

Über den Äthoxylacetaldehyd und ein Kondensationsprodukt desselben mit Formaldehyd

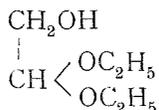
von

Alfred Klüger.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1905.)

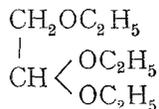
Schon Pinner¹ hatte versucht, aus dem von ihm aus Bromacetal dargestellten Oxyacetal



durch Abspaltung von zwei $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ unter dem Einflusse von Eisessig den erwarteten Glykolaldehyd $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{COH} \end{array}$ zu erhalten,

doch war ihm dessen Reindarstellung nicht gelungen, da er den Aldehyd nicht abzuscheiden vermochte.

Vor mehreren Jahren hatte Prof. Ad. Lieben Herrn Dr. Leiser im hiesigen Laboratorium veranlaßt, den Versuch zu machen, ob sich durch Behandlung des einst von Lieben aus Dichloräther gewonnenen Äthoxylacetals (Biäthoxyläther)²



¹ Berl. Ber. 5, 150.

² Ann. d. Chem. u. Pharm., 146, S. 196.

mit verdünnten Säuren der Glykolaldehyd $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{COH} \end{array}$ gewinnen

lasse. Es gelang zwar, unter Abspaltung von Alkohol einen Aldehyd zu erhalten, der sich aber aus der wässrigen Lösung nicht abscheiden ließ. Dagegen konnte durch Oxydation mit Silberoxyd der gelöste Aldehyd in das Silbersalz einer

Säure $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ übergeführt werden, woraus sich ergab, daß

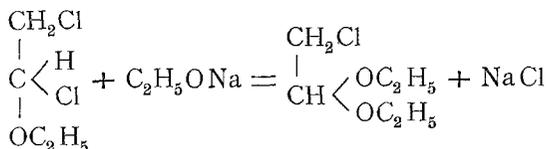
von den drei Äthoxylgruppen des Ausgangsproduktes nur zwei als Alkohol abgespalten worden waren und der entstandene Aldehyd als Äther des Glykolaldehydes, d. i.

als Äthoxylacetaldehyd (Äthylglykolaldehyd) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{COH} \end{array}$ zu

betrachten sei. Herr Dr. Leiser hat damals die Arbeit nicht weiter fortgesetzt und mit seinem Einverständnis habe ich auf Prof. Lieben's Aufforderung die Weiterführung der Arbeit übernommen.

Das als Ausgangsmaterial benutzte Äthoxylacetal stellte ich mir nach der von Lieben¹ angegebenen Methode dar, wobei ich nur insofern von Lieben's Verfahren etwas abwich, als ich statt des von Alkohol durchtränkten Kristallbreies von Natriumäthylat trockenes, von Alkohol befreites Natriumäthylat, und zwar sowohl zur Darstellung des Zwischenproduktes (Chloracetal) als auch des Endproduktes (Äthoxylacetal) in Anwendung brachte.

Der Hergang war folgender: In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befand sich trockenes Natriumäthylat in einer für die Reaktion



¹ A., 146, 180 ff.

etwas überschüssigen Menge. Auf dieses wurde tropfenweise, da die Reaktion besonders anfangs sehr stürmisch vor sich geht und äußere Kühlung notwendig macht, mittels eines Tropftrichters Dichloräther einwirken gelassen. Eine schwache Salzsäureentwicklung wurde nur dann bemerkt, wenn der zur Reaktion verwendete Dichloräther infolge teilweiser Zersetzung nicht ganz rein war. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch einige Stunden auf dem Wasserbade gekocht, von dem entstandenen Chlornatrium sowie dem nicht in Reaktion getretenen überschüssigen Natriumäthylat abgesaugt und schließlich wurde das Filtrat, ein hellbraunes Öl, durch zirka drei Stunden auf dem Wasserbade mit einer nicht zu verdünnten Kalilösung erhitzt. Das Chloracetal wurde hierauf in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und schließlich der Destillation unterworfen, wobei das Chloracetal bei 156° überging. Die Ausbeute hing von der Reinheit des als Ausgangsmaterial verwendeten Dichloräthers ab und war nur, wenn letzteres absolut frei von Zersetzungsprodukten war, eine nahezu theoretische.

