mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Körper sich bei der Destillation der Aethylparaconsäure bilden. Die saure Flüssigkeit, von welcher die Hydrosorbinsäure mit Wasserdämpfen abdestillirt war, enthielt noch ansehnliche Mengen von unverändert übergegangener Aethylparaconsäure. Wegen der Kostbarkeit des Materials wurde diese daraus mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen direct nochmals destillirt, um möglichst viel der flüchtigen ungesättigten Säure zu gewinnen. Bei diesem Verfahren, welches mehrmals wiederholt wurde, mußte eine etwa gebildete zweibasische ungesättigte Säure verloren gehen.

4) Butyraldehyd und Bernsteinsäure;

von Albrecht Schmidt.

Propylparaconsäure,

Je 10 g des normalen Butyraldehyds wurden mit 23 g trocknem bernsteinsaurem Natrium und 15 g Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren 12 Stunden bei 100° und 24 Stunden bei 120 bis 125° erhitzt.

Der hellbraune feste Röhreninhalt wird mit warmem Wasser in einen geräumigen Kolben gespült und durch Destillation mit Wasserdämpfen von öligen Producten und einem Theile der Essigsäure befreit. Mit dem Wasser destillirte ein Oel über, welches kein unverändertes Aldehyd, sondern augenscheinlich Polymere oder Condensationsproducte desselben enthielt, denn es destillirte zwischen 100 und 300°. Die Hauptmenge zwischen 180° und 240°. Auch gelang es nicht, in dem Destillate neben der Essigsäure eine andere bei der Reaction entstandene flüchtige Säure nachzuweisen.

Der Destillationsrückstand enthält die Lactonsäure, theils an Alkali gebunden, theils in freiem Zustande. Um dieselbe zu gewinnen, wird der auf ein kleines Volumen gebrachte Destillationsrückstand zunächst unter gelindem Erwärmen und häufigem Umschütteln mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaction versetzt. Durch Ausschütteln mit Aether läßt sich dann der wässrigen Lösung eine braune halbflüssige Masse entziehen. Es gelang nicht aus diesem nicht sauren Producte irgend eine gut charakterisirte Verbindung zu isoliren.

Aus der davon befreiten alkalischen Lösung wird die Säure durch überschüssige Salzsäure frei gemacht und durch Ausschütteln mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird die syrupförmige, mit Krystallen von Bernsteinsäure durchsetzte Masse auf dem Wasserbade unter öfterem Hinzufügen von wenig Wasser und häufigem Umrühren von Essigsäure befreit, der trockne feste Rückstand mit kaltem Chloroform behandelt und von der nicht gelösten Bernsteinsäure abfiltrirt. Die Lactonsäure erstarrt nach dem Entfernen des Chloroforms in strahligen, dem Wawellit ähnlichen Krystallen. Die Ausbeute an Lactonsäure beträgt ca. 45 bis 50 pC. vom Gewicht des angewandten Aldehyds. Zur weiteren Reinigung wird diese noch ziemlich gefärbte Säure in viel kaltem Wasser gelöst; die harzigen Verunreinigungen bleiben dann theils an den Gefäßwänden haften, theils lassen sie sich bei der Filtration durch Watte entfernen. Nach dem Eindampfen wird die möglichst von Feuchtigkeit befreite Säure am besten zunächst aus heißem Benzol und nachher aus Wasser umkrystallisirt, da einerseits selbst durch häufiges Umkrystallisiren aus Benzol die Säure wohl rein weiß, aber nicht constant schmelzend erhalten wird, andererseits aber die noch unreine Säure nur schwierig aus Wasser krystallisirt.

Die Ausbeute an ganz reiner Säure beträgt ca. 35 pC. vom angewandten Aldehyd.

Die Propylparaconsäure schmilzt constant bei 73,5°. Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem viel schwerer löslich. Aus heisser wässriger Lösung scheidet sich die Säure, besonders wenn sie noch nicht ganz rein ist, beim Erkalten leicht ölig ab. Um sie krystallisirt zu erhalten, wird sie in so viel heissem Wasser gelöst, daß die Lösung auch nach dem Erkalten auf Zimmertemperatur noch klar bleibt. Auf Zusatz eines festen Partikelchens der Säure krystallisirt sie dann beim Abkühlen in schneeweissen baumförmigen Gebilden. Beim langsamen Verdunsten der verdünnten wässrigen Lösung wird sie in kleinen concentrisch angeordneten Blättchen erhalten, die sich fettig anfühlen. Aus heissem wasserfreiem Benzol, worin sie sich leicht löst, scheidet sie sich beim Erkalten ziemlich vollständig ab und bildet ein wenig schönes Magma von Krystallblättchen. In Chloroform ist sie sehr leicht löslich, dagegen unlöslich in Schwefelkohlenstoff; aus einer Mischung beider krystallisirt sie in glänzenden Flittern, die abgesaugt eine Masse von atlasartigem Glanze bilden. Aus heissem Ligroin, worin sie übrigens äußerst schwer löslich ist, krystallisirt sie in feinen glänzenden Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist die Säure nicht flüchtig.

