sich bei 191—192°, ohne vorher zu schmelzen — durfte die Einheitlichkeit der Verbindung angenommen werden.

I. 0,2652 g der nicht weiter gereinigten Verbindung gaben 0,2564 AgBr.

II. 0,180 g der aus Aceton krystallisirten Verbindung gaben 0,1775 AgBr.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}Br_2O_4$	Gefunden	
		I.	II.
Br	42,11	41,14	41,96

Monobrombenzylglutarsäure, $C_{12}H_{13}BrO_4$. Concentrirte wässrige Bromwasserstoffsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur fast ohne Einwirkung auf die darin ganz unlösliche Benzalglutarsäure. Erst bei längerem Erwärmen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° fand Vereinigung statt. Das Product wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Es schmolz bei 158—159° unter Zersetzung, war, wie das Dibromid, in allen gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich und wurde aus diesem Grunde ohne weitere Reinigung analysirt.

0,189 g der im Vacuum zum constanten Gewicht getrockneten Verbindung gaben 0,1171 AgBr.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}BrO_4$	Gefunden
Br	26,58	26,37

Die ausserordentliche Schwierigkeit, grössere Mengen von Benzalglutarsäure zu bereiten, hat leider ein genaueres Studium dieser Additionsproducte verhindert.

II. Isovaleraldehyd und Glutarsäure;

von *Emil Bronnert*.

1. Isovaleralglutarsäure,

Darstellung aus Isovaleraldehyd, glutarsaurem Natrium und Essigsäure-Anhydrid. Die geringe Ausbeute an dieser

Säure hat viele Versuche veranlasst, das beste Darstellungsverfahren aufzufinden. Dabei erwies es sich am relativ besten, das Gemenge gleicher Moleküle Valeraldehyd, trocknen glutarsauren Natriums und Essigsäure-Anhydrid in nicht zu grossen Portionen (etwa 40 g Gesamtgewicht) in kleinen Kolben 100 Stunden im Paraffinbade auf 150° zu erhitzen. Das Reactionsproduct, eine feste, bräunliche Masse, wird mit heissem Wasser übergossen, im Dampfstrom abdestillirt, so lange noch Oeltropfen von polymerisirtem Aldehyd mit übergehen und der Destillationsrückstand mit Aether ausgeschüttelt. Dabei geht die neugebildete Säure nebst harzigen Körpern und etwas Glutarsäure in den Aether, während die Hauptmenge der unveränderten Glutarsäure als Natriumsalz in der wässrigen Lösung bleibt. Das Aetherextract wird in einer Schale auf dem Wasserbade unter Zusatz von wenig Wasser und beständigem Rühren möglichst von Essigsäure befreit, dann wieder in Aether gelöst und die Lösung anhaltend mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. In dem Aether bleibt dann eine schmierige, neutral reagirende, braune Substanz, mit der nichts zu machen war.

Aus der alkalischen Lösung wird die Säure mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether wiedergewonnen und zunächst mit Wasser im Dampfstrom destillirt, um etwas Valeriansäure zu entfernen, dann in siedendem Wasser gelöst, filtrirt und der harzige Rückstand noch einige Male mit Wasser ausgekocht. Nach dem Concentriren dieser Lösung scheidet sie sich beim Erkalten als eine gelbe krümelige Masse oder als ein gelbes, bald erstarrendes Oel ab. Die vollständige Reinigung gelingt am schnellsten, wenn man diese rohe Säure mit so viel Wasser von etwa 70° schüttelt, bis der grösste Theil gelöst ist, dann die klare, farblose Lösung abgiesst und sobald sie sich beim Erkalten milchig trübt, ein Kryställchen der festen Säure hinzusetzt. Sie krystallisirt dann in farblosen, dünnen Blättchen, welche nach dem Abfiltriren und Trocknen sich zu einer prachtvoll atlasglänzenden, blättrigen Krystallmasse zu-

sammenlagern. Aus dem nicht gelösten Theile wird in gleicher Weise der darin noch enthaltene Rest von Säure extrahirt.