Minder befriedigend gestaltete sich das Verfahren, als ich das Reaktionsprodukt, statt es nach Lieben, mit Alkalilösung zu kochen, bloß einer Wasserdampfdestillation unterwarf, wodurch die Ausbeute stark reduziert wurde. Das auf diese Weise von mir erhaltene Chloracetal stimmte hinsichtlich seines Siedepunktes sowie seiner sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem von Lieben beschriebenen völlig überein.

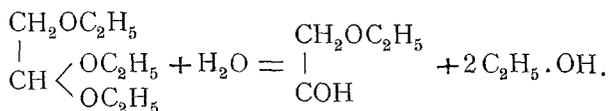
Auch bei der Darstellung des Äthoxylacetals verwendete ich von Alkohol befreites trockenes Natriumäthylat. In einer schwer schmelzbaren Röhre wurde zu etwas über 1 Molekül Natriumäthylat 1 Molekül Chloracetal hinzugegeben, wobei schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Braunfärbung des Chloracetals, im übrigen aber selbst bei wochenlangem Stehen nicht einmal eine kleine Temperaturerhöhung eintrat und bei einem diesbezüglichen Versuche das angewandte Chloracetal quantitativ zurückgewonnen wurde. Auch ein tagelanges Erhitzen in mit Rückflußkühler versehenem Kolben auf dem Ölbad bis 150° führte nicht zur Bildung von Äthoxylacetal.

Ich erhitzte deshalb im zugeschmolzenen Rohr durch etwa 20 Stunden (längeres Erhitzen verringert die Ausbeute) auf 150°. Das erkaltete rein weiße Reaktionsprodukt wurde in Wasser aufgenommen, wobei sich das Äthoxylacetal als eine auf dem Wasser schwimmende Schicht abschied. Diese wurde mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und, nachdem von diesem abfiltriert worden, einer Destillation unterworfen, wobei sich nur eine sehr geringe Menge des von Lieben als Nebenprodukt erwähnten Essigäthers ergab. Das Äthoxylacetal wurde noch eine halbe Stunde mit metallischem Natrium zur Zerstörung etwa noch vorhandener Chlorverbindungen erhitzt und nach erfolgter Filtrierung von abgeschiedenem Chlor-natrium sowie des im Überschusse verwendeten Natriums der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei das reine Produkt bei 164° als wasserhelle Flüssigkeit überging und durch Elementaranalyse mit dem von Lieben dargestellten als identisch sich erwies. Wenn man bei Herstellung des Äthoxylacetals alkoholisches Natriumäthylat verwendet, wie man es durch Eintragen von metallischem Natrium in absoluten Alkohol erhält, so macht sich der Übelstand bemerkbar, daß der Alkohol mit dem entstandenen Äthoxylacetal gemischt ist und letzteres sich selbst bei starker Verdünnung mit Wasser nicht ganz vollständig abscheidet, ein Übelstand, der bei der Anwendung alkoholfreien Natriumäthylates von selbst ausgeschlossen ist.

Darstellung des Äthoxylacetaldehydes in wässriger Lösung.

In einem kleinen Kölbchen wurden 10 g Äthoxylacetal mit dem zwei- bis dreifachen Volum schwach angesäuerten Wassers, welches auf die Weise bereitet wurde, daß auf zirka 250 *cm*³ Wasser zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure kamen, versetzt. Das leichtere Äthoxylacetal überschichtete das Wasser und nun wurde über dem Drahtnetze solange am Rückflußkühler gekocht, bis nach vorübergehend eingetretener milchiger Trübung die Trennungsfläche verschwand und eine einheitliche, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit resultierte. Die Reaktion ist in ungefähr 20 Minuten beendet. Wenn ich dabei ein stärker angesäuertes Wasser benutzte, so trat die Zerlegung

zwar früher ein, doch entstanden infolge von Verharzung verschiedene Nebenprodukte. Der Vorgang spielt sich nach folgendem Schema ab:



Obwohl die Reaktion anscheinend quantitativ verläuft, ist die Ausbeute doch eine ziemlich schlechte, da trotz starker Kühlung der Kühler nicht im stande war, den bei der stoßweise vor sich gehenden Reaktion entstandenen Äthoxylacetaldehyd zu kondensieren, dessen Dämpfe in die Luft entwichen, durch ihren stechenden Geruch an Acetaldehyd erinnernd. Zur Neutralisierung wurde der erkalteten Flüssigkeit ein wenig aufgeschlemmtes Baryumkarbonat zugesetzt und hierauf von dem entstandenen Baryumsulfat sowie dem überschüssigen Baryumkarbonat abfiltriert.