Die Analyse der Säure ergab die Formel $C_8H_{12}O_4$:

0,2048 g bei 100° getrockneter Säure gaben 0,4187 CO_2 und 0,1257 H_2O .

	Berechnet für $C_8H_{12}O_4$	Gefunden
C	55,81	55,76
H	6,98	6,82.

Die Propylparaconsäure ist isomerisch mit der Terpenylsäure, von der sie aber in allen ihren Eigenschaften verschieden ist.

Sie giebt wie die übrigen Lactonsäuren zwei Klassen von Salzen.

Propylparaconsaures Calcium $(C_8H_{11}O_4)_2Ca + 2H_2O$ wurde durch Neutralisiren der in Wasser gelösten Säure mit Calciumcarbonat in der Kälte bereitet. Aus der stark eingedampften Lösung scheidet sich beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure das Salz am Boden des Gefäßes in harten durchsichtigen Warzen ab. Das so abgeschiedene Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es bei 100^0 verliert.

0,298 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100^0 0,0252 H_2O und lieferten 0,0979 SO_4Ca .

	Berechnet für $(C_8H_{11}O_4)_2Ca + 2H_2O$	Gefunden
Ca	9,57	9,96
H_2O	8,60	8,46.

Für wasserfreies Salz $(C_8H_{11}O_4)_2Ca$:

	Berechnet	Gefunden
Ca	10,47	10,56.

Propylparaconsaures Baryum $(C_8H_{11}O_4)_2Ba$, welches wie das Calciumsalz dargestellt wurde, konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Weder aus verdünnter noch aus concentrirter Lösung schied es sich ab. Nach dem Eintrocknen der Lösung blieb ein farbloser Syrup zurück, welcher erst nach längerem Verweilen im Exsiccator fest wurde, ohne krystallinische Structur anzunehmen. Wird die heisse wässrige Lösung des Salzes mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, so scheidet sich beim Erkalten und weiteren Verdunsten ein rein weisses Pulver ab. Krystallisirt konnte das Salz auch aus dieser Mischung nicht erhalten werden. Das lufttrockne Salz verlor beim Erhitzen auf 100^0 nur wenig Wasser.

0,3252 g des bei 100^0 getrockneten Salzes lieferten 0,1583 SO_4Ba .

	Berechnet für $(C_8H_{11}O_4)_2Ba$	Gefunden
Ba	28,62	28,63.

Propylparaconsaures Silber $C_8H_{11}O_4Ag$. — Die concentrirte wässrige Lösung der Säure wurde mit Ammoniak in der Kälte genau neutralisirt und mit einer concentrirten Silbernitrat-

lösung versetzt, der entstandene flockige Niederschlag abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen und in heissem Wasser gelöst. Aus der filtrirten Lösung schießt beim Erkalten das Salz in schönen büschelförmig gruppirten Nadelchen an. Durch langsames Verdunsten der verdünnten Lösung ist es leicht, das Salz in dicken langen Nadeln zu erhalten. Es zeichnet sich sowohl durch seine Krystallisationsfähigkeit wie durch seine Beständigkeit aus.

0,2379 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2992 CO₂ und 0,0815 H₂O und hinterliessen 0,0921 Ag.

	Berechnet für C ₈ H ₁₁ O ₄ Ag	Gefunden
C	34,41	34,30
H	3,94	3,81
Ag	38,70	38,71.

Propylitamalsäures Calcium C₈H₁₂O₅Ca + 5H₂O. — Die Lösung der Propylparaconsäure wurde mit überschüssiger Kalkmilch eine Stunde lang gekocht, dann der überschüssige Kalk durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und die Lösung eingedampft. Dabei scheidet sich das Salz in krystallinischen Schuppen ab, die sich in der Kälte wieder auflösen. Beim Verdunsten der verdünnten Lösung im Exsiccator krystallisirt das Salz in sehr charakteristischen verfilzten Nadelchen, welche sich an den Gefäßwänden herunterziehen. Dabei sieht das Salz keineswegs einheitlich aus; die Nadelchen sind hie und da von matten Punkten durchsetzt. Es ist wahrscheinlich, dafs sich gleichzeitig ein wasserärmeres Salz ausscheidet, wofür der immer etwas zu niedrig gefundene Wassergehalt zu sprechen scheint. Wird die durch Verdunsten im Exsiccator erhaltene gesättigte Lösung im verschlossenen Röhrchen im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich ein körnig krystallinischer Niederschlag ab, der sich in der Kälte bei längerem Stehen wieder klar auflöst. Das Salz ist demnach in heissem Wasser erheblich schwerer löslich als in kaltem.

