VI.

Ueber die wasserfreie Valeriansäure.

Von

L. Chiozza.

(Compt. rend. XXXV, 568.)

Als Fortsetzung der von Gerhardt*) mitgetheilten Untersuchungen über wasserfreie Säuren folgen hier einige Versuche über die wasserfreie Valeriansäure, welche ich auf Gerhardt's Veranlassung angestellt habe. Sie bestätigen aufs Neue die von ihm ausgesprochenen Ansichten über die Constitution der einbasischen Säuren und deren Beziehungen zu den ihnen entsprechenden wasserfreien Säuren. Unter den Homologen der Ameisensäure, deren Untersuchung das grösste Interesse darbietet, wählte ich die Valeriansäure.

Zu diesen Versuchen eignet sich am besten das Kalisalz der Säure, das man durch Verdampfen einer alkoholischen Lösung desselben bis zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes bis zum beginnenden Schmelzen vollkommen rein erhält.

Das so dargestellte Salz zeigt in Berührung mit Phosphoroxychlorür in dem Verhältniss von 6 Aeq. des Salzes auf 1 Aeq. des letztern, sofort eine sehr heftige Reaction; der unerträgliche Geruch des Phosphoroxychlorürs verschwindet gänzlich und die Mischung verwandelt sich in eine salzige, mit dickem Oel, welches nur einen schwachen Geruch zeigt, imprägnirte Masse.

Dieses Oel ist *valeriansaure Valeriansäure* oder die *wasserfreie Valeriansäure*. Um dieselbe rein zu erhalten, genügt die Behandlung anfangs mit sehr verdünnter Lösung von kohlen-saurem Kali, dann mit Aether und endlich Verdampfen der ätherischen Lösung im Wasserbade, nachdem man sie mit Chlorcalcium geschüttelt hat.

Das so gereinigte Produkt gab mir bei der Analyse Zahlen, welche genau mit der Formel übereinstimmen

*) Dies. Journ. LVI, 321.

24 Chiozza: Ueber die wasserfreie Valeriansäure.

Die wasserfreie Valeriansäure ist ein klares, dünnflüssiges Oel und leichter als Wasser.

Frisch bereitet besitzt sie einen schwachen, angenehmen Geruch nach Äpfeln, reibt man sich aber etwas davon in die Hände, so entwickelt sie den Geruch der Valeriansäure, welcher mehrere Tage lang anhält.

Ihr Dampf reizt die Augen und erregt Husten.

Durch siedendes Wasser wird sie nur sehr langsam in Valeriansäure übergeführt, während die Umwandlung durch alkalische Lösungen sehr rasch und durch schmelzendes Kali augenblicklich geschieht.

Sie siedet constant bei 215° und geht in Form einer wasserklaren Flüssigkeit über.

Die Reaction, welche die wasserfreie Valeriansäure erzeugt, lässt sich sehr gut auf folgende Weise ausdrücken: Das Phosphoroxychlorür führt bei seiner Einwirkung auf das valeriansaure Kali einen Theil des Salzes in phosphorsaures Kali und in Chlor-Valeryl über, wie die folgende Gleichung zeigt:

Das Chlor-Valeryl wirkt aber weiter auf das valeriansaure Kali ein in der Art, dass das Endprodukt der Reaction besteht in phosphorsaurem Kali, Chlorkalium und wasserfreier Valeriansäure.

Durch die Untersuchungen Gerhardt's über die wasserfreie Essigsäure und Benzoesäure ist die Richtigkeit dieser Interpretation ausser Zweifel gesetzt, sie erlaubt auch vorherzusagen, dass man mit Hülfe dieses Verfahrens die entsprechenden wasserfreien Säuren der höheren mit der Valeriansäure homologen Säuren, Capronsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure etc. erhalten wird.

Um endlich auch den Beweis zu geben, dass in der wasserfreien Valeriansäure zweimal die Gruppe *Valeryl* existire, habe ich eine wasserfreie Säure dargestellt, welche zwei verschiedene Gruppen enthält. Indem ich Benzoylchlorür auf va-

leriansaures Kali einwirken liess, erhielt ich sehr leicht *valeriansaure Benzoessäure*.

