

Ausser der schon beschriebenen, leicht beweglichen, angenehm ätberisch 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 festseht, 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 grössttentheils 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 angewandter, organischer Substanz unverändert war. Dass aber eine Säure C₈ H₁₄ O₂ entstehen kann, darauf deuten frühere Oxydationsversuche (siehe vorige Abhandlung). Zu bestimmten 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 acetonthaltigem, mit wenig Wasser und Isobutylalkohol verunreinigtem Isobutylaldehyd durch Versetzen mit circa $\frac{1}{10}$ Volumen concentrirter Schwefelsäure erhalten. Nach längerem Stehen unter zeitweiligem Umschütteln krystallisierte er in langen Nadeln aus; das flüssig Gebliebene wurde von der Krystall-

masse abgegossen und beim Abkühlen schied sich noch mehr aus. Bei der Destillation des Flüssigen auf dem Wasserbade ging noch unveränderter Isobutylaldehyd und Aceton über, während eine schwer bewegliche Flüssigkeit zurückblieb. Bei der Destillation derselben im Wasserdampfstrom schwamm auf dem Wasser der Vorlage eine flüssige Schicht, die bald krystallinisch erstarrte. Es war Paraisobutylaldehyd, vermischt mit einer flüssig bleibenden, zähen Substanz. Aehnlich waren grösstenteils die späteren Destillate, die gar nichts mehr krystallinisch ausschieden, beim Erwärmen dünnflüssig wurden und ohne Isobutylaldehydentwicklung scheinbar unzersetzt siedeten, und ist anzunehmen, dass dieselben durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Paraieobutylaldehyd entstanden sind.

Paraisobutylaldehyd wurde auch erhalten, als nahezu reiner Isobutylaldehyd mit Spuren von Calciumchlorid destillirt wurde, jedoch erst gegen das Ende der Destillation. Durch Aufnahme von Sauerstoff wird etwas Isobuttersäure entstanden sein, die, wenn nicht selbst polymerisirend wirkend, beim Erhitzen mit etwas feuchtem Calciumchlorid etwas Salzsäure gebildet haben wird, die wie concentrirte Schwefelsäure polymerisirt.

Dass sich Paraisobutylaldehyd selbst beim Erhitzen auf 200° nicht in einfachen Isobutylaldehyd zerlegen lässt, beobachtete schon Barbaglia (diese Berichte VI, 1064), der das specifische Gewicht seines Dampfes zu $3(C_4H_8O)$ bestimmte. Ich versuchte die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzener Glasmöhre zuerst bei 60° (Schmelzpunkt), ohne eine Veränderung wahrzunehmen, dann im siedenden Wasserbade. Die aufschwimmende Schicht hatte sich etwas vermindert in Folge besserer Löslichkeit im angesäuerten Wasser bei dieser Temperatur (in kaltem Wasser ist der Paraisobutylaldehyd sehr schwer löslich), war aber farblos, und nach dem Erkalten erstarrte sie wieder zu unverändertem Paraisobutylaldehyd. Der Geruch nach Isobutylaldehyd war aber doch in geringem Maasse vorhanden.

Krystalle von Paraisobutylaldehyd, zu concentrirter Schwefelsäure gebracht, verschwinden unter Auflösung und starker Erwärmung, die Flüssigkeit färbt sich etwas gelb und riecht nach Harzfirniß. Beim Eingießen in Wasser entsteht eine milchige Trübung, auf der Oberfläche zeigen sich farbige Streifen, nach Neutralisiren oder längerem Stehen sammeln sich an den Wänden Tröpfchen und auf der Oberfläche eine Schicht von klebrigem Aufhülen.

Mit concentrirter Natronlauge zusammengebracht, schwimmen die Paraisobutylaldehydkrystalle unverändert auf der Oberfläche, auch Erwärmen bringt keine merkliche Veränderung hervor.

Da ich das Verhalten gegen Oxydationsmittel noch nirgends beschrieben fand, erwärme ich mit sogenanntem Chromsäuregemisch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, es zeigte sich keine Veränderung, hin-

gegen war nach zweistündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad das Oxydationsmittel etwas verfärbt und der Geruch nach Isobuttersäure vorhanden, der Paraisobutylaldehyd aber der Hauptmenge nach unverändert, auch nach 6 stündigem Erhitzen in zugeschmolzener Röhre im siedenden Wasserbade war die Einwirkung unbedeutend und ohne Kohlensäureentwicklung, hingegen war nach 2 stündigem Erhitzen auf 130° das Chromsäuregemisch vollständig reducirt und es entwich Koblensäure, der grösste Theil des Paraisobutylaldehyds war aber unverändert geblieben. Aus der wässerigen Lösung wurde nach Entfernung des Chromalauns aus der eingeengten Lösung mittelst Silbernitrat ein organisches Silbersalz erhalten, dessen Silbergehalt mit dem der Isobuttersäure nahezu übereinstimmte. Es wurden auch Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung angestellt; beim Erwärmen trat sogleich Reduction desselben ein, in neutraler Lösung war die Einwirkung im kochenden Wasserbade nur gering, nach Ansäuern und Weitererwärmung trat rasch Entfärbung ein. Das Filtrat roch nach Isobutylaldehyd, eine erhebliche Menge einer höheren Säure war aber nicht entstanden, auch dem mit Oxyden des Mangans abfiltrirten Paraisobutylaldehyd war eine etwa unlösliche Säure nicht beigegeben.

Beim Erhitzen von Paraisobutylaldehyd mit neutraler Kaliumpermanganatlösung in zugeschmolzener Röhre auf etwa 130° war das Permanganat vollständig zu Oxyd reducirt, der Paraisobutylaldehyd meistens unverändert geblieben (obschon wie in allen vorigen Oxydationsversuchen das Oxydationsmittel im Verhältniss von 1 Atom Sauerstoff zu 1 Mol. Paraisobutylaldehyd genommen wurde).

Das alkalische Filtrat wurde nach dem Eindampfen mit starker Schwefelsäure versetzt und mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten desselben blieben nadelförmige Krystalle zurück von saurem Geschmack und leicht löslich in Wasser, das damit erhaltene Zinksalz charakterisierte sie als Acetonsäure. Die späteren Auszüge enthielten weniger leicht lösliche Krystalle, die bei 125° schmolzen, zu einer Elementaranalyse war die erhaltene Menge zu gering, ihre saure Reaction lässt aber vermuten, dass bei dieser Oxydationsmethode aus Paraisobutylaldehyd noch eine Säure entstehe, die weder Isobuttersäure noch Acetonsäure ist.

Stuttgart, den 16. August 1879.

**444. F. Urech: Theoretische Betrachtungen über die Polymeren
des Isobutylaldehyds.**

(Eingegangen am 18. August.)

Obige Versuche mit Paraisobutylaldehyd wurden deshalb vorgenommen, um die Unterschiede im chemischen Verhalten gegenüber