Zur Analyse diente das im Exsiccator auskrystallisirte Salz.

I. 0,1747 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0,0472 H₂O.

II. 0,394 g " " " " " 120° 0,1075 "

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₈ H ₁₂ O ₅ Ca + 5 H ₂ O	I.	II.

H ₂ O	28,24	27,02	27,29.
------------------	-------	-------	--------

I. 0,1275 g wasserfreies Salz lieferten 0,0748 SO₄Ca.

II. 0,2865 g " " " 0,1689 "

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₈ H ₁₂ O ₅ Ca	I.	II.

Ca	17,54	17,26	17,84.
----	-------	-------	--------

Propylitamales saures Baryum, C₈H₁₂O₅Ba + 2 H₂O, wurde in analoger Weise wie das Calciumsalz dargestellt. Auch hier schied sich beim Eindampfen das Salz in krystallinischen Schuppen ab. Da dasselbe aus kalter Lösung nicht in guten Krystallen erhalten werden konnte, wurde die in der Kälte gesättigte Lösung im geschlossenen Röhrchen kurze Zeit auf 100° erhitzt. Es schied sich hierbei ein körnig krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge aus. Derselbe wurde schnell abgesaugt, mit wenig heißem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen an der Luft zur Analyse verwandt. Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser, davon giebt es bei 120° ein Molecul ab, das andere Molecul ist jedoch so fest gebunden, daß es erst bei einer Temperatur von über 180° entweicht, bei der sich auch das Salz gelb färbt und zersetzt.

I. 0,2052 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0,0089 H₂O und gaben 0,1335 SO₄Ba.

II. 0,3039 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0,0133 H₂O und gaben 0,196 SO₄Ba.

III. 0,2461 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0,0114 H₂O und gaben 0,1602 SO₄Ba.

IV. 0,304 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,2065 SO₄Ba.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₈ H ₁₂ O ₅ Ba + 2 H ₂ O	I.	II.	III.

Ba	37,95	38,25	37,92	38,27
----	-------	-------	-------	-------

1 Mol. H ₂ O	4,99	4,35	4,37	4,63.
-------------------------	------	------	------	-------

Für $C_8H_{12}O_5 + H_2O$ bei 120° :

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Ba	39,94	39,99	39,66	40,08	39,94.

Der in der Hitze abgeschiedene Niederschlag löst sich in der Kälte nach einiger Zeit wieder auf. Die Löslichkeitsdifferenz für heisses und kaltes Wasser ist beim Baryumsalz weit gröfser als beim Calciumsalz.

Propylitamalsäures Silber, $C_8H_{12}O_5Ag_2$, fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung des Calciumsalzes als käsiger, weifser Niederschlag aus, der in heifsem und kaltem Wasser fast unlöslich ist. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit heifsem Wasser nachgewaschen. Das Salz ist gegen Licht ziemlich empfindlich. Es wurde, erst im Exsiccator, dann bei 60° getrocknet, zur Analyse verwandt :

0,2687 g gaben 0,2327 CO_2 , 0,0708 H_2O und hinterliessen 0,1437 Ag.

	Berechnet für $C_8H_{12}O_5Ag_2$	Gefunden
C	23,76	23,62
H	2,97	2,93
Ag	53,46	53,48.

Ein Versuch, aus den Salzen der Propylitamalsäure die Säure selbst zu isoliren, hatte keinen Erfolg. Es wurde zu dem Zwecke zu der gut gekühlten wässerigen Lösung des Calciumsalzes circa $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge einer genau titrirten 1 procentigen Salzsäure tropfenweise gesetzt, und die in Freiheit gesetzte Säure sofort mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers im Eisschrank hinterblieb eine klare ölige Flüssigkeit, welche bei Berührung mit einem Platindrahte sofort erstarrte. Die Structur der erstarrten Masse war ganz die der Lactonsäure, und eine im Exsiccator getrocknete Probe besafs auch den Schmelzpunkt derselben. Auch in wässriger Lösung ist die Propylitamalsäure nicht beständig, denn eine kalte wässrige Lösung des obigen

Aetherausziges gab nach dem Sättigen mit kohlensaurem Calcium nur propylparaconsaures Calcium :

0,243 g des so gewonnenen und bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0892 SO_4Ca .

