem Reactionsproducte Wasser zugesetzt, der

¹ Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883.

Alkohol im Vacuum abdestilliert, die wässerige alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und ausgeäthert.

Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und der Äther daraus entfernt.

Der Rückstand wurde bei einem Drucke von 20 *mm* destilliert.

Ich erhielt eine Fraction bei 130° und eine bei 160°.

Die höher siedende Substanz

erstarrte sofort in der Vorlage. Sie wurde in Alkohol gelöst, aus demselben umkrystallisiert und auf einer Thonplatte über Schwefelsäure getrocknet. Durch die Bestimmung der Schmelztemperatur erwies sich der Körper als Benzoesäure, die sich aus dem überschüssigen Benzaldehyd infolge der Einwirkung von Luftsauerstoff gebildet hatte.

Die niedriger siedende Substanz

wurde bei gewöhnlichem Drucke destilliert. Sie zersetzte sich nicht und gieng zwischen 230 und 235° über. Diese Flüssigkeit ist dünnflüssig, gelb, dem Zimmtaldehyd an Geruch und Aussehen sehr ähnlich und erwies sich durch die Analyse als Methylzimmtaldehyd, der durch Condensation der beiden Aldehyde unter Wasserabspaltung entstanden war. Er addierte auch heftig Brom.

0·252 g Substanz gaben 0·753 g CO₂ und 0·15 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O
C	81·49	82·19
H	6·61	6·85

Der Mindergehalt an Kohlenstoff, den ich bei den wiederholten Analysen dieses Körpers immer mehr oder weniger wieder vorfand, lässt sich durch die leichte Oxydationsfähigkeit dieses Aldehydes erklären.

Das Oxim.

Um die Carbonylgruppe im Aldole nachzuweisen, versuchte ich zunächst die Aldehydreaction mittels ammoniakalischer Silberlösung nach Zusatz von Kalilauge. Der Silber Spiegel wurde nach sehr kurzer Zeit beim Stehen des Gemenges ohne Erwärmung bemerkbar.

Einen weiteren Beweis dafür erlangte ich durch die Darstellung des Oxims.

15 g Aldol wurden mit 10 g salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-wässriger Lösung angesetzt. Zur Neutralisation wurden 8 g in Wasser gelöster Soda in kleinen Partien hinzugebracht. Nach einer Stunde bemerkte man bereits die Abscheidung eines weißen Niederschlages in Form von erbsengroßen Flocken.

Nachdem das Gemenge zwei Tage lang sich selbst überlassen war, wurde es ausgeäthert. Im Äther löste sich der Niederschlag leicht auf. Von der ausgeätherten Flüssigkeit wurde der Alkohol durch Destillation im Vacuum entfernt. Als dieser vollkommen vertrieben war, bemerkte man in der nun rein wässrigen Lösung abermals einen weißen Niederschlag, der sich nach dem Erkalten noch vermehrte. Dieser Körper wurde aus dem Wasser mittels Äther extrahiert, und die ätherische Lösung zu der früher erhaltenen geschüttelt, beide zusammen über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und der Äther im Vacuum abgesaugt. Der hinterbleibende, weiße, krystallinische Rückstand wurde aus Alkohol, in welchem er nicht sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert, die Krystalle auf einer Thonplatte über concentrirter Schwefelsäure getrocknet und ihr Schmelzpunkt bestimmt. Der Schmelzpunkt dieses vermuthlichen Oxims ist 100°.

Eine qualitative Stickstoffbestimmung zeigte einen beträchtlichen Gehalt an diesem.

Eine quantitative Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.3125 g Substanz gaben bei 20° C. und einem Barometerstande von 748 mm 22.5 cm³ N.

Daraus berechnet sich in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$
N	8·107	7·821

Bei der Analyse dieses Körpers gaben:

0·2795 g Substanz 0·6875 g CO_2 und 0·175 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$
C	67·08	67·04
H	6·96	7·26

Dieses Resultat ist nicht nur ein Beweis dafür, dass ich das gesuchte Oxim in Händen hatte, sondern auch für die Reinheit des verwendeten Aldoles und für die vollständige Condensation der beiden Aldehyde im gewünschten Sinne. Denn die Analyse an dem undestillierten Aldole besagt nur, dass keine andere Reaction, z. B. theilweise Bildung von Methylzimmtaldehyd unter Wasserabspaltung oder Oxydation der Aldehyde infolge der Einwirkung von Luftsauerstoff eingetreten sei, nicht aber eine vollständige Aldolcondensation.

