

Über Kondensationsprodukte des Acetaldehyds aus der sechsten und zehnten Kohlenstoffreihe

von

S. Zeisel und Béla v. Bittó.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908).

Über »höhere« Kondensationsprodukte des Acetaldehyds bestimmter Zusammensetzung liegen bloß von Kekulé¹ einige dürftige Angaben vor. Er hat behufs Darstellung von Crotonaldehyd Acetaldehyd mit Zinkchlorid kondensiert und den höher siedenden Anteil der mit Wasserdampf flüchtigen Produkte bei gewöhnlichem Drucke der fraktionierten Destillation unterworfen. So ist ihm in anscheinend unvollkommener Weise die Abscheidung einer ungefähr bei 172° C. siedenden Verbindung geglückt, welche beiläufig nach C_6H_8O zusammengesetzt war, sowie einer zweiten annähernd konstant siedenden, deren Zusammensetzung etwa der Formel $C_8H_{10}O$ entsprach. Die erste von den beiden Substanzen sah er auch aus der Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemenge von Acet- und Crotonaldehyd hervorgehen. Sie lieferte an der Luft ein krystallisiertes Oxydationsprodukt, mit Silberoxyd ein Salz $C_6H_7O_2Ag$ und ließ sich gegen die Erwartung Kekulé's durch wasserentziehende Mittel nicht in Benzol überführen. Zu einer eingehenden Untersuchung reichte die zur Verfügung stehende Menge der Substanzen nicht aus. Diese Mitteilung ist entsprechend ihrem episodischen Charakter bis auf den angeführten Siedepunkt nirgends zahlenmäßig belegt.

¹ Ann. d. Chem. u. Pharm., 162 (1872), 105 bis 107.

An diese älteren Beobachtungen Kekulé's knüpfen nun die unserigen an,¹ welche, an reichlicherem Material angestellt, wesentlich weiter gehen konnten. Es ist uns möglich geworden, nicht nur die Existenz der oben erwähnten Verbindung C_6H_8O zu bestätigen, sondern auch eine sie begleitende isomere Substanz aufzufinden. Beide haben sich als Aldehyde mit je zwei Äthylenbindungen erwiesen. Ihre Siedepunkte stehen so weit voneinander ab — bei gewöhnlichem Drucke etwa $30^\circ C.$ —, daß man ohne Gefahr eines Irrtums Kernisomerie annehmen darf. Weitere Vermutungen über die chemische Struktur der beiden doppelt ungesättigten Aldehyde würden sich durch das hier vorzulegende experimentelle Material kaum genügend rechtfertigen lassen. Sie können vorläufig um so eher unterbleiben, als in jüngster Zeit im Wege der Hydrierung der Verbindungen sichere Anhaltspunkte zur Beurteilung ihrer Konstitution gewonnen worden sind. Über diesen Teil der Untersuchung wird binnen kurzem gesondert berichtet werden.

Indem wir den von Kekulé beiseite gelassenen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteil der Kondensationsprodukte des Acetaldehyds unter vermindertem Drucke fraktioniert destillierten, vermochten wir festzustellen, daß er, abgesehen von rückbleibendem Harz, vorwiegend aus einer nach $C_{10}H_{14}O_2$ zusammengesetzten Substanz besteht. Diese enthält eines ihrer Sauerstoffatome als Aldehydrest CHO, das andere bestimmt nicht als Hydroxyl, sondern wohl nur als »Brückensauerstoff«.

Kekulé's $C_8H_{10}O$, der Zusammensetzung nach ein kondensierter Crotonaldehyd, war in unserem Ausgangsmaterial nicht aufzufinden. Es ist immerhin denkbar, daß uns dieses Kondensationsprodukt untergekommen wäre, wenn wir wie Kekulé uns als kondensierenden Mittels des Zinkchlorids an Stelle des von uns verwendeten Natriumacetats bedient hätten.

¹ Die vorliegende Untersuchung wurde 1888 in dem damals von Adolf Lieben geleiteten II. chemischen Laboratorium der Universität in Wien durchgeführt und der Inauguraldissertation des zweiten von uns, welche im Manuskript vorgelegt wurde, zugrunde gelegt. Die Veröffentlichung wurde verschoben, bis eine erfolgreiche Weiterführung der Arbeit ermöglicht wäre. Dieser Zeitpunkt ist nun erst gekommen. Für die Veröffentlichung wurden die alten Beobachtungen hie und da ergänzt.