Darstellung aus Isovaleraldehyd und Glutarsäure-Ester mit Natrium oder Natriumäthylat. Bei dem ersten Versuche wurden gleiche Moleküle Aldehyd, Glutarsäure-Ester und alkoholfreien Natriumäthylats angewandt und genau in der von Claisen⁷⁾ angegebenen Weise verfahren. Bald nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung erstarrte die Masse zu einer durchscheinenden, gelblichen Gallerte. Nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde etwas mehr als die berechnete Menge Eisessig zugesetzt, vom abgeschiedenen essigsauren Natrium abfiltrirt und letzteres mit Aether nachgewaschen. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung und darauf mit Wasser geschüttelt. Sie hinterliess beim Abdestilliren des Aethers ein schwach gefärbtes Oel, welches direct mit überschüssigem Barytwasser verseift wurde. Dabei schied sich etwas eines unlöslichen Baryumsalzes aus, welches mit Salzsäure zersetzt, eine feste, in Wasser unlösliche Säure (Diisovaleralglutarsäure) gab. Aus dem Filtrat davon wurde durch Ausschütteln mit Aether eine geringe Menge eines neutralen öligen Körpers entfernt, dann die Säure frei gemacht, mit Aether extrahirt und durch Schütteln mit kaltem Wasser möglichst von Glutarsäure befreit. Es blieb ein Oel, welches erst krystallisirte, als es durch langes Kochen mit Wasser von einem beigemengten, schweissartig riechenden Körper befreit war. Die so erhaltene Säure war identisch mit der auf die erste Weise erhaltenen. Ein nicht unerheblicher Theil derselben war aber in die Sodalösung, mit der die ätherische Esterlösung gewaschen war, übergegangen. Diese trübte sich beim Ansäuern milchig und beim Ausschütteln mit Aether hinterblieb ein Oel, welches, nachdem es durch Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade, unter Umrühren, von Essigsäure und etwas Valeriansäure und dann durch wiederholtes Schütteln mit kaltem Wasser von

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 976.

Glutarsäure befreit war, Isovaleralglutarsäure hinterliess. Aus 20 g Glutarsäure-Ester wurden so 0,75 g der neuen Säure erhalten. Die Ausbeute war also immer noch gering und eine grosse Menge des Glutarsäure-Esters war unangegriffen geblieben.

Bei einem zweiten Versuche wurde die Menge des Natriumäthylats verdoppelt (auf 100 g Glutarsäure-Ester, 45 g Isovaleraldehyd und 74 g alkoholfreies Aethylat) und das Gemisch erst einige Stunden in der Kältemischung, dann 14 Tage im Eisschranke stehen gelassen. Darauf wurde der Aether abdestillirt, der Rückstand unter Zusatz von Natronlauge und Wasser direct verseift, dann angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Es hinterblieb eine halbfeste Masse, welche nach Valeriansäure roch. Zur Entfernung dieser wurde längere Zeit mit Wasser gekocht, dann mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit Chlorcalcium versetzt. Es schied sich eine reichliche Menge eines unlöslichen Calciumsalzes ab, welches abfiltrirt und mit Salzsäure zersetzt, eine krystallinische, in Wasser unlösliche Säure, Diisovaleralglutarsäure, lieferte.

Das Filtrat von dem unlöslichen Calciumsalz wurde angesäuert, wieder mit Aether extrahirt und der Rückstand der ätherischen Auszüge, der ein Gemenge von Isovaleralglutarsäure und Glutarsäure war, in der vorhin beschriebenen Weise mit kaltem Wasser behandelt.

Es wurden so aus 100 g Glutarsäureester 3 g reiner Isovaleralglutarsäure und 10 g reiner Diisovaleralglutarsäure gewonnen. Durch die Abänderung des Verfahrens war also nicht die Ausbeute an der ersteren Säure, wohl aber die an Diisovaleralglutarsäure beträchtlich vermehrt worden.

Bei diesen Versuchen war regelmässig die ganze Menge des Aldehyds verbraucht, aber trotzdem viel Glutarsäureester unangegriffen geblieben. Es schien deshalb möglich, dass durch Vergrösserung der Aldehydmenge bessere Ausbeuten erzielt würden, allein ein Versuch, bei welchem die doppelte Menge Aldehyd angewandt wurde, ergab kein günstigeres Resultat.

Endlich wurde auch die von Claisen⁸⁾ besonders empfohlene Methode, bei welcher das Aethylat durch metallisches Natrium ersetzt wird, versucht und dabei wieder genau nach seinen Angaben gearbeitet, nur mit dem Unterschiede, dass auf ein Molekül des Esters zwei Atome Natrium und zwei Moleküle Aldehyd angewandt wurden, weil es uns bei diesem Versuche wesentlich auf die Gewinnung von Diisovaleralglutarsäure ankam. Das Product wurde wie oben verarbeitet. Aus 28 g Glutarsäureester wurde 1 g reiner Isovaleralglutarsäure und 4 g reiner Diisovaleralglutarsäure gewonnen. Die Ausbeute war also besser und das Verfahren sehr viel einfacher.

Die reine Isovaleralglutarsäure krystallisirt aus Wasser immer in Blättchen, die beim langsamen Verdunsten der Lösung im Exsiccator oft sternförmige Gruppen bilden. Aus ätherischer mit Ligroin versetzter Lösung scheidet sie sich in feinen farblosen Nadeln ab. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und selbst Ligroin lösen sie schon in der Kälte in nicht unbeträchtlicher Menge, in der Wärme leicht auf. In Aether ist sie sehr leicht löslich. Sie schmilzt constant bei 75°.