	Berechnet für $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4)_2\text{Ca}$	Gefunden
Ca	10,47	10,79.

Destillation der Propylparaconsäure.

Je 15 g reiner, bei 100° getrockneter Propylparaconsäure wurden in einer Destillirkugel vorsichtig erhitzt. Die anfangs ganz klare Flüssigkeit färbte sich allmählich röthlich und als das in dieselbe getauchte Thermometer circa 200° zeigte, fand sichtbare, wenn auch sehr geringe Kohlensäureentwicklung statt. Bei 250 bis 260° wurde die Gasentwicklung eine ganz regelmässige, ohne dafs bereits nennenswerthe Mengen übergingen. Bei den ersten Versuchen zeigte sich, dafs bei rascher Destillation eine sehr grofse Menge (etwa 35 pC.) der Lactonsäure unverändert überging. Es wurde deshalb in der Folge die Destillation möglichst langsam geleitet, so dafs nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung das dem Ansatzrohr gegenüber befindliche Thermometer nicht über 240° zeigte. Der gröfste Theil geht dann zwischen 230 und 240° über. Zur Destillation von 15 g ist circa eine Stunde erforderlich.

Das Destillat, eine homogene, gelbliche, ölige Flüssigkeit, ist ein Gemenge von vier verschiedenen Körpern. Es enthält

- 1) ein Heptolacton $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, in geringer Menge;
- 2) eine einbasische ungesättigte Säure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, *Heptylensäure*, als Hauptproduct;
- 3) eine mit der Lactonsäure isomere zweibasische Säure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, *Propylitaconsäure*, oder deren Anhydrid, in sehr geringer Menge. Bei rascher Destillation konnte sie in dem Destillat überhaupt nicht nachgewiesen werden;

- 4) unveränderte Propylparaconsäure. Wenn nach den obigen Angaben sehr langsam destillirt wird, entziehen sich etwa 9 bis 10 pC. der angewandten Säure der Zersetzung und können aus dem Destillat wieder gewonnen werden.

Um diese Körper nachzuweisen und von einander zu trennen, wurde das ganze Destillat in der Kälte mit einer Lösung von kohlen-saurem Natrium versetzt, bis nach tüchtigem Umschütteln die Lösung noch stark alkalisch reagirte, und darauf mit Aether ausgeschüttelt, um die neutralen Körper der Lösung zu entziehen.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche den angenehmen Geruch des unten beschriebenen Heptolactons besaß. Die Menge dieses Auszuges betrug nach Entfernung des Aethers und des Wassers durchschnittlich nur circa 5 pC. von dem Gewicht der zur Destillation verwandten Lactonsäure. Da die Menge zur Reindarstellung des Lactons durch Destillation nicht ausreichte, wurde der neutrale Aetherauszug direct eine halbe Stunde mit Barytwasser gekocht und die Lösung, nach Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, zur Trockene gedampft. Es bleibt eine häutige, gelbliche Masse zurück, welche sich zum größten Theil unter Zurücklassung eines pulverförmigen Baryumsalzes, dessen Menge zu einer weiteren Untersuchung nicht ausreichte, in warmem Alkohol löste. Nach dem Abdunsten des Alkohols, Behandeln des Rückstandes mit alkohol- und wasserfreiem Aether, wodurch etwas eines gelblichen Harzes entfernt wird, nochmaligem Auflösen in warmem Alkohol und Abdunstenlassen im Exsiccator, wird das Salz als eine spröde durchsichtige Kruste erhalten. Dasselbe besaß die Zusammensetzung des oxyheptylsauren Baryums und glich auch in seinen Eigenschaften voll-

kommen dem unten beschriebenen, aus Heptolacton erhaltenen Baryumsalze.

I. 0,2497 g des bei 60° getrockneten Salzes lieferten 0,1386 SO_4Ba .

II. 0,1363 g " " " " " " 0,0739 "

	Berechnet für ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$) ₂ Ba	Gefunden	
		I.	II.
Ba	32,08	32,63	31,88.

Die von den neutralen Zersetzungsproducten befreite alkalische Lösung wurde, nachdem der gelöste Aether entfernt war, mit Schwefelsäure angesäuert und dann die flüchtige Säure von den nicht flüchtigen durch längeres Destilliren mit Wasserdämpfen getrennt.