Gerade an die Kondensation des Crotonaldehyds knüpft sich ein besonderes Interesse. Bei einiger Überlegung wird man finden, daß die insbesondere durch Lieben¹ und seine Schule bekannt gewordenen Regeln für die Kondensation der Aldehyde auf den Crotonaldehyd und dessen Analoge für den Fall der Kondensation mit sich selbst oder mit gleichartigen Aldehyden nicht ohneweiters angewendet werden können. Denn das α -Wasserstoffatom der Atomgruppe $—HC=CH—CHO$ ist, weil an ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom gebunden, gewiß bezüglich seiner Beweglichkeit nicht vergleichbar mit den Wasserstoffatomen der Gruppen $—CH_2—CHO$ oder $\begin{matrix} \equiv C \\ \equiv C \end{matrix} \rangle CH—CHO$ in den gesättigten Aldehyden der aliphatischen Reihe, und doch hat man, ohne daß spezielle Studien darüber vorlägen, den Eindruck, daß Akrolein und Crotonaldehyd der Kondensation mit sich selbst sehr zugänglich seien.² Es besteht daher die Absicht, die Kondensation des Crotonaldehyds zu verfolgen. Das Akrolein dürfte sich für derartige Untersuchungen weniger eignen, weil sich ohne Zweifel seine eminente Polymerisationsfähigkeit störend geltend machen wird.

Unser **Ausgangsmaterial** war im Lieben'schen Laboratorium im Laufe von Jahren teils von einem von uns, teils von einer Anzahl von Studenten gelegentlich wiederholter Darstellungen von Crotonaldehyd als Nebenprodukt gewonnen und von ersterem gesammelt worden. Als Kondensationsmittel wurde, wie schon oben bemerkt, immer Natriumacetat — 1 Volum von bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter wässriger Lösung des krystallisierten Salzes auf 10 Volumina Aldehyd — verwendet. Im übrigen war jedoch die Arbeitsweise nicht immer die gleiche. Bei den ersten Darstellungen wurde bis zu 40 Stunden auf $100^\circ C.$, bei späteren, um die Ausbeute an Crotonaldehyd

¹ Monatshefte für Chemie, 22 (1901), 289.

² Hingegen scheinen Aldehyde mit der Gruppe $=C=C \begin{matrix} \langle C \equiv \\ \langle CHO \end{matrix}$ wie

etwa Tiglinaldehyd und Methyläthylakrolein zu Kondensationen im angedeuteten Sinne wenig befähigt zu sein.

möglichst zu erhöhen, bis zu 36 Stunden bloß auf 95 bis 97° erhitzt.¹ Die nach Gewinnung des Crotonaldehyds abfallenden Nebenprodukte gleicher Art, die mit Wasserdampf flüchtigen einerseits und die nach den Wasserdampfdistillationen verbleibenden Rückstände andererseits, wurden trotz der Ungleichheit der einzelnen Darstellungen vereinigt. Schon aus diesem Grunde sind die nachstehenden Daten nicht als richtige Ausbeuteangaben anzusehen. Überdies sind bei einzelnen Darstellungen Verluste vorgekommen, welche nicht immer in Evidenz gehalten werden konnten.

Das Material, über welches wir verfügten, entstammte etwa 5 kg Acetaldehyd und bestand aus 400 cm³ eines braunen, ziemlich beweglichen Öls von crotonaldehydartigem, jedoch schwächerem Geruche (*A*), welches mit dem Crotonaldehyd übergetrieben worden und bei der Fraktionierung desselben als oberhalb 120° siedender Destillationsrückstand beiseite gestellt worden war, und einer etwas größeren Menge eines gleichfalls braunen, dicken und schweren, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Öls (*B*).

Obwohl bei der Gewinnung dieser Produkte der Luft-sauerstoff soviel wie möglich durch Kohlendioxyd ferngehalten worden war und obzwar die oben erwähnten beiden Produkte während ihrer mehrjährigen Aufbewahrung unter hermetischem Verschuß teils in zugeschmolzenen, teils in sorgfältig versiegelten Flaschen gestanden waren, erwiesen sie sich, als wir unsere Arbeit begannen, zwar nicht stark, doch merklich oxydiert.

Behufs weiterer **Verarbeitung** wurden daher beide Anteile zunächst entsäuert. Bei *A* geschah dies durch anhaltendes Schütteln mit einer dünnen Aufschlammung von gefällttem Baryumcarbonat, bei *B* nach vorheriger Verdünnung des dicken Liquidums mit Äther in gleicher Weise mittels Calciumcarbonat.² Der Entsäuerung folgte eine wiederholte Waschung mit Wasser und bei *A* eine abermalige Destillation mit Wasserdampf nebst

¹ Vgl. hierzu A. Lieben, Monatshefte für Chemie, 13 (1892), 516 bis 518.