I. 0,1965 g gaben 0,4329 CO₂ und 0,1521 H₂O.

II. 0,2374 g „ 0,5227 CO₂ „ 0,1754 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	60,00	60,08	60,05
H	8,00	8,60	8,20

Isovaleralglutarsaures Baryum, C₁₀H₁₄O₄Ba + H₂O, wurde durch Neutralisiren der Säurelösung mit kohlensaurem Baryum bereitet. Das Salz ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem, denn wenn man die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Salzhaut eindampft, löst sich diese beim Stehen wieder klar auf, und als die im Vacuum bis zur beginnenden Ab-

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 977.

scheidung verdunstete Lösung filtrirt und erwärmt wurde, schied sich das Salz sofort in schweren, sandähnlichen Körnern ab, die beim Erkalten und längerem Stehen sich langsam, aber vollständig wieder lösten. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade scheidet sich das Salz in kleinen, glänzenden Blättchen ab. Diese enthalten ein Molekül Wasser, von welchem die Hälfte bei 150°, der Rest erst bei 175—180° entweicht.

I. 0,2584 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 150° 0,0067 g, bei 175° nochmals 0,0059 H₂O und gaben 0,1702 SO₄Ba.

II. 0,3284 g verloren bei 150° 0,0078 g, bei 175° noch 0,0081 H₂O und gaben 0,2166 SO₄Ba.

Berechnet für		Gefunden	
C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Ba + H ₂ O		I.	II.
Ba	38,81	38,73	38,78
H ₂ O	5,39	4,87	4,84

Isovaleralglutarsaures Calcium, C₁₀H₁₄O₄Ca + H₂O, wurde wie das Baryumsalz dargestellt und ist wie dieses in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade scheidet es sich in feinen glänzenden Schüppchen ab, die sich nach dem Erkalten wieder klar lösen und beim Erwärmen sofort wieder erscheinen. Es ist in heissem Wasser noch schwerer löslich als das Baryumsalz. Das heiss abfiltrirte Salz verliert bei 150° noch kein Krystallwasser, erst bei 175° wird es wasserfrei.

I. 0,257 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 150° nur 0,0008 g, bei 175° 0,017 g und gaben 0,1364 SO₄Ca.

II. 0,2104 g verloren bei fünfständigem Erhitzen auf 150° nicht an Gewicht, bei 175° 0,0135 g und gaben 0,112 SO₄Ca.

Berechnet für		Gefunden	
C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Ca + H ₂ O		I.	II.
Ca	15,62	15,66	15,67
H ₂ O	7,03	6,62	6,42

Isovaleralglutarsaures Silber, C₁₀H₁₄O₄Ag₂. Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure scheidet salpetersaures Silber das Salz in Form eines dicken weissen käsigen Niederschlags ab, welcher von siedendem Wasser weder gelöst

noch geschwärzt wird und auch am Lichte recht beständig ist. Das Salz wurde mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

I. 0,3241 g gaben 0,3412 CO₂, 0,1035 H₂O und 0,1693 Ag.

II. 0,3076 g „ 0,3265 CO₂, 0,1007 H₂O „ 0,1607 Ag.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Ag ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	28,99	28,71	28,95
H	3,38	3,55	3,64
Ag	52,17	52,24	52,24

Natriumamalgam ist ohne Einwirkung auf die Isovaleralglutarsäure. Bei einer Anzahl von Versuchen, die mit einem sehr grossen Ueberschuss von Amalgam in der Kälte wie in der Wärme ausgeführt wurden, liess sich immer schliesslich die unveränderte Säure in reinem Zustande und ohne nennenswerthen Verlust wiedergewinnen. Auch bei achtstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° und rothem Phosphor auf 140° war mehr als die Hälfte der angewandten Säure unverändert geblieben. Bei 170° scheint Reduction stattzufinden, aber es gelang nicht, das Product rein zu gewinnen, da es dem Anschein nach nicht krystallisirt.

Dibromisamylglutarsäure,

Die Bromirung geschah in der Schwefelkohlenstofflösung der Säure mit der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff im zerstreuten Tageslichte bei 0°. Die Entfärbung fand äusserst langsam statt und war selbst nach 14 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht vollständig, jedoch hatte sich ein krystallinisches Pulver in ziemlicher Menge abgeschieden. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus Chloroform unter Zusatz von Ligroïn umkrystallisirt. Es wurden keine gut ausgebildeten Krystalle,

sondern nur himbeerartig zusammengewachsene Krystallkörner erhalten, aber diese schmolzen constant bei 148° und änderten ihren Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren nicht mehr. In Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Benzol ist das Dibromid in der Kälte wenig löslich, in Chloroform dagegen löst es sich leicht.