Wären jedoch äquimoleculare Mengen Benzaldehyd und Propionaldehyd uncondensiert geblieben, so hätte ich bei der Oximierung des Gemenges neben dem erwarteten Oxim zu mindest Verunreinigungen von Propionaldoxim und Benzaldoxim, beziehungsweise Benzamid, vorfinden müssen, was sich in einem höheren Stickstoffgehalte gezeigt hätte.

Oxydationsversuch.

Der Oxydationsversuch lieferte kein bestimmtes Resultat. Es ist dies auf eine gleichzeitige Bildung von Benzoesäure zurückzuführen, die bei der schlechten Ausbeute der wahrscheinlich entstandenen Oxysäure nicht vollkommen von letzterer zu entfernen war. Die schlechte Ausbeute hingegen ist jedenfalls Folge der leichten Zersetzlichkeit des Aldoles in seine Componenten.

30 g Aldol wurden in 2 l Wasser aufgeschwemmt und 19 g Kaliumpermanganat, welche sich in zweiprocentiger wässriger Lösung befanden, nach und nach zugesetzt. Die Oxydation gieng sehr langsam vor sich, und es währte 5 Tage, bis sich der Braunstein abgesetzt hatte. Die Flüssigkeit wurde sammt dem Braunsteine im Wasserdampfstrom destilliert, um alles aus letzterem herauszubekommen. Dadurch wurden die flüchtigen, neutralen Körper von den übrigen getrennt. Dieses erste Destillat wurde stark eingeengt und sodann untersucht. Ich fand eine beträchtliche Menge Benzaldehyd und etwas Propionaldehyd vor. Hierauf wurde die den Braunstein enthaltende Flüssigkeit von demselben abfiltriert und bis auf einen halben Liter eingedampft. Dann wurde der Flüssigkeit, die neutral reagierte, solange verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis sie stark sauer schien, um die gebildeten Säuren in Freiheit zu setzen.

Hierbei fiel ein weißer, krystallinischer Körper aus. Dieser wurde abgesaugt, getrocknet und sein Schmelzpunkt bestimmt. Er war reine Benzoesäure.

Das wässrige Filtrat wurde ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein weißer Rückstand, der abermals im Wasserdampfstrom destilliert wurde, um auf diese Weise die Oxysäure von den flüchtigen Säuren, namentlich Benzoesäure, zu trennen. In diesem Destillate fand ich Benzoesäure und Essigsäure.

Der Rückstand, welcher bei der Wasserdampfdestillation hinterblieben war, wurde durch Abdestillieren des Wassers stark eingeengt und schließlich mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und der Äther abdestilliert.

Es blieb ein weißer, fester Körper zurück, der dem Gewichte nach $\frac{1}{10}$ des zur Oxydation verwendeten Aldoles ausmachte. Dieser Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und getrocknet.

Sein Schmelzpunkt wurde zwischen 105 und 107° gefunden.

Bei der Analyse erhielt ich aus

0·134 g Substanz 0·334 g CO₂ und 0·0635 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$
C	67·97	66·66
H	5·26	6·66

Derselbe Fehler machte sich bei vier weiteren Verbrennungen bemerkbar. Die Oxysäure konnte jedenfalls auf diese Weise, trotzdem die Destillation im Wasserdampfströme durch einige Tage fortgeführt worden war, nicht vollständig von der Benzoesäure gereinigt werden, welche offenbar die bedeutende Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes und die Verminderung des Wasserstoffgehaltes bewirkte.

Andere Reinigungsversuche scheiterten an der geringen Menge des entstandenen Productes.

Darstellung des ungesättigten Aldehydes aus dem Aldole.

War das Condensationsproduct das gewünschte Aldol, so musste es durch Wasserabspaltung in dem Methylzimtaldehyd übergehen.

Eine Wasserabspaltung durch bloßes Erhitzen am Rückflusskühler, was in analogen Fällen genügt hatte,¹ war hier nicht anzunehmen, da die Zersetzlichkeit des Aldoles in anderer Weise eine zu große ist. Es musste also mit einem wasserentziehenden Mittel zusammengebracht werden.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst 3 g Aldol mit einer concentrirten Natriumacetatlösung im Überschusse ethitzt. Der Versuch musste jedoch bald unterbrochen werden, da sich zu heftiges Stoßen und Spritzen des Flüssigkeitgemenges bemerkbar machte.

