Ueber einige neue Derivate der fetten Säuren; von H. Gal *).

Die Glycolsäure bildet sich bei der Einwirkung des Kali's auf Monobromessigsäure, gemäß der Gleichung :

Man kann also die Glycolsäure betrachten als sich ableitend von der Essigsäure durch die Substitution der Gruppe HO_2 an die Stelle der äquivalenten Menge Wasserstoff. Es erschien als möglich, daß bei Anwendung gewisser Kalisalze an der Stelle des Kali's man complicirter zusammengesetzte Säuren erhalten könne, welche von der Glycolsäure nur darin verschieden wären, daß 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl, Methyl u. s. w., oder durch 1 Aeq. Acetyl, Butyryl u. s. w. ersetzt wäre. Geleitet durch diese Ansicht, konnte ich einige Aether neuer Säuren darstellen **).

Einfach-acetylirtes glycolsaures Aethyl. — Man erhält diese Verbindung in der Weise, daß man eine alkoholische Lösung von monobromessigsaurem Aethyl und essigsaurem Kali in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Nach einigen Stunden ist die Einwirkung vollendet, und wenn man den Inhalt der Röhren mit Wasser behandelt, so scheidet sich eine Flüssigkeit ab, deren specifisches Gewicht sehr nahe = 1 ist. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mittelst Chlorcalcium siedet diese Substanz bei 180° . Nach der Analyse kommt ihr die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_8$ zu (gefunden 49,2 pC. Kohlenstoff und 7,3 pC. Wasserstoff; berechnet 49,3 pC. Kohlenstoff und 7,5 pC. Wasserstoff). Diese Verbindung ist also mit dem bernsteinsäuren Aethyl isomer, aber in den Eigenschaften sehr verschieden.

*) Compt. rend. LXIII, 1086.

**) Vgl Heintz in diesen Annalen CXXIII, 325 (1862). D. R.

Erhitzt man unter Druck diesen Körper mit einer alkoholischen Kalilösung, so erhält man ein Gemische von essigsaurem und glycolsaurem Kali. Wenn man, statt so zu verfahren, den neuen Aether über Stücke von Aetzkali destillirt, so geht eine bei 75° siedende Flüssigkeit in die Vorlage über, während in der Retorte ein krystallinischer Körper zurückbleibt. Dieser krystallinische Körper ist sehr leicht löslich in Wasser und giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der sich in Wasser von 100° löst und bei dem Erkalten dieser Lösung in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen abscheidet; es wurden darin 59,5 pC. Silber gefunden, während sich für das glycolsaure Silber 59,3 pC. Silber berechnen. Die übergegangene Flüssigkeit wurde nach den Eigenschaften und durch die Analyse als identisch mit dem essigsauren Aethyl erkannt. Hiernach wäre die Einwirkung des Aetzkali's auf die von mir untersuchte Verbindung auszudrücken durch die Formel :

Bei der Behandlung mit Kali verhält sich diese Verbindung also nicht nach Art der gewöhnlichen Aether, welche dabei ein Salz und den Alkohol geben; sondern sie spaltet sich zu einem Salz und einem einfacheren Aether oder zu zwei Salzen und Alkohol.

Ich habe dann noch untersuchen wollen, in welcher Weise Wasserstoffsäuren auf diese neue Verbindung einwirken. Ich habe einige Gramm derselben mit Bromwasserstoffsäure gesättigt, und diese Lösung auf 100° erhitzt. Nach mehreren derartigen Behandlungen habe ich im Wasserbade das Product der Einwirkung abdestillirt und in der Vorlage eine Flüssigkeit erhalten, die specifisch schwerer war als Wasser, süßlich roch und bei 40° siedete; es war Aethylbromür. Der Destillationsrückstand war zähflüssig, und um mich darüber zu vergewissern, ob er eine einzige Säure oder ein Gemische

von zwei Säuren enthielt, habe ich ihn mit Alkohol behandelt; es bildeten sich da essigsaures und monobromessigsaures Aethyl. Der Rückstand in der Retorte war also ein Gemische von Essigsäure und Monobromessigsäure. — Die Gleichung, welche die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf die Verbindung $C_{12}H_{10}O_8$ repräsentirt, ist somit die folgende :

Nach den verschiedenen Reactionen, welche ich im Vorhergehenden beschrieben habe, kann die neue Verbindung also betrachtet werden entweder als essigsaures Aethyl, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch die Gruppe $C_4H_3O_4$ ersetzt wäre :

oder als glycolsaures Aethyl, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Acetyl ersetzt wäre :

Diese beiden Formeln lassen die verschiedenen Reactionen dieser Verbindung gleich gut erklären; aber da die Unentschiedenheit, welche von ihnen die richtigere ist, darauf beruht, daß diese Verbindung das Product der gegenseitigen Einwirkung zweier Körper ist, welche sich von einer und derselben Säure ableiten, so wird es, um jede Ungewißheit zu beseitigen, genügen, statt der einen der einwirkenden Substanzen eine andere anzuwenden; man muß dann eine Verbindung erhalten, deren Constitution uns durch die Art, wie sie sich spaltet, angezeigt wird.