Daß das Filtrat einen Aldehyd gelöst enthielt, bewies die bereits in der Kälte eintretende Reduktion von ammoniakalischem Silbernitrat zu metallischem Silber und der schöne beim Erwärmen sich an den Wänden der Eprouvette absetzende Silberspiegel, weiters der Umstand, daß die Lösung, die ursprünglich neutral war, nach längerem Stehen deutlich saure Reaktion zeigte, indem sich der Aldehyd zur entsprechenden

Säure, der Äthoxylessigsäure $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ oxydiert hatte. Diese

Säure, beziehungsweise ihr Silbersalz war auch schon früher durch Oxydation mit Silberoxyd erhalten worden, und zwar von Herrn Dr. Leiser, der sich bereits früher, wie in der Einleitung bemerkt, mit dem Äthoxylacetaldehyd beschäftigt hatte und mir liebenswürdigst seine diesbezüglichen Erfahrungen und Ergebnisse zur Verfügung stellte.¹

¹ Herr Dr. Leiser machte mir hierüber folgende Mitteilungen: Das durch Kochen von Äthoxylacetal mit etwa der zehnfachen Menge Wasser und einer Spur Schwefelsäure bis zur Vereinigung der ursprünglich getrennten Flüssigkeiten zu einer homogenen Lösung gewonnene Reaktionsprodukt wurde zunächst mit Baryumkarbonat neutralisiert und filtriert. Diese Lösung, die

Zur besseren Charakterisierung des bisher nur in wässriger Lösung erhaltenen Aldehyds riet mir Prof. Lieben, die

einen an Acetaldehyd erinnernden Geruch besitzt, reduzierte ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels, ferner Fehling'sche Lösung bei gelindem Erwärmen oder nach tagelangem Stehen in der Kälte. (Der Glykolaldehyd reduziert bekanntlich Fehling'sche Lösung auch bei Zimmertemperatur sofort.) Beim Versetzen mit Phenylhydrazin schied sich ein spezifisch schwereres Öl ab, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Dasselbe wurde getrocknet und zu destillieren versucht, jedoch auch bei stark vermindertem Drucke (zirka 1 mm Hg) begann es erst bei etwa 200° unter lebhaftem Stoßen zu sieden, wobei auch schon Zersetzung eintrat. Ein krystallisiertes Osazon, wie es Emil Fischer (Berl. Ber. 25, 2553) vom Glykolaldehyd dargestellt hat, konnte hier nicht erhalten werden. Ein Versuch, in der wässrigen Lösung ein Oxim darzustellen und durch Äther zu extrahieren, hatte keinen Erfolg. Ebenso scheiterten alle dahin gerichteten Bemühungen, den gesuchten Aldehyd direkt aus der wässrigen Lösung durch fraktionierte Destillation oder Extraktion mit Äther rein abzuschneiden, da er in Wasser sehr leicht löslich ist und außerdem immer durch den bei der Reaktion gebildeten Alkohol verunreinigt war, von dem er sich auch im Siedepunkte wenig unterscheidet (was sich für den Äthoxylacetaldehyd vermuten ließ und sich auch später bestätigte).

Doch gelang es, den Aldehyd durch Überführen in das Silbersalz der entsprechenden Säure zu charakterisieren. Die obige wässrige Lösung wurde mit Silberoxyd kurze Zeit gekocht und heiß filtriert. Beim Erkalten schied sich ein Silbersalz in Form von weißen Flocken ab, welches abfiltriert, erst auf einer Tonplatte, sodann über Schwefelsäure getrocknet und gewogen wurde.

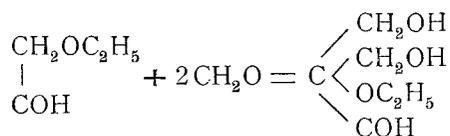
0.0397 g trockenes Silbersalz gaben nach dem Glühen 0.0201 g Silber. Demnach enthielt die Substanz 50.7% Silber (berechnet für glykolsaures Silber 58.9% Silber, berechnet für äthoxylessigsäures Silber 51.2% Silber).

Da in diesem Falle wohl nur entweder Glykolaldehyd oder Äthoxylacetaldehyd in Frage kommen kann, so dürfte es hiemit festgestellt sein, daß sich der letztere gebildet hat.