² Daß in beiden Fällen verschiedene Carbonate verwendet wurden, beruht auf einem Zufall.

Abscheidung des gelösten Ölteiles aus der wässerigen Destillatschicht durch eine Reihe von Halbdestillationen. Dabei wurden aus *A* nur mehr 145 g wasserdampf­flüchtiges Produkt erhalten. Der Rest war verharzt. Beide Anteile wurden gesondert, *B* nach vorheriger Entfernung des Äthers, unter stark vermindertem Drucke so oft fraktioniert destilliert, als noch eine wesentliche Änderung der Menge an den einzelnen Fraktionen wahrzunehmen war. Behufs Trocknung war zuvor *A* unter stark vermindertem Drucke bei durchgehendem Kapillarstrom von Kohlendioxyd genügend lang bis auf 50° C., *B* in gleicher Weise auf 100° C. erwärmt worden. Der im ersten Falle auftretende feuchte Vorlauf bestand zum größten Teile aus Crotonaldehyd und blieb aus diesem Grunde bei der weiteren Arbeit unberücksichtigt, im zweiten Falle konnte er wegen seiner Geringfügigkeit vernachlässigt werden. Die Anwendung von Chlorcalcium als Trockenmittel wurde wegen Verharzungsgefahr auf diese Weise umgangen. Bei allen Operationen wurden die Gefäße nach Möglichkeit mit — wo es nötig war, getrocknetem — Kohlendioxyd gefüllt gehalten, während der Vakuumdestillationen durch die siedende Substanz mittels der bekannten Kapillare Kohlendioxyd gesaugt und für luftdichte Verschlüsse gesorgt. Trotz aller peinlichst eingehaltenen Vorsichtsmaßregeln war, wie sich weiter unten zeigen wird, Oxydation nicht ganz zu vermeiden gewesen. Die ganz besonders langwierige Fraktionierung bei einem Drucke von 24 bis 26 mm gestaltete sich teils wegen Verflüchtigung, teils wegen Verharzung recht verlustreich.¹

Aus *A* wurden schließlich zwei Hauptfraktionen erhalten, von welchen die eine unter dem soeben angeführten Drucke zwischen 55 und 60°, die andere bei gleichem Drucke zwischen 75 und 80° C. übergang. Die übrigen in Intervallen von 5° aufgefingenen Fraktionen waren meist sehr klein, nur die unmittelbar an die Hauptfraktionen angrenzenden etwas größer. Insbesondere muß hervorgehoben werden, daß auch die zwischen

¹ Die exzessive Kühlung der Vorlage mit Kohlendioxydbrei war zur Zeit der Durchführung unserer Arbeit noch zu kostspielig und die Anwendung von flüssiger Luft noch nicht ermöglicht.

60 und 75° liegenden drei Fraktionen schließlich in ihrer Menge so stark reduziert waren, daß die Hauptfraktionen genügend scharf voneinander getrennt erschienen.

Aus *B* wurde bei der fraktionierten Destillation unter einem Drucke von 16·5 *mm* neben dem harzartigen Rückstand im Betrag von etwa einem Fünftel der Gesamtmenge im wesentlichen bloß eine Substanz gewonnen, welche sich in zwei großen Fraktionen zwischen 160 und 165° C. sowie zwischen 165 und 175° C. ansammelte, während sich geringe Mengen begleitender Stoffe auf eine Anzahl kleiner Fraktionen verteilte. Nach vorgenommener Entsäuerung und abermaliger Trocknung gingen beide Hauptfraktionen bei einem Drucke von 16·5 *mm* zwischen 159 und 163° über, waren somit identisch. Die Isolierung dieses Anteils war teils wegen der geringeren Flüchtigkeit, teils wegen geringerer Neigung zur Verharzung, endlich wegen der nicht so oft wiederholten Destillationen weniger verlustreich als die vorher besprochenen flüchtigeren Kondensationsprodukte.

Die Fraktion vom Siedepunkt 55 bis 60° bei 24 bis 26 *mm*, ein hellgelbes Öl, leichter als Wasser, von anfangs unangenehmem, später blumigem Geruche, wurde unmittelbar nach der letzten Destillation für die Analyse in Glasröhrchen eingeschmolzen. Die Verbrennung erfolgte wie alle nachfolgenden in beiderseits offenem Rohre mit gekörntem Bleichromat.

