

(Styrol?) und in höher siedende Verbindungen. Bei der Oxydation liefert der Kohlenwasserstoff Benzoëssäure. Die Condensation findet demnach bei der Zimmtsäure in anderer Weise als bei der Atropasäure statt.

Hr. Erdmann setzt das Studium dieser Verbindungen fort und Hr. W. Hemp hat auf meine Veranlassung damit begonnen, die nach der Methode von Perkin so leicht darstellbaren Homologen der Zimmtsäure in der gleichen Richtung zu untersuchen.

Strassburg, den 14. August 1879.

442. F. Urech: Ueber Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Isobutylaldehyd.

[Fortsetzung von Seite 193 dieses Jahrganges dieser Berichte.]

(Eingegangen am 18. August.)

Seit meiner vorigen Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich zunächst den beim Zusammenstehen von Isobutylaldehyd mit Kaliumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur sich bildenden, zähflüssigen Körper untersucht. Ich erhielt von demselben noch erhebliche Mengen aus den Waschwassern und Fractionsrückständen der Isobutylaldehyddarstellung, indem letztere mit Kaliumcarbonat versetzt, unter öfterem Umschütteln längere Zeit bis gegen 40° warm gehalten, dann abgegossen wurden und auf dem Wasserbade alles unverändert Gebliebene abdestillirt wurde. Mit letzterem wurde diese Behandlung mehrmals wiederholt, dann durch die angesammelten, unreinen Polymerisations- und Condensationsprodukte unter Erwärmen auf dem Wasserbade ein Luftstrom geleitet, mittelst eines Wasserstrahlsaugers, der, an das Stativ des Kühlers gebunden, durch das Kühlwasser selbst gespeist war ¹⁾. Der Luftstrom entfernte grösstentheils den verunreinigenden Isobutylalkohol und Wasser und vollständig das Aceton, aber auch etwas Isobutylaldehyd in Folge geringer Zersetzung des zähflüssigen Körpers. Wie früher schon angegeben, lässt sich aus letzterem durch Destillation ziemlich reiner Isobutylaldehyd erhalten, welchen ich mit Kaliumcarbonat nochmals verdichtete und somit noch reineren Isobutylaldehyd erhielt, derselbe enthielt:

	Gefunden		Berechnet
H	11.11	11.10	11.10
C	66.16	65.56	65.68.

Sein specifisches Gewicht war 0.7950 bei 20° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Siedepunkt 62°.

¹⁾ Diese Vorrichtung verdanke ich Hrn. Prof. Hell, vereinfacht wurde sie noch darin, dass ich, die Wasserstrahlröhre des Saugers gleichzeitig als Abflussrohr des Kühlers benutzend, sie direct in das obere Ende des letztern steckte.

Diesen auf diese Art rectificirten Isobutylaldehyd führte ich zum Zweck einer Analyse wieder in den zähflüssigen Körper über. Bei öfterem Umschütteln mit fein gepulvertem, aus Bicarbonat dargestellten, wasserfreien Kaliumcarbonat (es wurde etwa 1 g auf 10 g Isobutylaldehyd genommen) war die beginnende Verdickung schon nach einigen Stunden ohne Schlierenapparat ¹⁾ wahrnehmbar und nach einem Tage der Geruch nach Isobutylaldehyd nahezu verschwunden. Zur Trennung von Kaliumcarbonat wurde in Folge früherer Erfahrungen nicht Wasser, sondern reiner Aether angewendet, der Kaliumcarbonat ungelöst zurück liess und den zähflüssigen Körper aufnahm. Nachdem er vom Aether mittelst Aspirators vollständig befreit war, wurde er analysirt und seine Zusammensetzung gleich der des Isobutylaldehyds gefunden.

	Gefunden		Berechnet
C	65.30	66.09	66.66
H	11.08	11.14	11.10.

Sein specifisches Gewicht war bei 24° auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen 0.969.