Heptylensäure,

Zur Isolirung der Säure wurde das milchig trübe wässrige Destillat mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, zur Trockne gedampft und das zähe hygroskopische Natriumsalz in einer engen Röhre unter guter Abkühlung mit einer Mischung gleicher Volumina concentrirter Schwefelsäure und Wasser zersetzt. Auf Zusatz von wenig Wasser scheidet sich dann nach einigem Stehen die Säure als klare Oelschicht an der Oberfläche ab und kann direct abgehoben werden. In der Salzlösung bleibt nur wenig Säure zurück. Das abgehobene Oel wurde mit einigen Körnchen kohlensauren Kaliums tüchtig durchgeschüttelt, um jede Spur von Schwefelsäure zu entfernen, und zunächst durch Destillation von der Hauptmenge des gelösten Wassers befreit, dann mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals destillirt. Die Säure siedet bei 226 bis 228° (Quecksilber ganz im Dampf) und besitzt den eigenthümlichen Geruch der ungesättigten Säuren. Bei — 18° erstarrt sie nicht. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich. Mit wenig Wasser versetzt, löst sie dasselbe erst vollkommen klar auf; erst nach weiterem Zusatze scheidet sich die Säure an der Oberfläche ab. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig.

Die Analyse der Säure ergab die Formel $C_7H_{12}O_2$.

0,2505 g lieferten 0,6026 CO_2 und 0,2144 H_2O .

	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$	Gefunden
C	65,62	65,61
H	9,38	9,51.

Heptylensaures Baryum, $(C_7H_{11}O_2)_2Ba$, wurde durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryum bei gelinder Wärme dargestellt. Aus der auf ein kleines Volumen eingedampften Lösung krystallisirt das Salz beim Erkalten in schönen glänzenden wasserfreien Blättchen.

0,1979 g verloren bei 100° nicht an Gewicht und lieferten 0,1181 SO_4Ba .

	Berechnet für $(C_7H_{11}O_2)_2Ba$	Gefunden
Ba	35,04	35,09.

Heptylensaures Calcium $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + H_2O$. — Das Salz, durch Neutralisation der Säure mit Calciumcarbonat erhalten, ist in heißem Wasser nur wenig leichter löslich als in kaltem. Beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung krystallisirte daher nur sehr wenig in glänzenden Blättchen heraus. Beim langsamen Verdunsten schied sich das Kalksalz in ästigen Formen am Boden des Gefäßes aus. In Alkohol ist es leicht löslich. Die wässrige Lösung des reinen Salzes riecht, besonders in der Wärme, nach der freien Säure.

0,2386 g des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0133 H_2O und lieferten 0,104 SO_4Ca .

	Berechnet für $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + H_2O$	Gefunden
H_2O	5,59	5,57
Ca	12,82	12,82.

Für wasserfreies Salz $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$

	Berechnet	Gefunden
Ca	13,61	13,58.

Heptylensaures Silber $C_7H_{11}O_2Ag$ wurde als käsiger Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zu einer mäßig concentrirten Lösung des Baryumsalzes erhalten. Nach dem Ab-

filtriren und Auswaschen mit kaltem Wasser wurde das Salz erst im Exsiccator, dann bei 8° getrocknet und analysirt.

0,2475 g lieferten 0,3214 CO₂ und 0,1048 H₂O und hinterließen 0,1141 Ag.

	Berechnet für C ₇ H ₁₁ O ₂ Ag	Gefunden
C	35,74	35,42
H	4,68	4,70
Ag	45,95	46,10.

Das Salz ist ziemlich lichtempfindlich. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht dagegen in siedendem, jedoch unter bedeutender Schwarzfärbung. Schon wenige Grade unter 100 scheidet es sich in weissen häutigen Massen ab, die aus kleinen Nadelchen bestehen.

γ-Bromheptylsäure, C₇H₁₃BrO₂
 =CH₃-CH₂-CH₂-CHBr-CH₂-CH₂-CO-OH. — Reine Heptylsäure wurde in einem Stöpselcylinder unter guter Eiskühlung mit dem doppelten Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen. Nach gehörigem Durchschütteln löste sich die Säure vollkommen klar auf. Erst nach Verlauf einiger Stunden begann die Flüssigkeit, welche auch weiterhin gekühlt wurde, zu opalisiren und schied allmählich das Bromwasserstoffadditionsproduct als fast wasserhelles Oel ab. Wenn die Bromwasserstoffsäure ohne Abkühlung zugesetzt und auch nachher nicht mehr gekühlt wird, so erfolgt anfangs auch klare Lösung, aber schon nach etwa 10 Minuten scheidet sich die gebromte Säure als ein dunkelroth gefärbtes Oel ab; diese enthält offenbar schon Lacton beigemischt, denn bei der Analyse wurde der Bromgehalt regelmässig um 7 bis 8 pC. zu niedrig gefunden.