I. 0·196 *g* Substanz gaben 0·5312 *g* CO₂ und 0·146 *g* H₂O.

II. 0·1711 *g* Substanz gaben 0·4642 *g* CO₂ und 0·1237 *g* H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₆ H ₈ O
C	73·91	73·99	75·00
H	8·27	8·03	8·33

Die Analyse deutet somit unverkennbar auf die Formel C₆H₈O, zeigt jedoch einen etwas höheren Sauerstoffgehalt an, als diese verlangt. Die Substanz wurde daher abermals in bereits beschriebener Weise mittels Calciumcarbonat entsäuert, getrocknet und diesmal bei gewöhnlichem Drucke destilliert.

Sie ging unter Rücklassung von etwas Harz zwischen 141 und 143° (unkorr.) über. Bei diesen Operationen wurde der Luftsauerstoff tunlichst ferngehalten. Unmittelbar darauf entnommene Proben ergaben:

I. 0·1928 g Substanz 0·5291 g CO₂ und 0·1454 g H₂O.

II. 0·2683 g Substanz 0·7351 g CO₂ und 0·2028 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₆ H ₈ O
C	74·84	74·72	75·00
H.....	8·35	8·38	8·33

Die Verbindung zeigt demnach jene Zusammensetzung, welche Kekulé seinem bei 172° siedenden Kondensationsprodukt aus Acetaldehyd zugewiesen hat, ist jedoch zufolge ihres etwa 30° tiefer liegenden Siedepunktes damit nicht identisch.

Unser Produkt oxydierte sich leicht an der Luft unter Bildung saurer Stoffe und eines indifferenten Harzes, reduzierte ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silber spiegels, gab, den Reaktionen von v. Bittó¹ unterworfen, mit Nitrogrussidnatrium und auch mit *m*-Dinitrobenzol Rotfärbung, bewirkte Violettfärbung einer frischbereiteten Lösung von fuchsinschwefliger Säure und löste sich in einer Lösung von Natriumbisulfit. Aus letzterer konnte durch Zusatz von Natriumcarbonat und Erwärmen die ursprüngliche Substanz nicht mehr regeneriert werden.

Die Verbindung bildete unzweifelhaft sowohl ein Oxim als auch ein Phenylhydrazon. Aber das eine wie das andere schien sehr leicht veränderlich, vielleicht autoxydabel zu sein.

Zur Darstellung des *Oxims* wurde das Kondensationsprodukt mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat, letztere in wässriger Lösung, geschüttelt. Dabei löste sich das Öl bald klar auf, während der ihm eigentümliche Geruch verschwand. Der Lösung wurde durch Äther eine stickstoffhaltige Substanz entzogen, welche nach Verdunsten des Lösungsmittels als dickliches Öl zurückblieb. Die

¹ Ann. d. Chem., 267 (1892), 376; *ibid.* 269 (1892), 379; Zeitschr. f. analyt. Chem. 33 (1894), 374.

Analyse dieses Produktes ergab Zahlen, welche den für das Oxim C_6H_8NOH berechneten in wenig befriedigender Weise nahekamen.

Zur Gewinnung eines *Phenylhydrazons* wurde eine Eisessiglösung des Kondensationsproduktes mit einer ebensolchen von Phenylhydrazin im Verhältnis ihrer Molekulargewichte vermengt, wobei merkliche Erwärmung eintrat. Nach einigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt durch Wasser als Öl gefällt, welches beim Schütteln mit Äther in diesen überging. Die ätherische Lösung wurde behufs Entfernung von Essigsäure mit Sodalösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen, von der Hauptmenge des Äthers befreit und über Schwefelsäure und Paraffin gestellt. Der trockene Rückstand, ein weiches braunes Harz, in welchem Stickstoff nachgewiesen wurde, ergab bei der Analyse $69\cdot32\%$ C und $6\cdot87\%$ H, während das erwartete Hydrazon $C_{12}H_{14}N_2$ $77\cdot42\%$ C und $7\cdot53\%$ H verlangt. Es scheint auch hier das ursprüngliche Produkt nachträglich durch Oxydation verändert worden zu sein. $C_{12}H_{14}N_2O_2$ würde $66\cdot00\%$ C und $6\cdot41\%$ H erfordern.