Es wurden daher 3 g Aldol mit überschüssiger, concentrirter Natriumacetatlösung in einem Rohre eingeschlossen und im Kanonenofen 10 Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt. Hierauf wurde das Rohr eröffnet und sein Inhalt, welcher schon durch die eingetretene Dünnpflüssigkeit und den deutlichen

¹ Kohn, Monatshefte für Chemie, 1897; Thalberg, Monatshefte für Chemie, 1898.

Zimmtgeruch auf das Entstandensein von Methylzimmtaldehyd schließen ließ, ausgeäthert und mit Chlorcalcium getrocknet.

Nachdem der Äther vollkommen entfernt war, wurde der Rückstand bei einem Drucke von 20 *mm* destilliert. Neben einem minimalen Vorlauf gieng die gesammte Flüssigkeit zwischen 130 und 132° über.

Die Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit jenen des Methylzimmtaldehydes vollkommen überein. Er ist dünnflüssig, gelb gefärbt, riecht wie Zimmtaldehyd und addirt Brom.

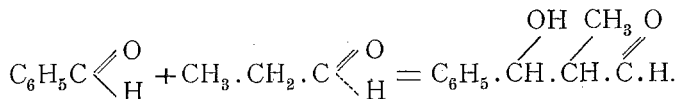
Die Analyse zeigte die für den Methylzimmtaldehyd berechnete Zusammensetzung.

0·263 g Substanz gaben 0·792 gCO₂ und 0·159 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O
C	82·13	82·19
H	6·72	6·85

Auf Grund dieser Reihe von Versuchen glaube ich behaupten zu dürfen, dass bei der Condensation von Benzaldehyd und Propionaldehyd mit concentrirter Pottaschenlösung ein Molecül des einen mit einem Molecüle des anderen Aldehydes ohne Nebenreaction in folgender Weise zu einem gemischten Aldole zusammentreten:



Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol.

Da sich die Einwirkung von Schwefelsäure auf mehrere ähnliche Glycole als sehr interessant herausstellte,¹ so untersuchte ich auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben auch das Glycol, welches ich durch Reduction des Aldoles

¹ Z. B. Reik, Monatshefte für Chemie, 1897.

aus Benzaldehyd und Propionaldehyd erhalten hatte, in dieser Beziehung.

10 g Glycol wurden mit dem dreifachen Volum 20procentiger Schwefelsäure in einem Rohre eingeschlossen und im Kanonenofen auf 120 bis 130° C. erhitzt. Nach 6 Stunden schien die Reaction beendet zu sein, denn die ganze Glycolschichte war dunkelbraun gefärbt und dünnflüssig geworden und schied sich scharf von der Schwefelsäure ab. Nach dem Erkalten wurde das Rohr eröffnet. Es zeigte keinen Druck. Der Inhalt desselben wurde in einen Scheidetrichter gegossen und die beiden Flüssigkeiten von einander getrennt. Die oberhalb befindliche wurde zur Befreiung von Schwefelsäure mit Natriumbicarbonat und Wasser gewaschen und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Hierauf wurde das Product der Destillation im Vacuum von 20 *mm* unterworfen.

Ich erhielt zwei Fractionen. Die erste war farblos und gieng zwischen 75 und 80° über, die zweite war gelb gefärbt und destillierte bei 150°.

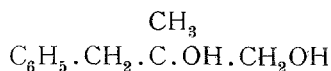
Beide Fractionen zusammen entsprachen beiläufig der Hälfte des angewendeten Glycols. Der Rest war verharzt. Es wurde zwar auch diese dicke Flüssigkeit destilliert, doch zeigte sie keineswegs einen constanten Siedepunkt, so dass eine weitere Untersuchung dieses Körpers ausgeschlossen war.

Die beiden Fractionen wurden durch mehrmalige Destillation gereinigt und auf ihre Eigenschaften und Zusammensetzung geprüft.

Von den verschiedenen Körpern, welche aus dem Glycole durch Wasserabspaltung hätten entstehen können, war nach Prof. Liebens Meinung am ehesten die Bildung von Methylhydrozimmtaldehyd¹ anzunehmen, denn man kann sich vor-



stellen, dass aus dem Glycole $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{H} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ zunächst durch Umlagerung der Körper



¹ B. 23, S. 1080.

und ferner der Aldehyd



entstehen werde.

Die Analysen und Dampfdichtebestimmungen beider Fractionen lieferten jedoch sehr ungenaue Resultate.

Daraus schloss ich, dass sie durch bloße Destillation nicht genügend von den harzigen Verunreinigungen getrennt werden konnten.