Das klare Oel wurde noch einige Tage unter fortwährendem Kühlhalten und häufigem Durchschütteln mit der Bromwasserstoffsäure in Berührung gelassen, dann abgehoben und auf einem Uhrglas ausgebreitet, im Exsiccator über feuchtem

Kalihydrat von Bromwasserstoffsäure und über Schwefelsäure von Wasser befreit.

0,3195 g lieferten 0,2754 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{13}BrO_2$	
Br	38,27	36,68.

Die Bromheptylsäure war demnach nahezu rein. Absolut rein wird sie sich wohl kaum erhalten lassen, da sie in Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Heptolacton übergeht. Sie bildet ein dickflüssiges schweres Oel, welches bei 17° nicht erstarrte.

wenn sie eine halbe Stunde am Rückflusskühler mit Wasser gekocht wird, glatt und fast ohne Bildung anderer Producte in Bromwasserstoff und Heptolacton. — Das letztere läßt sich auch, aber weniger vortheilhaft, aus der Heptylsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure (gleiche Volume concentrirter Säure und Wasser) darstellen. Dabei färbt sich das auf der Schwefelsäure schwimmende Oel tief roth, aber es erfolgt auch bei längerem Erwärmen keine vollständige Lösung und deshalb auch keine vollständige Umwandlung. Die Ausbeute an Lacton betrug schliesslich nur etwa 40 pC. vom Gewicht der angewandten Heptylsäure. In beiden Fällen wird das Lacton aus der mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemachten Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand von der ätherischen Lösung, der in der Regel noch sauer reagirt, muß noch anhaltend mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium geschüttelt werden, denn das in Wasser nur wenig lösliche Lacton hält sehr energisch kleine Mengen der Säure zurück. Es wird dann von Neuem in wenig Aether aufgenommen und damit so lange geschüttelt, bis die ätherische

Lösung Lackmuspapier nicht mehr röthet. Um das Lacton von der Hauptmenge des Wassers zu befreien, wird dasselbe nach Vertreibung des Aethers auf dem Wasserbade am besten erst einmal destillirt, und dann mit frisch ausgeglühtem kohlensaurem Kalium der Rest des Wassers entfernt und nochmals destillirt. Es siedet ohne alle Zersetzung bei 234,5 bis 235,5° (Quecksilber ganz im Dampf) und reagirt nach der Destillation eben so neutral wie vorher.

0,2589 g lieferten 0,6244 CO₂ und 0,2218 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₁₂ O ₃	Gefunden
C	65,62	65,77
H	9,38	9,52.

Das Heptolacton ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei — 18° nicht fest wird. Es ist leichter als Wasser, aber sein specifisches Gewicht ist von dem des Wassers nur wenig verschieden. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Eine wässerige Lösung des Lactons blieb selbst nach 8 tägigem Stehen bei Zimmertemperatur vollkommen neutral. Wurde jedoch eine Probe im zugeschmolzenen Rohre mit Wasser auf 100° erhitzt, so trat schon nach einer Stunde ganz schwach saure Reaction ein, die nach mehrstündigem Erhitzen noch deutlicher hervortrat. Durch Erhitzen mit Wasser wird das Lacton also zum Theil in die Oxysäure übergeführt.

Beim Kochen mit Basen liefert das Lacton leicht die Salze der *γ-Oxyheptylsäure*.

Oxyheptylsaures Baryum, (C₇H₁₃O₃)₂Ba. — Das Lacton wurde ca. eine halbe Stunde mit Barythydrat am Rückfluskühler gekocht, die Lösung durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, zur Trockne verdampft und die zurückbleibende spröde gelbliche Kruste in heissem absolutem Alkohol gelöst. Aus nicht zu verdünnter und nicht zu concentrirter heisser Lösung scheidet sich das Salz beim all-

mählichen Erkalten an den Wänden des Gefäßes in kleinen dicht bei einander sitzenden schneeweißen Wärzchen ab, welche sich unter dem Mikroskop aus kleinen Nadelchen zusammengesetzt erwiesen. Diese Abscheidung ist für das Salz sehr charakteristisch. An der Luft zieht das krystallisirte Salz leicht Feuchtigkeit an und zerfließt zu einer klebrigen durchsichtigen Masse. In Wasser ist es sehr leicht löslich; es kann nicht daraus krystallisirt werden. Beim Erhitzen auf 100° schmilzt das lufttrockene Salz und läßt deutlich den Geruch nach dem Lacton erkennen. Auch beim Eindampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade tritt der Geruch nach dem Lacton auf und der Rückstand hinterläßt beim Behandeln mit Alkohol regelmäfsig etwas eines weissen Pulvers (CO_3Ba ?). Zur Analyse wurde das Salz bei 50° getrocknet.