Einwirkung des buttersauren Kali's auf monobromessigsaures Aethyl. — Läßt man diese Körper unter denselben Umständen, wie essigsaures Kali und monobromessigsaures Aethyl, auf einander einwirken, so erhält man eine in Wasser unlösliche Substanz, deren specifisches Gewicht nur wenig von dem des Wassers verschieden ist und deren Siedepunkt

zwischen 205 und 207° zu setzen ist. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{16}H_{14}O_8$ (gefunden 54,8 pC. Kohlenstoff und 7,9 pC. Wasserstoff; berechnet 55,1 pC. Kohlenstoff und 8,0 pC. Wasserstoff).

Wird diese Substanz über Stücke von feuchtem Aetzkali destillirt, so giebt sie buttersaures Aethyl und glycolsäures Kali, welche Zersetzung sich erklärt durch die Gleichung:

Die Zusammensetzung dieser neuen Verbindung muß ausgedrückt sein durch eine der folgenden Formeln:

Die erstere Formel scheint mir die zulässigere zu sein, denn sie erklärt besser die Einwirkung des Kali's, für welche dann die Gleichung ist:

Die in dem Vorhergehenden beschriebene Verbindung kann also als einfach-butyrylirtes glycolsäures Aethyl *) betrachtet werden.

Ich habe noch, durch analoge Verfahren, einige andere Aether dargestellt, bezüglich deren ich nur Folgendes bemerken will.

Einfach-butyrylirtes butylactinsäures Aethyl. — Man erhält diese Verbindung durch die gegenseitige Einwirkung von buttersaurem Kali und monobrombuttersaurem Aethyl. Sie siedet bei 215° und wird durch Kali zu buttersaurem Aethyl und butylactinsäurem Kali zersetzt.

Einfach-acetylirtes butylactinsäures Aethyl. — Diese Verbindung ist isomer mit dem einfach-butyrylirten glycolsäuren Aethyl. Ihr Siedepunkt ist zu 198° zu setzen. Bei

*) Wohl aus Versehen braucht hier Gal die Bezeichnung: éther butyllactique monacétylé.
D. R.

Behandlung mit Kali giebt sie essigsaures Aethyl und butylactinsaures Kali.

Das von mir zu der Darstellung dieser Verbindungen benutzte Verfahren ist einer allgemeinen Anwendung fähig, und die nach ihm zu erhaltenden Verbindungen sind sehr zahlreich. Begreiflicher Weise werden sich, wenn man Salze nicht nur auf die Aether einfach-gebromter sondern auch zwei- und dreifach-gebromter Säuren einwirken läßt, mehr oder weniger complicirte, von diesen Aethern in der Art verschiedene Verbindungen bilden, daß zwei oder drei Wasserstoffäquivalente durch eben so viele Aequivalente sauerstoffhaltiger Radicale ersetzt sind. Ich setze die Untersuchung in dieser Richtung fort und hoffe bald weitere Mittheilungen über das Resultat derselben machen zu können.

Notiz über Amidovaleriansäure;

von *E. von Gorup-Besanez.*

Bei Gelegenheit der Beschreibung eines dem Leucin homologen Körpers von der Zusammensetzung, $C_5H_{11}NO_2$, welchen ich in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen entdeckt hatte *), sprach ich die Vermuthung aus, daß sich derselbe auch künstlich aus Blausäure und Butyraldehyd-Ammoniak werde darstellen lassen. Versuche, welche ich zu jener Zeit in dieser Richtung anstellte, führten nicht zum gewünschten Ziele. Da ich nun bei einer späteren Untersuchung den Körper auch in der Bauchspeicheldrüse nicht mehr auffinden konnte, so stand ich von einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes ab. Ein neuer Weg zur künstlichen Gewinnung der Körper eröffnete sich mit der Darstellung der *Monobromvateriansäure* **). Die Leichtigkeit, mit welcher R. Schneider ***) aus der Monobrombuttersäure durch

*) Diese Annalen XCVIII, 21.

**) Gorup-Besanez und Th. Klincksieck, diese Annalen CXVIII, 248.

***) R. Schneider, Pogg. Ann. CXIII, 169; CXIV, 627.