Mit steigender Temperatur nimmt die Zähflüssigkeit dieses Körpers ziemlich rasch ab, bei 0° lässt er sich kaum aus einer glasirten Porzellanschale giessen und riecht nur schwach, bei 20° fiesst er etwa wie Glycerin und hat einen intensiv angenehmen ätherischen Geruch. Bei dieser Temperatur unter eine Glasglocke über concentrirte Schwefelsäure gestellt, färbt er sich gelblich, die Schwefelsäure bräunt sich schnell, es tritt der Geruch nach Schwefligsäure auf, was auf eine schon bei dieser Temperatur vor sich gehende Verdunstung und Oxydation von Dissociationsprodukten deutet.

Auf siedendem Wasserbade wird er leicht flüssig, riecht stärker aber nicht nach Isobutylaldehyd, sondern nach den weiter unten zu beschreibenden Condensationsprodukten. Isobutylaldehyd spaltet sich erst in grösserer Menge ab und lässt sich abdestilliren, wenn man im Kölbchen zum Sieden erhitzt, oder wenn man ihn in zugeschmolzener Röhre etwas über 100° erwärmt hat. Der Röhreninhalt bleibt klar und ungefärbt, wenn man allmählig nur auf 120—130° erwärmt, erhitzt man aber rasch und längere Zeit auf etwa 140—150°, so ist er auch noch klar aber gelb, eine Wasserausscheidung ist nicht wahrnehmbar, nach dem Erkalten ist er wieder viel weniger leichtflüssig. Er wurde nun in einem Kölbchen der Destillation unterworfen. Das Thermometer, immer im Dampf, stieg schnell auf 60°, wobei ein lebhaftes Sieden stattfand; bis 70° destillirte etwa $\frac{1}{4}$ des Volumens, meistens Isobutylaldehyd über, während der Rückstand sich immer mehr dunkelgelb färbte. Beim Destilliren im Kölbchen ohne vorherige Erhitzung in zugeschmolzener Glasröhre musste durch län-

¹⁾ P. Reis, Lehrbuch der Physik.

geres Erhitzen, während welchem oft ein Knallen hörbar war, diese theilweise Dissociation erst noch bewirkt werden, es liess sich wieder etwa $\frac{1}{4}$ des Volumens zwischen 60 und 100°, grösstentheils Isobutylaldehyd mit einigen Wassertröpfchen, abdestilliren. Der Rückstand verhielt sich wie der vorige, er war tief gelb und nach dem Erkalten schwer flüssig. Wurde die Destillation fortgesetzt, so stieg das Thermometer fortwährend langsam, das Destillat ward gelblich und hatte einen angenehm ätherischen Geruch. Der Rückstand bräunte sich immer mehr bis endlich über 360° Verkohlung eintrat.

Wurden die über 100° siedenden Fractionen des Destillates wieder destillirt, so zeigten sie hierbei ähnliches Verhalten wie die anfängliche Substanz; zunächst ging wieder bis gegen 100° (Thermometer im Dampf) etwas Isobutylaldehyd und wenig Wasser über, welche neuerdings aus dem bei der vorigen Destillation unzersetzt mit übergegangenen, zähflüssigen Körper sich abspalteten, denn da derselbe, wie durch besondere Versuche constatirt wurde, auch mit Wasserdämpfen zum Theil unzersetzt übergeht, so wird er sich ebenso bei der Destillation mit seinen Dissociationsprodukten, in denen er löslich ist, (in Wasser nicht) verhalten, worauf schon die beträchtliche Zähflüssigkeit gewisser Fractionen des Destillates nach dem Erkalten hinwies. Dies Verhalten erschwert sehr die Trennung der Destillatbestandtheile und Gewinnung reiner Spaltungsprodukte mittelst fractionirter Destillation, da es sich nicht bloss um Trennung bestimmter, mit einander gemischter Verbindungen handelt, sondern um die Trennung von durch die Trennungsmethode selbst bei jedesmaliger Anwendung derselben neuerdings entstehenden, verunreinigenden Spaltungsprodukten, aus noch unzersetzt vorhandenem, bei der vorherigen Destillation mit übergegangenen, zähflüssigen Körper $n(C_4H_8O)$ und sehr wahrscheinlich aus Dissociationsprodukten desselben, die sich wie die Muttersubstanz verhalten, d. h. bei einer höheren Temperatur theils unzersetzt übergehen, theils unter Wasseraustritt noch condensirtere Produkte liefern.