Die Ausbeute betrug nur etwa 40 pC. der theoretischen Menge. Aus der von den Krystallen abfiltrirten Schwefelkohlenstofflösung wurde beim Verdunsten eine nicht krystallisirbare, schmierige Masse erhalten.

I. 0,1505 g gaben 0,158 AgBr.

II. 0,3206 g „ 0,3338 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_{16}Br_2O_4$	I.	II.
Br	44,44	44,67	44,30

Monobromisamylglutarsäure,

Rauchende Bromwasserstoffsäure wirkt ebenfalls nur sehr langsam auf die Isovaleralglutarsäure ein. Selbst nach monatelangem Stehen enthielt das mit Eiswasser abgeschiedene Product noch unveränderte Säure. Rascher und vollständig erfolgt aber die Vereinigung, wenn man die Säure mit circa dem achtfachen Gewicht von bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig übergießt. Sie löst sich dann sofort und nach einigen Tagen verwandelt sich die ganze Flüssigkeit in einen dicken Brei von feinen, glänzenden Krystallnadeln. Diese werden nach dem Zusatz von Eiswasser abfiltrirt, mit Eiswasser gewaschen, getrocknet und am besten aus Aether unter Zusatz von Ligroïn umkrystallisirt. Die Verbindung schmilzt ohne sichtbare Zersetzung bei 109°, ist in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Aether leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn schwer löslich.

0,2535 g gaben 0,169 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{17}BrO_4$	
Br	28,47	28,37

Um die Constitution der gebromten Säure zu erforschen, wurde sie mit dem 30fachen Gewicht Wasser am Rückflusskühler acht Stunden lang im Sieden gehalten. Die anfänglich am Boden des Gefäßes befindliche geschmolzene Säure löste sich allmählich auf und dafür bildete sich eine oben schwimmende, leichte Oelschicht. Das Ganze wurde dann im Dampfstrom so lange destillirt, als das Destillat noch sauer reagirte.

Aus dem Destillationsrückstande liess sich mit Aether eine kleine Menge einer Säure ausschütteln, die im Vacuum bald erstarrte und durch Umkrystallisiren aus Aether, worin sie in der Kälte schwer löslich ist, leicht gereinigt werden konnte. So wurden kleine Rosetten von prismatischen Krystallen erhalten, die besonders an den pyramidenartig zugespitzten Enden schön spiegelnde Flächen mit scharfen Kanten hatten. Sie schmolzen scharf bei $117,5^{\circ}$.

0,1267 g gaben 0,2788 CO_2 und 0,0924 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16}O_4$	
C	60,00	60,02
H	8,00	8,10

Nach dieser Analyse ist die neue Säure isomer mit der schon bei 75° schmelzenden Isovaleralglutarsäure. Sehr wahrscheinlich ist sie die entsprechende Lactonsäure, nach der Gleichung

gebildet. Wir können aber nur diese Vermuthung aussprechen, denn zu weiteren Versuchen reichte die geringe Menge der Säure nicht. Sie war gewissermassen nur ein Nebenproduct der Reaction. Das Hauptproduct war mit den Wasserdämpfen

übergegangen und schwamm in Oeltropfen auf dem Destillat. Dieses wurde zunächst auf ein etwa gebildetes Lacton geprüft, zu dem Zweck mit etwas sehr verdünnter Salzsäure aufgeköcht, rasch abgekühlt, mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaction versetzt und sofort mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether nahm eine sehr minimale Menge eines neutralen Oeles auf. Wir konnten nur dadurch, dass wir es nochmals aus einer alkalischen Lösung ausschüttelten und dass wir durch Kochen mit Barythydrat daraus eine kleine Menge Baryumsalz erhielten, den Nachweis führen, dass es ein Lacton war. In Berührung mit Wasser nahm es allmählich saure Reaction an. Weitere Versuche waren unmöglich.

Isononensäure (Isovaleralbuttersäure),

Diese Säure ist weitaus das Hauptproduct bei der Zersetzung der gebromten Säure mit Wasser. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit, die mit Wasserdämpfen verhältnissmässig leicht flüchtig und leichter als Wasser ist. In einem Kältegemisch wurde sie dickflüssig, erstarrte aber nicht. Wir haben die Säure selbst nicht analysirt. Aus der Analyse ihrer Salze ergibt sich aber ihre Zusammensetzung mit Sicherheit.