Da ich verhältnismäßig keine schlechte Ausbeute von beiden Körpern erhalten hatte, wiederholte ich den Versuch unter den gleichen Bedingungen mit 23 g Glycol.

Auf diese Weise erhielt ich 5 g von der ersten und 6 g von der zweiten Fraction.

Letztere wurde zuerst in Angriff genommen. Um sie von den harzigen Verunreinigungen zu befreien, stellte ich die krystallinische Natriumbisulfitverbindung her.

Die Flüssigkeit wurde mit dem gleichen Volum concentrirter Sulfitlauge geschüttelt.

Nach einigen Minuten trat heftige Erwärmung ein, und das ganze Gemenge erstarrte zu einem weißen Krystallbrei. Dieser wurde zwischen Filtrierpapier abgepresst und mit Äther gewaschen.

Der Äther wurde eingedampft; es hinterblieb thatsächlich ein erheblicher harziger, Rückstand. Hierauf wurden die gereinigten Krystalle mit 20procentiger Schwefelsäure wiederum zersetzt, das Gemenge ausgeäthert, die ätherische Lösung durch Natriumbicarbonat und Wasser von den Resten der Schwefelsäure befreit, über Chlorcalcium getrocknet und der Äther entfernt.

Es blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, die im Vacuum von 20 *mm* bei 150°, bei gewöhnlichem Drucke zwischen 224 und 227° übergieng.

Bei der Analyse dieses Körpers gaben:

0·101 g Substanz 0·2995 g CO₂ und 0·073 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}O$
C	80·87	81·03
H	8·03	8·10

Die Dampfdichtebestimmung dieses Körpers wurde nach der Methode von Bleier-Kohn im Vacuum ausgeführt.

0·02875 g Substanz wurden im Anilindampfe zur Vergasung gebracht und bewirkten eine Druckerhöhung von 29·4 mm, $K = 149·05$.

Daraus berechnet sich das Moleculargewicht = 146.

Das Moleculargewicht des Körpers $C_{10}H_{12}O = 148$.

Siedepunkt, Zusammensetzung und Moleculargewicht zeigten mir also, dass die höher siedende Substanz mit dem Methylhydrozimtaldehyd identisch war.

Außerdem beobachtete ich noch folgende Übereinstimmungen mit den Angaben Millers und Rhodes über diesen Körper:

1. Er zeichnet sich durch einen sehr angenehmen, an Jasmin erinnernden Geruch aus.
2. Er destilliert farblos und nimmt in der Vorlage eine gelbe Färbung an.
3. Er gibt mit concentrirter oder schwach verdünnter Schwefelsäure eine intensiv rothe Färbung.
4. Er vereinigt sich mit Natriumbisulfit zu einer festen Verbindung, die sich in Form von weißen, fettglänzenden Schüppchen abscheidet.

Mit der niedriger siedenden Flüssigkeit wurde zunächst ein Oxydationsversuch mit feuchtem Silberoxyd vorgenommen: 3 g der Flüssigkeit wurden mit überschüssigem Silberoxyd und Wasser am Rückflusskühler erhitzt.

Nach fünf Stunden wurde das Gemenge heiß filtriert und der Rückstand mit heißem Wasser nachgewaschen. Nach dem Erkalten des Filtrates fielen weiße Krystalle aus. Von diesen wurde die wässrige Lösung abgegossen und das Wasser im Vacuum abgedunstet, wobei abermals weiße Krystalle zurückblieben.

Beide Fractionen wurden für sich getrocknet und ihr Silbergehalt bestimmt, der in beiden Fällen mit dem des benzoesauren Silbers übereinstimmte.

0·1465 g der ersten Fraction gaben 0·0685 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_2Ag$
Ag	46·76	46·95

0·148 g der zweiten Fraction gaben 0·06925 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_2Ag$
Ag	46·79	46·95

Diese Resultate ließen den Schluss zu, dass der Körper zum größten Theile aus Benzaldehyd bestehe, dessen Bildung auf verschiedene Weise leicht erklärlich wäre.

Dafür sprach auch der Siedepunkt, der bei normalem Drucke 175° betrug. Die früher gefundenen Abweichungen von Benzaldehyd in der Zusammensetzung und dem Moleculargewichte dürften nur Folge von schwer zu entfernenden Verunreinigungen gewesen sein.

Zum Schlusse erlaube ich mir, den Herren Professoren Hofrath Dr. Adolf Lieben und Dr. Conrad Natterer für ihre lebenswürdige Unterstützung, die sie mir während dieser Arbeit zutheil werden ließen, den wärmsten Dank auszusprechen.