Zur Prüfung des *Halogenadditionsvermögens* wurde I. eine gewogene Menge der Substanz unter Eiskühlung und Schütteln aus einer mit kapillarem Rohre versehenen Pipette bis eben zur bleibenden Gelbfärbung mit Brom versetzt und durch neuerliche Wägung die Menge des aufgenommenen Broms bestimmt, II. verfahren wie bei I, die Substanz jedoch vor dem Zusatz von Brom in einer gewogenen Menge Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Beim Versuch I trat bereits nach Zusatz des dritten Tröpfchens Brom eine bräunliche Färbung auf, welche die Erkennung des Endpunktes der Reaktion etwas erschwerte. Erst nach längerem Stehen des Bromproduktes des Versuches I in verschlossenem Glase war beim Lüften des Stöpsels und Anhauchen der Mündung des Gefäßes ein leichter Bromwasserstoffnebel wahrzunehmen. Bei II blieb die Bräunung und während mehrerer Stunden auch die nachträgliche Abspaltung von Bromwasserstoff aus.

I. $0\cdot6081$ g Substanz nahmen $1\cdot833$ g Brom oder 1 Mol. C_6H_8O $1\cdot81$ Mol. Brom auf.

II. $0\cdot4852$ g Substanz, gelöst in $2\cdot302$ g Tetrachlorkohlenstoff, nahmen bis zum scharfen Endpunkt $1\cdot4746$ g oder 1 Mol. C_6H_8O $1\cdot82$ Mol. Brom auf.

Unter Berücksichtigung der Fehler der angewandten Methode darf aus beiden Versuchen geschlossen werden, daß sich die Addition im Sinne der Gleichung $C_6H_8O + 2Br_2 = C_6H_8Br_4O$ vollzogen habe.

Durch Kaliumpermanganat in saurer wie auch in neutraler Lösung, ebenso durch die übliche Chromat-Schwefelsäuremischung wurde das Produkt in ein indifferentes Harz übergeführt, während nebenher nur minimale Mengen von flüchtigen und von nichtkrystallisierenden fixen Säuren auftraten, welche nicht näher untersucht wurden.

Etwas genauer wurden die Produkte der *Oxydation* des vorliegenden C_6H_8O mit freiem Sauerstoff untersucht. Die Oxydation wurde ähnlich durchgeführt, wie dies Lieben und Zeisel¹ beim Methyläthylakrolein getan haben. Auch hier war das Hauptprodukt ein indifferentes Harz neben flüchtiger und fixer Säure. Die flüchtige Säure bestand ausschließlich aus Ameisensäure. Mit dem durch das Kondensationsprodukt hindurchgegangenen Sauerstoff entwich reichlich Kohlendioxyd. Die Untersuchung des Harzes und der nichtflüchtigen Säuren verlief ohné positives Ergebnis.

Nach dem Verschwinden des Geruches der ursprünglichen Substanz wurde das Gemenge der entstandenen Oxydationsprodukte mit einer Aufschlammung von gefälltem Calciumcarbonat bis zum Verschwinden der sauren Reaktion digeriert, sodann mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterließ als Verdunstungsrückstand das oben erwähnte Harz. Es enthielt vakuumtrocken 67·72% C und 7·14% H, etwa dem Ausdruck $C_{11}H_{14}O_3$ entsprechend, ein Befund, der vorläufig nicht weiter zu diskutieren ist. Die vom überschüssigen Calciumcarbonat abfiltrierte Salzlösung wurde vom Äther befreit und mit einer zur genauen Ausfällung des Calciums eben hinreichenden Menge Oxalsäure versetzt. Das Filtrat von Calciumoxalat wurde wiederholt unter Erneuerung des abdestillierten Wassers aus dem Ölbade bis fast zur Trockene destilliert, das saure Destillat am Rückflußkühler mit Silberoxyd gekocht. Dabei schied sich — teilweise als Spiegel — metallisches Silber aus, während Kohlendioxydbildung nachgewiesen werden konnte. Im Filtrat von Silber und von überschüssigem Silberoxyd wurden nur Spuren von Silber vorgefunden. Die im Destillationsrückstande verbliebenen fixen Säuren lösten sich zum Teil in Äther. Sowohl der ätherlösliche als auch der in Äther unlösliche Anteil war amorph, ebenso die aus beiden Fraktionen dargestellten Calciumsalze. Bei 100° C. getrocknet, enthielt das Calciumsalz der ätherlöslichen Säure 51·16% C, 4·99% H und 7·13% Ca, das der ätherunlöslichen 44·75% C, 4·6% H und 9·66% Ca. Diese Zusammensetzung der Calciumsalze läßt keine einfache Beziehung zu deren Muttersubstanz erkennen.