Andererseits ist nun aber die Destillation zur Gewinnung von kohlenstoffreicheren Ketonen oder aldehydartigen Verbindungen aus dem zähflüssigen Körper nicht zu umgehen, weil nur so die Zersetzung bewirkt wird. Letztere würde durch Destillation unter vermindertem Druck weniger erreicht werden, d. h. es würden die Destillate durch unverändertes Ausgangsprodukt in grösserem Maasse verunreinigt sein. Da bei jeder Destillation gegen das Ende aber auch etwas Verkohlung eintritt, so ist ersichtlich, dass bei den nothwendigen, vielfachen Destillationen sowohl um überhaupt Spaltungsprodukte zu erhalten, als auch um dieselben zu isoliren, die Ausbeute an den gesuchten, reinen Verbindungen nicht gross sein kann. Mögen dieselben in reinem Zustande auch unverändert unter vermindertem Druck destillirbar sein, so ist diese Methode doch vor ihrer Abspaltung nicht vortheilhaft.

Ausser der schon beschriebenen, leicht beweglichen, angenehm ätherisch riechenden Verbindung, die zwischen 150 und 160° durch weitläufige fractionirte Destillationen erhalten wurde, deren Zusammensetzung aber wegen nicht völliger Reinheit (in Berührung mit feuchter Luft färbte sie sich gelb) noch nicht genau festsetzt, wurden über 200° siedende, gelbgefärbte, ganz anders riechende und weniger leicht bewegliche Destillate angesammelt, aus denen aber unverändert destillirbare Verbindungen von bestimmtem Siedepunkt und bestimmter Zusammensetzung aus weiter oben angegebenen Gründen noch nicht erhältlich waren.

Es wurde versucht, ob nicht durch Oxydation der vorigen und dieser Fractionen die entsprechenden Säuren sich leichter in reinem Zustande gewinnen liessen. Die Oxydationsversuche mit verdünntem, sogenannten Chromsäuregemisch, mit verdünnter, reiner Chromsäure ohne und mit Zusatz von wenig Schwefelsäure, sowie mit Kaliumpermanganatlösung haben bis jetzt zu keinem ergiebigen Resultat geführt. Auch bei stark saurem Oxydationsmittel findet der Angriff erst auf dem siedenden Wasserbade, dann aber ziemlich rasch unter beträchtlicher Kohlensäureentwicklung statt, es tritt der Geruch nach Isobuttersäure sehr stark auf, die Silbersalze, die abgeschieden werden, stimmen nach vorausgegangener Entfernung des Chromalauns bezüglich ihrer Zusammensetzung mit dieser Säure und nicht mit höher molekularen, wie sie einem Condensationsprodukt entsprechen würden, überein. Bei der Oxydation war demnach grösstentheils eine tiefergehende Spaltung und Verbrennung eingetreten, bei welcher die gesuchte Octocarbonsäure nahezu vollständig zerstört worden zu sein scheint, weshalb nach Verbrauch berechneter Menge Oxydationsmittel noch fast die Hälfte angewandeter, organischer Substanz unverändert war. Dass aber eine Säure $C_8 H_{14} O_2$ entstehen kann, darauf deuten frühere Oxydationsversuche (siehe vorige Abhandlung). Zu bestimmteren Ergebnissen führen mich vielleicht neu zu unternehmende, abgeänderte Oxydationsverfahren.

Stuttgart, den 16. August 1879.

443. F. Urech: Versuche über das Verhalten des Paraisobutylaldehyds gegen einige Reagentien.

(Eingegangen am 18. August.)

Paraisobutylaldehyd wurde aus acetonhaltigem, mit wenig Wasser und Isobutylalkohol verunreinigtem Isobutylaldehyd durch Versetzen mit circa $\frac{1}{100}$ Volumen concentrirter Schwefelsäure erhalten. Nach längerem Stehen unter zeitweiligem Umschütteln krystallisirte er in langen Nadeln aus; das flüssig Gebliebene wurde von der Krystall-