0,2635 g lieferten 0,1427 SO_4Ba .

	Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Ba}$	Gefunden
Ba	32,08	31,84.

Oxyheptylsaures Silber, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Ag}$, wurde auf Zusatz von Silbernitratlösung zu der ziemlich concentrirten Lösung des krystallisirten Baryumsalzes als weisser käsiger Niederschlag erhalten, der sich am Lichte schnell schwarz färbte. Der abgesaugte und mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag wurde erst im Exsiccator, dann bei 60° getrocknet und analysirt:

0,1567 g Substanz lieferten 0,067 Ag.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Ag}$	Gefunden
Ag	42,68	42,76.

Das Silbersalz löst sich leicht in siedendem Wasser, jedoch nur unter bedeutender Zersetzung. Beim Erkalten der heiss-gesättigten Lösung krystallisirt nur ein geringer Theil in charakteristischen moosförmigen Gebilden aus, welche aus kleinen an einander gereihten Wärzchen bestehen.

Oxyheptylsäure. — Die freie Säure ist darstellbar, aber

wie alle γ -Oxysäuren sehr wenig beständig. Zu ihrer Gewinnung wurde die wässrige Lösung einer abgewogenen Menge des Baryumsalzes unter guter Abkühlung mit circa $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge 1procentiger Salzsäure versetzt, sofort mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung im Eis-schranke der Verdunstung überlassen. Es hinterblieb eine nur schwach nach Lacton riechende syrupförmige Flüssigkeit, die bei -16° nicht fest wurde. Dieser Syrup stellt unzweifelhaft die freie Oxysäure dar. Er reagirt stark sauer und löst sich auf Zusatz von Wasser in demselben fast klar auf. Auf Zusatz von kohlensaurem Kalium in der Kälte schieden sich nur Spuren von Lacton ab. Calciumcarbonat wurde leicht gelöst. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung tritt der Geruch nach Lacton deutlicher auf, die Lösung beginnt sich zu trüben, bleibt aber selbst nach längerem Erwärmen noch stark sauer. Beim gelinden Erwärmen mit wenig Salzsäure trübte sich die klare wässrige Lösung sofort milchig und schied reichlich Lacton ab.

Bleibt nach dem Verdunsten des Aethers der Syrup noch mehrere Tage im Exsiccator, so löst sich auf Zusatz von Wasser ein großer Theil nicht mehr auf. Es findet also schon im Exsiccator Wasserabspaltung statt.

Ein von der normalen Heptylsäure sich ableitendes Heptolacton ist von Kiliani*) durch Erhitzen von Dextrosecarbonsäure mit Jodwasserstoffsäure erhalten worden. Er beschreibt dasselbe als eine unter partieller Zersetzung zwischen 216 und 230° übergehende Flüssigkeit, die nach der Destillation wieder stark sauer reagirt. Trotz dieser von unseren Beobachtungen stark abweichenden Angaben, ist wohl das Lacton von Kiliani mit dem oben beschriebenen identisch, denn die Eigenschaften des von Kiliani daraus dargestellten oxy-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1128.

heptylsauren Baryums stimmen genau mit unsern Beobachtungen überein. Die Ursache der Abweichungen liegt offenbar darin, daß Kiliani das Lacton vor der Destillation nicht vollständig von sauren Körpern befreit hat. Deshalb fand er bei der Analyse auch Differenzen bis zu 3 pC. im Kohlenstoff zwischen den gefundenen und berechneten Werthen.