Die Fraktion vom Siedepunkte 75 bis 80° bei 24 bis 26 mm, äußerlich und auch im Geruche der soeben bespro-

¹ Monatshefte für Chemie, 4 (1883), 10.

chenen flüchtigeren ähnlich, jedoch ohne den blumigen Nachgeruch, ergab, unmittelbar nach der letzten Destillation in Glasröhrchen eingeschmolzen, bei der Elementaranalyse nachstehende Werte:

- I. 0·2602 g Substanz 0·7046 g CO₂ und 0·1903 g H₂O.
 II. 0·2607 g Substanz 0·7075 g CO₂ und 0·1954 g H₂O.

Somit in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₆ H ₈ O
C	73·85	74·00	75·00
H	8·12	8·33	8·33

Nach der in bereits beschriebener Weise vorgenommenen Entsäuerung, Trocknung und Destillation, letztere im Vakuum, wurden bei der Analyse Zahlen erhalten, welche sich den für C₆H₈O berechneten noch mehr annäherten.

- I 0·2275 g Substanz gaben 0·6204 g CO₂ und 0·1700 g H₂O.
 II. 0·2674 g Substanz gaben 0·7300 g CO₂ und 0·1982 g H₂O.

Somit in 100 Teilen

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₆ H ₈ O
C	74·39	74·45	75·00
H	8·30	8·24	8·33

Das Produkt wurde nicht bei gewöhnlichem Drucke destilliert. Mittels des Satzes von der Konstanz des Verhältnisses der zu gleichen Drucken gehörigen absoluten Siedetemperaturen chemisch nahestehender Stoffe¹ würde sich aus den früher angegebenen Siedepunkten des flüchtigeren Isomeren bei 24 mm und bei gewöhnlichem Drucke und aus dem Siedepunkte der jetzt in Rede stehenden Verbindung bei 24 mm für

¹ R. Tandler, Lieben-Festschrift 1906, 119; in die Rechnung wurden für das flüchtigere Kondensationsprodukt die Siedepunkte 273+57·5 = 330·5 und 273+142 = 415, für das weniger flüchtige 77·5+273 = 350·5 eingesetzt und so als absoluter Siedepunkt für letzteres 441·3° erhalten, d. i. in gewöhnlicher Zählung 168·3° C.

letztere unter gewöhnlichem Drucke ein Siedepunkt von ungefähr 170° C. ergeben. Die Substanz zeigt somit nicht nur dieselbe Zusammensetzung, sondern auch den gleichen Grad der Flüchtigkeit wie Kekulé's C_6H_8O und darf damit wohl als identisch angesehen werden.

Gegen ammoniakalische Silberlösung, fuchsinschweflige Säure, alkalische Nitroprussidnatrium- und *m*-Nitrobenzollösung und gegen Natriumbisulfit verhielt sich das höher siedende C_6H_8O wie sein früher beschriebenes Isomeres, gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin jedoch insofern verschieden, als es mit diesen krystallisierte Verbindungen lieferte. Aber das *Oxim* und das *Phenylhydrazon* waren auch in diesem Falle so leicht veränderlich, daß ein befriedigender analytischer Beweis für ihre Bildung nicht zu erbringen war.

Die krystallinische, mit etwas hellgelbem Harze vermengte Abscheidung, welche erfolgte, als das hochsiedende C_6H_8O in oben beschriebener Weise mit wässriger Hydroxylaminlösung umgesetzt wurde, zeigte nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen auf der Tonplatte einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 92 und 102° C. In diesem Zustand enthielt das Präparat vakuumtrocken $63\cdot56\%$ C und $8\cdot20\%$ H, während die Formel des Oxims C_6H_5NOH $64\cdot86\%$ C und $7\cdot02\%$ H erfordert. Beim Behandeln mit heißem absoluten Alkohol blieb das erwähnte Harz ungelöst. Das Filtrat wurde mit etwas Wasser versetzt und der Krystallisation überlassen. So wurde sechsmal verfahren. Nach dem vierten Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt bei $150\cdot5^{\circ}$ C., nach dem sechsten bei $155\cdot5^{\circ}$ C. Dabei verringerte sich die Menge des krystallinischen Produktes fortwährend, ohne daß es gelang, aus dessen Mutterlauge etwas Brauchbares abzuscheiden.

Bei einer zweiten Darstellung wurden die Krystalle — ohne besseren Erfolg — viermal aus Alkohol und darauf zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Die Substanz schmolz nun unscharf bei 117° C. und enthielt $62\cdot39\%$ C, $7\cdot66\%$ H. Bei weiterem Umkrystallisieren nahm der Kohlenstoffgehalt, wenn auch langsam, doch merklich ab. Als der Schmelzpunkt $150\cdot5^{\circ}$ erreicht war, betrug er $62\cdot00\%$ neben $7\cdot70\%$ H und die bei $155\cdot5^{\circ}$ C. schmelzende Substanz enthielt $61\cdot80\%$ C und $7\cdot6\%$ H. Man kann die beschriebene Änderung der Zusammensetzung des Produktes als Oxydationserscheinung auffassen.