Isononensaures Calcium, $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2)_2\text{Ca} + 9\text{H}_2\text{O}$, wurde mit kohlensaurem Calcium bereitet. Die neutrale Lösung des Salzes nimmt beim Eindampfen, wenn sie concentrirter wird, den Geruch nach freier Säure an, scheidet schillernde Häutchen ab, die beim Erkalten sich wieder lösen und bei weiterem Verdampfen sich in zähe Massen verwandeln. Gut krystallisirt erhält man das Salz nur, wenn die Lösung im Vacuum bei ziemlich niedriger Temperatur verdunstet wird. In der Regel entstehen zuerst glanzlose Krusten, aber wenn diese in die Flüssigkeit hinabgestossen werden, so wandeln sie sich allmählich in schöne glänzende Krystallplatten um. Einmal erhielten wir das

Salz auch direct bei der Darstellung in langen glänzenden dünnen Nadeln. Beim Erwärmen mit Wasser verwandelt sich das schön krystallisirte Salz, offenbar in Folge des Verlustes von Krystallwasser, sofort in eine amorphe zähe Masse, die sich dann nur langsam wieder löst. Auch in Alkohol löst es sich. An der Luft verwittert es und verliert im Vacuum über Schwefelsäure fast das ganze Krystallwasser.

Zur Analyse wurde das krystallisirte Salz abgepresst und eine Stunde an der Luft bei 15° liegen gelassen.

0,4739 g verloren bei viertägigem Stehen im Exsiccator 0,1506 g, bei nachherigem Erhitzen auf 100° noch 0,002 g und gaben 0,1242 SO₄Ca.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₉ H ₁₅ O ₂) ₂ Ca + 9H ₂ O	
Ca	7,81	7,71
H ₂ O	32,18	31,64

Isononensaures Baryum, (C₉H₁₅O₂)₂Ba + 1½H₂O, gleicht sehr dem Calciumsalz, scheidet sich beim Verdunsten der Lösung ebenfalls in weichen schleimigen Massen ab, krystallisirt aber im Vacuum in dünnen glänzenden Blättchen. Wird die im Vacuum stark concentrirte Lösung in einem verschlossenen Röhrchen in siedendes Wasser getaucht, so tritt momentan eine reichliche Abscheidung von festem Salz ein, welches aber in wenig Augenblicken in eine weiche klebrige Masse zusammengeht.

Zur Analyse diente das krystallisirte, abgepresste und eine Stunde an der Luft getrocknete Salz.

0,3366 g verloren bei 100° 0,0174 H₂O und gaben 0,1669 SO₄Ba.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₉ H ₁₅ O ₂) ₂ Ba	
Ba	30,65	30,74
	Berechnet für	Gefunden
	(C ₉ H ₁₅ O ₂) ₂ Ba + 1½H ₂ O	
H ₂ O	5,70	5,17

Isononensaures Silber, C₉H₁₅O₂Ag, ist ein weisser, amorpher Niederschlag, der auch in heissem Wasser schwer löslich ist

und beim Kochen damit rasch gebräunt wird. Das trockne Salz ist sehr lichtbeständig.

0,2394 g des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0,36 CO₂,
0,1234 H₂O und 0,0986 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₅ O ₂ Ag	
C	41,06	41,01
H	5,70	5,73
Ag	41,06	41,18

Dibromisononylsäure, C₉H₁₆Br₂O₂.

Die Isononensäure verbindet sich in Chloroformlösung im zerstreuten Tageslichte leicht mit Brom. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb das Dibromid flüssig zurück. Es gelang anfänglich nicht, dasselbe zum Erstarren zu bringen und es wurde deshalb in diesem Zustande analysirt. Dabei wurden 49,34 pC. anstatt 50,63 pC. Br gefunden. Die Verbindung war demnach noch unrein und in der That begann sie, als sie noch einige Tage im Vacuum gestanden hatte, zu krystallisiren und erstarrte dann rasch vollständig. Etwas einer öligen Verunreinigung wurde mittelst Fliesspapier entfernt und der Körper aus warmem Ligroïn umkrystallisirt. So wurden rosettenartig vereinigte farblose und wasserklare Säulen erhalten, die glatt bei 66° schmolzen. Die krystallographische Untersuchung ergab Folgendes:

Krystallform: Asymmetrisch.

$$a:b:c = 0,6829:1:0,32876.$$

$$A = 115^{\circ} 9' \quad \alpha = 121^{\circ} 54'$$

$$B = 89^{\circ} 22' \quad \beta = 69^{\circ} 42'$$

$$C = 125^{\circ} 15' \quad \gamma = 130^{\circ}$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100) \propto P_{\infty}$$

$$b = (010) \propto P_{\infty}$$

$$c = (001) \text{ OP}$$

$$m = (1\bar{1}0) \propto P$$

$$d = (10\bar{1}) \propto \bar{P},$$

Winkeltabelle:

$$(100):(010) = a:b = 54^{\circ} 45'$$

$$(100):(001) = a:c = 90^{\circ} 38'$$

$$(010):(001) = b:c = 64^{\circ} 51'$$

$$(1\bar{1}0):(100) = m:a = 47^{\circ} 30'$$

$$(100):(10\bar{1}) = a:d = 61^{\circ} 25'$$

Die Basis war an dem nicht aufgewachsenen Ende stets gut entwickelt und gab gute Reflexe. Dagegen liessen die Flächen der Prismenzone und das nur klein entwickelte $\bar{P}, \infty$ keine scharfen Messungen zu. Erstere zeigten in der Regel starke Längsstreifungen und gaben in Folge davon sehr zusammengesetzte Reflexe.