Dieselbe bildet ein Oel, das schwerer als Wasser, neutral gegen Reagenspapier ist und einen Geruch besitzt, der mit dem der wasserfreien Valeriansäure fast identisch ist.

Ihr Dampf ist scharf und reizt zu Thränen.

Alkalische Flüssigkeiten führen sie in Valeriansäure und Benzoessäure über. Die Analyse ergab die von der Theorie verlangten Zahlen.

Die valeriansaure Benzoessäure zerlegt sich durch Destillation in wasserfreie Benzoessäure und Valeriansäure, jedoch zersetzt sie sich nicht so genau wie essigsäure Benzoessäure, daher es nothwendig ist, das Produkt mehrere Male zu rectificiren wenn man reine wasserfreie Valeriansäure erhalten will.

Die Eigenschaft der wasserfreien Säuren, sich in Berührung mit Ammoniak und Anilin in Amide und Anilide umzuwandeln, erlaubte mir die Darstellung einer neuen Substanz, des *Valer-anilid*, welche in prächtigen, rectangulären Blättern von grossem Glanze krystallisirt, die bei 115° schmelzen.

Diese Substanz bildet sich bei der Einwirkung des Anilins auf wasserfreie Valeriansäure. Sie ist in kochendem Wasser wenig löslich, schmilzt aber darin zu durchsichtigen Tröpfchen. Bis über 220° erhitzt destillirt ein grosser Theil unverändert über. Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht.

Von concentrirter und kochender Kalilauge wird sie nur sehr schwierig angegriffen, man muss daher schmelzendes Kali anwenden, um eine bemerkbare Entwicklung von Anilin zu erhalten.

Ihre Krystallisation bietet einen merkwürdigen, von Gerhardt schon bei der Krystallisation des Formanilids beobachteten Umstand dar. Wenn sich das Valerianilid aus der verdünnten und kochenden alkoholischen Lösung ausscheidet, erhält man es in Form von in der Flüssigkeit vertheilten Oeltröpfchen, die man mehrere Stunden lang, selbst nach vollständigem Erkalten, in diesem Zustande erhalten kann. Eine geringe Erschütterung des Gefässes genügt, um die ganze Masse in ein Haufwerk von feinen Krystallnadeln zu verwandeln.

Die durch Analyse des Valerianilides erhaltenen Zahlen stimmen genau mit der Formel

welche die Theorie für diese Substanz verlangt.

Ich beabsichtige, diese Untersuchungen auch auf andere mit der Valeriansäure homologe Säuren auszudehnen, um insbesondere die Beziehungen nachzuweisen, welche zwischen den Siedepunkten dieser Säuren und der entsprechenden wasserfreien Säuren existiren.

VII.

Ueber die Analyse der Oele mittelst Schwefelsäure.

Von

Maumené.

(*Compt. rend. XXXV, 572.*)

Die fetten Oele entwickeln, wenn sie mit Schwefelsäure gemischt werden, Wärme. Dieser Umstand kann zur Unterscheidung derselben benutzt werden, da die trocknenden Oele ein anderes Verhalten zeigen, als die nicht trocknenden.

In 50 Gr. Olivenöl, dessen Temperatur man vorher bestimmt hatte, wurden vorsichtig 10 C.-C. ausgekochter Schwefelsäure (65° B.) gegossen, das Gemisch mit einem Thermometer umgerührt, während man den Gang der Quecksilbersäule verfolgte. Die Temperatur war von 25° auf 67° gestiegen, hatte sich also um 42° vermehrt.

Das Mischen erfordert nicht mehr als zwei Minuten, da nach dieser Zeit das Maximum der Temperatur eintritt.

In einem andern Glase wurden 50 Gr. Mohnöl mit derselben Säure behandelt; es trat eine Steigerung der Temperatur von 26° auf 100,5° ein, eine Erhöhung also um 74,5°.

Es ist wesentlich, in diesem Falle zu beobachten 1) eine sehr beträchtliche Entwicklung von schwefliger Säure, die sich beim Olivenöle nicht erzeugte; 2) ein nedeutendes Aufschäumen