Als die Lösung des höher siedenden C_6H_8O in Eisessig mit einer eben solchen von Phenylhydrazin in dem für die Entstehung eines Phenylhydrazons geeigneten Mengenverhältnisse zusammengebracht wurde, entstand eine reichliche, durchaus krystallinische, aus hellgelben Nadeln bestehende Fällung, welche bereits während des Absaugens und während des Waschens mit 50-prozentiger Essigsäure dunkler wurde und beim Versuch, sie aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, vollständig verharzte. Das Harz enthielt Stickstoff. Auf seine quantitative Analyse wurde verzichtet.

Die Addition von Brom verlief ohne jede Störung und führte, in beschriebener Weise unter Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel durchgeführt, unzweideutig zur Bildung eines Produktes $C_6H_8Br_4O$.

0·5997 g Substanz nahmen ohne sichtbare Entwicklung von HBr 1·8638 g Brom auf oder 1 Mol. C_6H_8O 1·86 Mol. Brom.

Das Verhalten der Substanz gegen Oxydationsmittel konnte aus Mangel an Material nicht mehr untersucht werden.

Die Fraktion vom Siedepunkte 159 bis 163° C. bei 16·5 mm Druck, ein gelbes Öl von schwachem, etwa an Koniferenharz erinnerndem Geruche, schwerer als Wasser, in der Konsistenz sich dem Olivenöle nähernd, an der Luft allmählich verharzend, lieferte bei der Elementaranalyse Zahlen, welche zur einfachsten Formel C_5H_7O führen. Dieser Ausdruck ist jedoch wegen der unpaaren Zahl der Wasserstoffatome und mit Rücksicht auf die Art der Entstehung der Substanz aus Acetaldehyd, somit auch wegen der ungeraden Zahl der Kohlenstoffatome, endlich wegen des hohen Siedepunktes mindestens zu verdoppeln, um eine annehmbare Molekularformel zu geben. Das Ergebnis einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung steht — im Zusammenhange mit den übrigen soeben angeführten Umständen — mit der Formel $C_{10}H_{14}O_2$ in genügendem Einklange.

I. 0·2302 g Substanz gaben 0·6134 g CO_2 und 0·1651 g H_2O .

II. 0·2899 g Substanz gaben 0·7753 g CO_2 und 0·2129 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{10}H_{14}O_2$
C	72·67	72·94	72·23
H	7·97	8·15	8·52

Für die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde als Lösungsmittel Äthylenbromid mit der Konstante 117·9° C. verwendet. In 39·23 g des Bromids wurden 0·3151, 0·8751, 1·1876 g und ein andermal in 47·36, 0·168, 0·399 g Substanz gelöst und hierbei in gleicher Reihenfolge die Gefrierpunktsniedrigungen 0·504, 1·206, 1·662, 0·354 und 0·842° C.

beobachtet. Daraus ergeben sich für das Molekulargewicht die Werte 187, 217, 215, 186, 193, welchen als berechnete Molekulargröße der Betrag 166 gegenübersteht. Die aus den verdünnteren Lösungen sich ergebenden Zahlen stellen es somit außer Zweifel, daß dem Produkte die Molekularformel $C_{10}H_{14}O_2$ zukomme.

Das Verhalten dieses Kondensationsproduktes gegen ammoniakalische Silberlösung, fuchsin-schweflige Säure und die Reagenzien v. Bittó's glich dem der beiden C_6H_8O . Mit Natriumbisulfit lieferte es ein krystallisiertes an der Luft zerfließliches Additionsprodukt, aus welchem es unmittelbar nach dessen Entstehung durch Natriumcarbonat regeneriert werden konnte. Als eine Probe der Natriumbisulfitverbindung im Vakuum getrocknet worden war, hatte sie ihre Zerfließlichkeit verloren und erwies sich nun im Wasser sogar ziemlich schwer löslich. Auch ließ sich nun durch kohlen-saures Natrium aus der so veränderten Substanz kein Öl mehr abscheiden.