Die Flächen des Makropinakoides sind sehr schmal, die des Brachypinakoides nur wenig breiter. Die Prismenflächen stehen bezüglich der Breite in der Mitte.

Die zur Rechnung verwandten Werthe beziehen sich alle auf einen einzigen Krystall, dessen Flächen verhältnissmässig einfache Reflexe gaben. Die Messungen waren aber immerhin nur bis auf $1-1\frac{1}{2}^{\circ}$ hin genau auszuführen.

Die Auslöschungsschiefe gegen die Verticalaxe betrug auf den Flächen der Prismenzone $30-45^{\circ}$.

Trockne Destillation der Isovaleralglutarsäure.

Beim Erhitzen unter vermindertem Druck (20 mm) destillirt die Säure grossentheils ohne Zersetzung über. Im Destillationsgefäss blieb nur eine ganz geringe Menge eines kohligen Rückstandes und das Destillat, ein hellgelb gefärbtes Oel, erstarrte über Nacht zu einem Krystallkuchen, der noch etwas Oel einschloss. Beim Behandeln mit wenig kaltem Ligroin ging dieses in Lösung und reine Isovaleralglutarsäure (54 pC. der angewandten Menge) blieb zurück. Das durch Verdunsten des Ligroins im Vacuum wieder gewonnene Oel löste sich bei längerem Schütteln mit heissem Wasser allmählich auf. Bei der Destillation im Dampfströme ging keine flüchtige Säure über, aber aus dem Destillationsrückstande krystallisirte reine Isovaleralglutarsäure vom Schmelzp. $73-75^{\circ}$ (24 pC. der angewandten Menge) aus.

Das in Ligroin leicht lösliche Oel war demnach zweifellos das Anhydrid der Isovaleralglutarsäure.

Auch bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck ist der Process im wesentlichen der gleiche, nur bleibt etwas mehr Rückstand und die Anhydridbildung ist eine vollständigere. Um sie möglichst vollständig zu machen, wurde das erste Destillat direct in einem kleinen Destillirkölbchen aufgefangen und dann gleich nachher zum zweiten Male destillirt. Es ging jetzt bei circa 320° ein schwach gelbliches Oel über, auf dem kleine Wassertröpfchen schwammen. Um davon zu trennen, wurde das Destillat in dem doppelten Volumen niedrig siedenden Ligroins gelöst, rasch filtrirt und das Lösungsmittel im Vacuum entfernt. Es blieb ein dickflüssiges, nicht erstarrendes Oel, welches analysirt wurde.

- I. 0,3247 g gaben 0,7627 CO₂ und 0,2359 H₂O.
 II. 0,3412 g „ 0,8021 CO₂ „ 0,2467 H₂O.
 III. 0,2708 g „ 0,6370 CO₂ „ 0,1945 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	I.	II.	III.
C	65,93	64,06	64,11	64,15
H	7,68	8,07	8,03	7,98

Das Oel war danach im Wesentlichen das Anhydrid der Isovaleralglutarsäure, verunreinigt mit etwas einer kohlenstoffärmeren Substanz, wahrscheinlich unveränderter oder zurückgebildeter Säure. Beim Behandeln mit heissem Wasser verwandelte es sich glatt in diese zurück und bei der Destillation der Lösung im Dampfströme ging nur eine ganz minimale Menge einer flüchtigen Säure über.

2. Diisovaleralglutarsäure,

Die Bildung und Gewinnung dieser Säure ist schon vorhin (S. 346, ff.) besprochen. Da ihr Baryumsalz und besonders ihr

Calciumsalz in Wasser fast unlöslich ist, so bietet ihre Trennung von den anderen Säuren keine Schwierigkeiten. Die aus dem Calciumsalz mit Salzsäure abgeschiedene rohe, noch gelbbraun gefärbte Säure lässt sich am leichtesten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem 70procentigem Alkohol reinigen. Sie scheidet sich daraus in feinen weissen Nadeln ab. Bessere Krystalle, glasglänzende Tafeln erhält man aus reinem Aceton. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 220° , bei etwa 240° beginnt sie sich zu zersetzen. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, siedendes Wasser löst Spuren und scheidet diese beim Erkalten in Flocken wieder ab. Aus heissem Eisessig krystallisirt sie beim Erkalten in Nadelchen. Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff lösen sie in der Kälte kaum, in der Wärme sehr schwer. Auch Aether löst die ganz reine Säure sehr schwer, doch lässt sie sich daraus in kleinen, glänzenden Blättchen krystallisirt erhalten.