Propylitaconsäure,

Der saure Destillationsrückstand, aus welchem die Heptylsäure entfernt war, wurde mit kohlsaurem Natrium neutralisirt, auf ein kleines Volumen eingedampft, wieder angesäuert und sehr oft mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand von der ätherischen Lösung erstarrt, nachdem er auf dem Wasserbade vollständig von Aether und Wasser befreit ist, beim Erkalten vollständig. Er besteht aus unveränderter Lactonsäure und einer damit isomeren zweibasischen Säure, die sich leicht durch Behandeln mit kaltem Chloroform trennen lassen. Darin ist die Lactonsäure leicht löslich, während die neue Säure als weißes krystallinisches Pulver zurück bleibt. Aus dem Filtrat läßt sich noch eine ziemliche Quantität der letzteren gewinnen, theils durch Abkühlen und längeres Stehen, theils durch nochmaliges Behandeln des durch Abdestilliren des Lösungsmittels gewonnenen Rückstandes mit kaltem Chloroform.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ist die neue Säure rein. Im Aeufßern gleicht dieselbe sehr der Bernsteinsäure und wurde daher auch anfänglich für dieselbe gehalten. Sie schmilzt ganz glatt und ohne Zersetzung bei 159°. Wenige Grade unter 200° entwickelt die Flüssigkeit Gasblasen und gleichzeitig condensiren sich am herausragenden Ende des Röhrchens kleine Flüssigkeitströpfchen (H₂O?). Beim Erhitzen auf 200 bis 210° findet raschere Gasentwicklung

statt. Nach längerem Erhitzen auf diese Temperatur erstarrt die fast wasserhell gebliebene Flüssigkeit beim Erkalten nicht mehr. Es ist wahrscheinlich, daß einfache Anhydridbildung stattfindet.

Die Säure zeichnet sich durch ihr großes Krystallisationsvermögen aus. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in kleinen glänzenden Prismen, die in sehr schöner Weise zu Büscheln verwachsen sind. In warmem Aether ist sie leicht löslich; beim Erkalten und Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sie sich in dicken Prismen ab. In Alkohol löst sie sich leicht, in Benzol ist sie sehr schwer löslich, in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich.

0,25 g der bei 100° getrockneten Säure lieferten 0,5117 CO₂ und 0,1631 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₄	Gefunden
C	55,81	55,82
H	6,98	7,25.

Propylitaconsaures Baryum, C₈H₁₀O₄Ba. — Die verdünnte wässrige Lösung der Säure wurde unter gelindem Erwärmen mit Baryumcarbonat neutralisirt und die Lösung auf dem Wasserbade langsam eingedampft. Es schieden sich hierbei Krusten ab, die sich in der Kälte nach einiger Zeit wieder lösten. Das weitere Verdunsten geschah im Exsiccator. Das Salz setzt sich dann als weißse, aus kleinen glasglänzenden Kryställchen bestehende harte Kruste am Boden des Gefäßes ab. Es enthält Krystallwasser, welches erst bei 140° vollständig entweicht.

0,2583 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 140° 0,0181 H₂O und die zurückgebliebenen 0,2402 g wasserfreies Salz gaben 0,1819 SO₄Ba.

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₄ Ba	Gefunden
Ba	44,62	44,53.

Der gefundene Wasserverlust 7,01 pC. paßt nicht gut, denn die Formel C₈H₁₀O₄Ba + H₂O verlangt 5,54 pC., die

Formel $C_8H_{10}O_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ aber 8,08 pC. H_2O . Es muß dahingestellt bleiben, ob das analysirte Salz nicht absolut lufttrocken oder, was wahrscheinlicher, schon etwas verwittert war.

Die Propylitaconsäure entsteht bei der Destillation der Propylparaconsäure nur in sehr geringer Menge (1 bis 1,5 pC. vom Gewicht der angewandten Propylparaconsäure) aber sie läßt sich leicht auf andere Weise aus dieser Säure darstellen und wir werden im zweiten Theil dieser Abhandlung auf sie und ihre Umwandlung in Butylbernsteinsäure zurückkommen.

5) Isobutyraldehyd und Bernsteinsäure;
von Adolf Zanner.

Isopropylparaconsäure,

Das Gemenge von gleichen Moleculen Isobutyraldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid wurde in zugeschmolzenen Röhren circa 40 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt. Die Reaction findet schon bei der Temperatur des siedenden Wassers statt aber die Ausbeute ist geringer.

Der Röhreninhalt, welcher stets braun gefärbt und ganz fest geworden ist, wird in siedendem Wasser aufgenommen und durch Destillation zunächst von überschüssigem Aldehyd und einem Theile der Essigsäure befreit. Die von abgeschiedenen harzigen Substanzen durch Filtration getrennte Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure versetzt, mit Aether wiederholt ausgeschüttelt und der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels gebliebene flüssige Rückstand zur vollständigen Entfernung der Essigsäure unter Ersatz des verdampfenden Wassers längere Zeit auf dem Wasserbad verdunstet, bis schliesslich eine feste, gelbe Masse zurückbleibt. Diese ent-