Es wurde auch noch ein anderer Weg zur Darstellung dieses Aldehyds versucht, eine Modifikation desjenigen, den Natterer seinerzeit auf Prof. Lieben's Vorschlag zur Darstellung von Monochloracetaldehyd aus Chloracetal einschlug. Das Verfahren bestand darin, daß 1 Molekül Äthoxylacetal mit 1 Molekül wasserfreier Oxalsäure in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, dessen inneres Rohr eine mit Stücken geschmolzenen Chlorcalciums gefüllte Erweiterung besaß und durch dessen Mantel Wasserdampf von 100° strömte, erhitzt wurde. Hierbei sollte sich je ein Molekül Äthoxylacetaldehyd, Wasser und Oxaläther bilden, der letztere und das noch unveränderte Äthoxylacetal durch den Kühler zurückgehalten, der Aldehyd hingegen dem Reaktionsgemisch entzogen werden, dadurch, daß er in Dampfform das auf 100° gehaltene Chlorcalciumrohr passiert, dort etwa mitgeführtes Wasser abgibt

Kondensation desselben mit einem anderen Aldehyd, z. B. mit Formaldehyd, zu versuchen.

Nach Analogie mit anderen Aldolen, die durch Kondensation verschiedener Aldehyde entstanden sind, war zu erwarten, daß sich zwei Moleküle Formaldehyd an ein Molekül Äthoxylacetaldehyd unter der Einwirkung eines Kondensationsmittels, z. B. Pottasche, in der Weise anlagern, wie es aus folgender Reaktionsgleichung ersichtlich ist:



Diese Annahme hat sich auch, wie aus der Elementaranalyse des Aldols hervorging, bestätigt.

Aldol durch Kondensation von 1 Molekül Äthoxylacetaldehyd und 2 Molekülen Formaldehyd mit Pottasche.

Die, wie im vorstehenden beschrieben, durch Zerlegung von 10 g Äthoxylacetal erhaltene wässrige Lösung des Äthoxylacetaldehyds wurde, nachdem sie mit aufgeschlemmtem Baryumkarbonat neutralisiert worden, mit 10 g wässriger käuflicher Formaldehydlösung (statt theoretisch 9.26 g) versetzt. In dieses Gemisch wurde nun allmählich 20 g wasserfreies Kaliumkarbonat eingetragen. Hierbei trat anfangs eine starke Erwärmung auf, die entweder nur von der Einwirkung des Kaliumkarbonates auf Wasser oder wenigstens teilweise von der Aldolbildung herrühren könnte, so daß ich, um die Bildung höher kondensierter Substanzen zu vermeiden, die Stöpsel- flasche, in der diese Reaktion vor sich ging, mit Leitungswasser kühlen mußte. Gleichzeitig sonderte sich unter Volum-

und in einem darauffolgenden absteigenden Kühler kondensiert wird. Es sammelte sich nun in der Vorlage eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei einem Destillationsversuch bei etwa 75° beginnend stetig stieg, die also nicht einheitlich war. Das Destillat (namentlich die niedriger siedenden Partien) zeigte jedoch viel weniger den Geruch und die Reaktionen eines Aldehyds als die früher gewonnene wässrige Lösung, dagegen ähnelte der Geruch sehr dem des Essigäthers.

kontraktion über der gesättigten Pottaschelösung ein klares, schwach gelb gefärbtes Öl ab. Nichtsdestoweniger wurde das Gemisch noch drei bis vier Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt, wobei noch eine weitere Volumkontraktion eintrat.

Die Pottaschelösung wurde nun in einem kleinen Scheidetrichter abgelassen und das Aldol mit wenig Wasser gewaschen. Die Ausbeute war jedoch durchaus nicht quantitativ, da ungefähr nur der vierte Teil des theoretisch sich berechnenden Aldols auf diese Weise gewonnen wurde. Ein Teil blieb wohl im Wasser gelöst. Ein Versuch, durch Ausäthern im Schacherlapparat diesen zu erhalten, verlief resultatlos. Auch ein Ausfällen dieser Lösung hatte nicht viel besseren Erfolg, da das abgeschiedene Aldol durch Waschen mit Wasser wieder in Lösung ging.

Das über Natriumsulfat getrocknete Aldol wies zwar anfangs noch einen schwachen Geruch nach Formaldehyd auf, der sich jedoch verlor, nachdem das Aldol im Exsikkator über Schwefelsäure mehrere Wochen gestanden hatte. Dabei wurde das Öl immer zähflüssiger, konnte jedoch auf keine Weise zur Kristallisation gebracht werden. Es gab einen deutlichen Silberspiegel und scheint vom Luftsauerstoff nicht angegriffen worden zu sein oder in ganz unbedeutendem Maße, wie dies die nachstehenden Verbrennungszahlen zeigen, von denen die ersten gleich nach dem Trocknen des Aldols, die letzteren, nachdem es sich einige Wochen im Exsikkator befunden hatte, gefunden wurden.