Mit *Hydroxylamin* und *Phenylhydrazin* vermochten wir kein genügend gut definiertes Reaktionsprodukt zu erhalten. Indes hat über Anregung des einen von uns Herr Prof. H. Strache mittels seiner Methode¹ in dankenswerter Weise zu ermitteln vermocht, daß von den beiden Sauerstoffatomen der Verbindung $C_{10}H_{14}O_2$ bloß eines gegen Phenylhydrazin reaktiv ist. Das wesentliche Ergebnis der bezüglichen Untersuchung² sei hier wiedergegeben:

Bei drei in bezug auf das angewandte Lösungsmittel und die Dauer der Einwirkung des Phenylhydrazins variierten Versuchen ergab sich im Kondensationsprodukt ein Gehalt von reaktivem Carbonylsauerstoff im Betrage von 10·30, 9·28 und 10·28%, während der Gesamtgehalt an Sauerstoff 19·28%, d. i. doppelt so viel beträgt.

Aus dem bisher beschriebenen Verhalten geht wohl zur Genüge hervor, daß in der Verbindung eines ihrer beiden Sauerstoffatome als Aldehydrest $-CHO$ vorhanden ist. Daß das andere Sauerstoffatom nicht in Form eines Hydroxyls

¹ Monatshefte für Chemie, 12 (1891) 524; 13 (1892) 299.

² Ebenda, 13 (1892) 307.

gebunden ist, dürfte sich aus den zwei folgenden Beobachtungen ergeben.

8 g des Produktes ließen sich bei gewöhnlichem Drucke zwar nicht unverändert destillieren, insofern ein beträchtlicher Anteil — etwa ein Drittel — verharzte und das Destillat einen etwas veränderten Geruch annahm, spalteten jedoch dabei eine bloß minimale Menge sichtbaren Wassers ab in der Größenordnung von etwa 0·01 g, deren Bildung wohl auf irgendeine in geringer Menge vorhandene Verunreinigung zurückzuführen ist. Die Destillation fand zwischen 280 bis 290° statt. Wäre die Hauptmenge des Produktes ein hydroxyliertes Aldehyd vom Charakter der Aldole, so müßte es bei dieser Temperatur entweder unter Wasserabspaltung einen ungesättigten Aldehyd bilden oder unter Lösung von Kohlenstoffbindungen in die das Aldol komponierenden niedrigeren Aldehyde übergehen, etwa C_4H_6O und C_6H_8O oder C_2H_4O und $C_8H_{10}O$, wofür gleichfalls kein Anzeichen wahrzunehmen war.

Außerdem ließ sich das Kondensationsprodukt durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° im Einschlußrohr nicht acetylieren. Es zeigte nach dieser Behandlung den ursprünglichen Siedepunkt und ließ beim Kochen mit alkoholischem Kali keine Spur von Essigsäure an dieses übergehen. Denn nach Entfernung des Alkohols, Zusatz von Wasser, Ansäuern mit Phosphorsäure und Destillieren wurde ein neutrales Destillat erhalten.

Eine Eisessiglösung des Kondensationsproduktes gab, mit einer Lösung von *Anilin* in konzentrierter Essigsäure versetzt eine Gelbfärbung, welche sich rasch zu bräunlichem Orangerot vertiefte. Mit *Phloroglucin* und starker Salzsäure lieferte unsere Substanz bei Gegenwart von zur Lösung genügender Essigsäure beim Kochen eine ziegelrote Ausscheidung auch mit Resorcin ein rotes Kondensationsprodukt. Dieses Verhalten erinnert an das des δ -Methylfurfuols. Wir meinen damit keineswegs das Produkt als einen Furfurolabkömmling charakterisiert zu haben, aber wir möchten in den zuletzt geschilderten Reaktionen eine, wenn auch etwas unbestimmte Hindeutung darauf erblicken, daß wir es mit einem Gebilde zu tun haben, welches neben anderem eine Aldehydgruppe

an einem Sauerstoff-Kohlenstoffring enthält. Auf das Vorhandensein eines derartigen Ringes sieht man sich ohnehin hingewiesen, sobald man zugibt, daß das zweite Sauerstoffatom weder carbonylisch noch hydroxylich gebunden ist.

Der Vollständigkeit halber bemerken wir noch, daß sich die Verbindung $C_{10}H_{14}O$ in alkoholischer Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure braun und nicht wie das Methylfurfurol grün färbt (Reaktion von Maquenne).

Sämtliche von uns ausgeführten tastenden *Oxydationsversuche* führten teils zu indifferenten, in Wasser unlöslichen Harzen, teils zu sirupösen Säuren mit durchaus amorphen Salzen.

Die Substanz nahm zwar rasch *Brom* auf, aber spaltete sofort Bromwasserstoff ab, gleichgültig ob sie mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt war oder nicht.