I. 0,1767 g gaben 0,4347 CO_2 und 0,1421 H_2O .

II. 0,1659 g „ 0,4087 CO_2 „ 0,1338 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	67,16	67,09	67,18
H	8,95	8,94	8,96

Die aus Aceton erhaltenen Krystalle wurden gemessen.

Krystallform: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 4,8644 : 1 : 2,2147.$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100) \propto P \infty$$

$$c = (001) \ 0P$$

$$o = (\bar{1}11) +P$$

$$o' = (111) -P$$

$$m = (110) \propto P.$$

Winkeltabelle:

	Gemessen:	Berechnet:
$(100):(001) = a:c$	$= 88^{\circ} 25'$	—
$(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}00) = o:a$	$= 80^{\circ} 1'$	—
$(\bar{1}\bar{1}1):(001) = o:c$	$= 66^{\circ} 24'$	—
$(\bar{1}\bar{1}1):(100) = o':a$	$= 79^{\circ} 29'$	$78^{\circ} 45'$
$(\bar{1}\bar{1}1):(001) = o':c$	$= 66^{\circ} 37'$	$65^{\circ} 53'$
$(11\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}1) = o':o$	$= 21^{\circ} 10'$	$21^{\circ} 22'$
$(1\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}1) = m:o$	$= 23^{\circ} 28'$	$23^{\circ} 55'$
$(\bar{1}\bar{1}0):(001) = m:c$	$= 89^{\circ} 52'$	$90^{\circ} 19'$
$(\bar{1}\bar{1}0):(100) = m:a$	$= 78^{\circ} 4'$	$78^{\circ} 23'$
$(\bar{1}\bar{1}0):(110) = m:m'$	$= 22^{\circ} 46'$	$23^{\circ} 15'$
$(11\bar{1}):(\bar{1}10) = o':o$	$= 53^{\circ} 24'$	$52^{\circ} 19'$

Die farblosen, durchsichtigen Krystalle waren etwa 5 mm breit. Ihre Härte ist nur gering. Sie sind stets dünn tafelförmig nach dem Orthopinakoïd und haben in Folge von annähernd gleich grosser Entwicklung der Randflächen einen ziemlich regelmässigen sechsseitigen Umriss. Nur in den seltenen Fällen, wo das Prisma ebenfalls gleich stark entwickelt auftritt, zeigen die Krystalle eine achteckige Gestalt. — Zuweilen sind sie auch in der Richtung der Basis etwas gestreckt.

Nächst dem sind unter den Randflächen die Pyramiden $+P = o$ und $-P = o'$ am grössten entwickelt, das Prisma besitzt aber meistens nur sehr kleine Flächen.

Krystalle, welchen eine oder die andere der oben angegebenen Formen gefehlt hätte, wurden nicht beobachtet.

Die Flächen waren in der Regel glatt und gaben ziemlich gute Reflexe.

Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene.

Eine der Axen tritt senkrecht zum Orthopinakoïd aus, die andere im spitzen Winkel β , ungefähr $74^{\circ} 59'$ in Luft, $44^{\circ} 1'$ in Oel, gegen das Orthopinakoïd geneigt.

Die Untersuchung der Auslöschung auf den verschiedenen Randflächen ergab vollständig monosymmetrisches Verhalten.

Diisovaleralglutarsaures Baryum, $C_{15}H_{22}O_4Ba$. Auf Zusatz von Chlorbaryum zu der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes

scheidet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag ab, der leicht ausgewaschen werden kann. Bei langsamer Diffusion der aufeinander geschichteten sehr verdünnten Lösungen bilden sich 1—2 cm lange glänzende äusserst dünne Nadeln. Das Salz ist in kaltem Wasser wenig, in heissem etwas mehr löslich.

0,3311 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1913 SO_4Ba .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Ba}$	
Ba	34,00	33,97

Diisovaleralglutarsaures Calcium, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Ca}$. Das Salz wurde wie das Baryumsalz dargestellt. Es gleicht diesem, ist aber in Wasser noch schwerer löslich. In Alkohol, namentlich in heissem, löst es sich leicht.

0,2004 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0886 SO_4Ca .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Ca}$	
Ca	13,07	13,00

Diisovaleralglutarsaures Silber, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Ag}_2$, ist ein weisser, in kaltem Wasser unlöslicher, in siedendem etwas löslicher Niederschlag, der trocken recht lichtbeständig ist.