Die vorgenommene Elementaranalyse ergab die Zahlen:

- I. 0·1500 g Substanz gaben 0·2695 g Kohlensäure und 0·1117 g Wasser.
 II. 0·2057 g Substanz gaben 0·3658 g Kohlensäure und 0·1508 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	48·98	48·51	48·64
H	8·27	8·14	8·11
O	42·75	43·35	43·25

Eine nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab folgendes Resultat:

Als Lösungsmittel wurde 11·23 g Wasser verwendet. Die Menge des zur Bestimmung benutzten Aldols betrug 0·093 g; demnach war der Prozentgehalt der Lösung $g = 0·828$. Die abgelesene Gefrierpunktserniedrigung war $0·108^\circ$. Da die Konstante der molekularen Erniedrigung für Wasser 19 beträgt, berechnet sich das Molekulargewicht des Aldols nach der Raoult'schen Formel $M = \frac{g \cdot n}{\Delta}$ auf $M = 153$. Die Formel

$C_6H_{12}O_4$ verlangt ein solches von 148.

Der Versuch, das Aldol unter Atmosphärendruck zu destillieren, um möglicherweise hiedurch eine Zerlegung des Aldols in die beiden Aldehyde zu bewirken, verlief resultatlos. Zwar begann schon bei 30° eine Flüssigkeit überzugehen, doch ging hierauf die Destillation in der Weise vor sich, daß der Siedepunkt stetig bis 84° anstieg, ohne daß es möglich gewesen wäre, irgend eine bestimmte Fraktion zu fassen.

Auch ein Destillationsversuch im Vakuum ergab ein negatives Resultat, indem sich schon bei 20° ein weißer Rauch, wahrscheinlich Trioxymethylen, entwickelte, wobei sich das Vakuum plötzlich sehr verschlechterte. Der braune Rückstand war zu einer Verbrennung ungeeignet.

Zum Nachweis der beiden Alkoholgruppen des Aldols wurde noch eine Acetylierung vorgenommen. Von einer Oximierung sowie eventuellen Oxydation des Aldols zur entsprechenden Säure beziehungsweise Reduktion zum Glykol mußte ich schon aus Mangel an Material absehen, weiters aber deshalb, weil es mir in erster Linie darauf ankam, den Äthoxylacetaldehyd rein darzustellen, somit eine Charakterisierung des Aldols nur von sekundärem Interesse war. Doch zeigte mir ein Versuch der Reduktion mit Aluminiumamalgam, den ich mit einer sehr kleinen Menge Aldol (3 g) unternahm, daß das Glykol, ein schwach gelb gefärbtes Öl, leicht dargestellt werden könne. Das vorhandene Material reichte jedoch nicht aus, um das Glykol rein zu erhalten.

Diacetat des Aldols.

Zur Konstatierung der beiden Alkoholgruppen im Aldol wurden 10 g Aldol mit 30 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid gemischt, wobei völlige Auflösung eintritt, und ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Nachdem starke Erwärmung und Braunfärbung eingetreten war, wurde zur Vollendung der Reaktion noch ungefähr eine halbe Stunde am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt. Das abgekühlte Produkt wurde hierauf in viel Wasser gegossen und mit Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach Ausätherung des Acetats und Trocknung der ätherischen Lösung über entwässertem Natriumsulfat wurde der Äther abgedunstet und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei bis auf einen minimalen sauer reagierenden Vorlauf die Hauptmenge bei einem Drucke von 34 mm bei 172 bis 174° überging. Die Elementaranalyse dieses Körpers, eines gelben, zähen, fast geruchlosen Öles, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, stimmt auf ein Diacetat und bestätigt die oben angenommene Formel des Aldols.

Bei der Elementaranalyse ergaben sich folgende Zahlen:

0·1992 g Substanz lieferten 0·3774 g Kohlensäure und 0·1304 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\begin{array}{l} \text{C} \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{OCOCH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OCOCH}_3 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{COH} \end{cases} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6 \end{array}$
C	51·67	51·72
H	7·27	6·89

Erwähnt sei noch, daß auch dieses Acetat das Vorhandensein der $\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{H} \end{array}$ -Gruppe durch deutliche Reduktion von Silbernitrat zu metallischem Silber erkennen ließ.

Darstellung des reinen Äthoxylacetaldehyds.

Ein letzter Versuch, den ich anstellte, um den reinen Äthoxylacetaldehyd zu erhalten, war endlich von dem

gewünschten Erfolge begleitet. Da die Zerlegung des Äthoxylacetals mittels überschüssigem Wasser den Übelstand nach sich zieht, daß der entstandene Aldehyd aus seiner wässerigen Lösung nicht abgeschieden werden kann, so lag die Möglichkeit nahe, daß der Aldehyd völlig oder nahezu völlig wasserfrei dargestellt werden könne, wenn eben nur die zur Verseifung absolut notwendige Menge Wasser angewendet wird. Hierbei handelte es sich hauptsächlich darum, für das Äthoxylacetal ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, das natürlich weder von dem schwach angesäuerten Wasser irgendwie verändert werden dürfte, noch auch mit dem entstehenden Äthoxylacetaldehyd ein Kondensationsprodukt liefern könnte. Nach verschiedenen mißglückten Versuchen, die mit Benzol, Amylalkohol etc. angestellt wurden, entschied ich mich schließlich für Aceton, da dieses bei der relativ niedrigen Temperatur, bei welcher die Zerlegung des Äthoxylacetals vor sich gehen sollte, von der verdünnten Schwefelsäure nicht merklich angegriffen wird. Das Verfahren gestaltete sich nun folgendermaßen:

In 30 g frisch destillierten Acetons wurde die zur Verseifung von 10 g Äthoxylacetal nötige Menge (1 cm^3) schwach angesäuerten Wassers, das, wie oben angegeben, bereitet wurde, und hierauf 10 g Äthoxylacetal eingetragen. Dieses Gemisch wurde in einem zugeschmolzenen Rohre auf dem Wasserbade durch zwei Tage zuerst auf 60° und, da keine Veränderung eingetreten war, wie eine diesbezügliche Probe zeigte, durch weitere zwei Tage auf 90 bis 95° erwärmt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Die schwach gelb gewordene Flüssigkeit wurde einige Male mit geschmolzenem Chlorcalcium behandelt, einerseits um den bei der Verseifung entstandenen Äthylalkohol zu entfernen, andererseits um das noch vorhandene Wasser zu beseitigen, da ja der Verseifungsprozeß wahrscheinlich nicht quantitativ verlaufen sein dürfte. Hierauf wurde das Aceton abdestilliert und der Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei mit Ausnahme eines ganz geringen Restes, der sich als unverändert gebliebenes Äthoxylacetal erwies, die Hauptmenge in fast quantitativer Ausbeute (zirka 4 g) des verseiften Anteils

zwischen den Grenzen von 71 bis 73° als klare leicht bewegliche Flüssigkeit übergang. Die Destillation erfolgte, um eine Oxydation zu verhüten, in einer Kohlensäureatmosphäre.

Diese Flüssigkeit bewies schon durch den stechenden Geruch sowie durch die Silberreaktion ihre Aldehydnatur. Daß sie der gesuchte Äthoxyacetaldehyd war, ging aus der Elementaranalyse hervor, die folgende Zahlen ergab:

- I. 0·1487 g Substanz gaben 0·2969 g Kohlensäure und 0·1221 g Wasser.
 II. 0·1951 g Substanz gaben 0·3882 g Kohlensäure und 0·1607 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_8O_2$
C	54·45	54·27	54·54
H	9·12	9·16	9·09
O	36·43	36·57	36·36

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wurde das V. Meyer'sche Dampfdichtebestimmungsverfahren eingeschlagen, welches folgende Zahlen ergab:

Bei 0·0961 g Substanz abgelesenes

Volumen	26·2 cm^3
Barometerstand	748 mm
Tension des Wasserdampfes	16·3 mm bei der
Temperatur	19°.

Als Heizflüssigkeit diente Wasser. Es ergab sich ein Molekulargewicht von 91 gegenüber dem für $C_4H_8O_2$ mit 88 berechneten.

Zum Schluß gestatte ich mir noch, Herrn Hofrat Prof. Dr. Lieben für die freundliche Unterstützung, die er mir jederzeit zu teil werden ließ, meinen tiefstgefühlten Dank auszudrücken. Gleichzeitig nehme ich auch Veranlassung, Herrn Dr. Leiser an dieser Stelle für seine liebenswürdigen Ratschläge bestens zu danken.