I. 0,221 g gaben 0,3014 CO_2 und 0,0989 Ag. Die Wasserstoffbestimmung missglückte.

0,241 g gaben 0,3294 CO_2 , 0,102 H_2O und 0,1079 Ag.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Ag}_2$	I.	II.
C	37,34	37,20	37,28
H	4,56	—	4,62
Ag	44,81	44,75	44,77

Die Diisovaleralglutarsäure ist sehr beständig. Natrium-amalgam wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme auf sie in schwach alkalischer Lösung ein. Beim Kochen mit 10 procentiger Natronlauge bleibt sie unverändert. Ebenso bei längerem Kochen mit 20 procentiger Salzsäure am Rückflusskühler. Bei der trocknen Destillation geht ein kleiner Theil der Säure unverändert über, die Hauptmenge aber zersetzt sich unter Bildung eines braunen, neutralen Oeles, welches den Geruch des poly-

merisirten Valeraldehyds besitzt und ausserdem entsteht in äusserst geringer Menge eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure.

Brom- und Bromwasserstoffadditionsproducte der Diisovaleralglutarsäure.

1) *Dibromid*, $C_{15}H_{24}Br_2O_4$. Die Verbindung wurde erhalten, als zur Darstellung des Tetrabromids die Säure in Schwefelkohlenstoff suspendirt mit der berechneten Menge Brom zusammengebracht wurde. Zuerst verschwand die Farbe desselben rasch, aber nachher fand keine Entfärbung mehr statt. Nach dreitägigem Stehen im zerstreuten Lichte bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Schütteln blieb ein schweres Pulver ungelöst. Dieses wurde abfiltrirt und mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Es schmolz bei $185-186^{\circ}$ unter Zersetzung und Entwicklung von Bromwasserstoff, war nur in Aether leicht, in allen anderen indifferenten Lösungsmitteln aber sehr wenig löslich. Bei der Brombestimmung mit Natriumamalgam wurde daraus die Diisovaleralglutarsäure regenerirt.

0,1687 g gaben 0,1484 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{24}Br_2O_4$	
Br	37,38	37,44

2) *Tetrabromid*, $C_{15}H_{24}Br_4O_4$. Die Ausbeute an Dibromid bei dem vorigen Versuche betrug nur circa 25 pC. der theoretischen Menge. Es musste deshalb die Hauptmenge der angewandten Säure in eine in Schwefelkohlenstoff lösliche Verbindung übergegangen sein. Diese Lösung hinterliess beim Verdunsten eine firnissartige Masse, aus welcher nur eine geringe Menge von Krystallen erhalten werden konnte, die den Schmelzp. 172° besaßen und offenbar das Tetrabromid waren, weil sie auch bei erneueter Behandlung des Dibromids mit Brom entstanden. Diese Verbindung lässt sich leicht darstellen, wenn das Brom in sehr concentrirter Lösung mit der Säure zusammenkommt. Die feingepulverte Säure wurde in einem Stöpselcylinder mit der berechneten Menge Brom in 30 procentiger Chloroformlösung übergossen. Schon nach Verlauf eines Tages war vollständige Entfärbung eingetreten und alles klar

gelöst, ohne dass sich mehr als Spuren von Bromwasserstoff gebildet hatte. Die nach dem Entfernen des Lösungsmittels zurückgebliebene feste Masse liess sich am besten aus reinem Aceton, worin sie leicht löslich ist, unter Zusatz von Lignoïn umkrystallisiren. Sie schied sich daraus in langen farblosen sternförmig gruppirtten Nadeln ab, die bei 172° schmolzen und wenig höher erhitzt, unter starker Gasentwicklung sich zersetzten. Die Verbindung ist in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Aether leicht, in kaltem Benzol und Lignoïn schwer, in der Wärme etwas mehr löslich.

0,229 g gaben 0,292 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{24}Br_4O_4$	
Br	54,42	54,26

Da bei der Brombestimmung mit Natriumamalgam deutlich der Geruch nach Valeraldehyd aufgetreten war, erwärmten wir etwas des Tetrabromids mit einer überschüssigen verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium zum Sieden. Mit dem Wasser verflüchtigten sich Oeltröpfchen, die sich durch ihren Geruch und ihre Fähigkeit, sich mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einer krystallinischen Verbindung zu vereinigen, als Isovaleraldehyd zu erkennen gaben.

3) *Dihydrobromid*, $C_{15}H_{26}Br_2O_4$. Wenn man die Säure mit wenig, bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig übergiesst, löst sie sich rasch auf und nach wenigen Stunden ist das Gefäss mit einem Brei von kleinen Nadeln erfüllt, welche durch Glaswolle abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wurden. Sie lösen sich leicht in Aether und Chloroform, und auf Zusatz von Lignoïn zu dieser Lösung scheiden sich kleine glänzende Nadeln ab, die bei 174° schmelzen und bei 180° unter Gasentwicklung sich zersetzen.

0,2189 g gaben 0,1921 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{26}Br_2O_4$	
Br	37,21	37,34