Dass die Reaction wirklich so verläuft, lässt mich vermuthen, einmal die verhältnissmässig geringe Menge von entstehendem Nitrosodiäthylin, sodann aber auch, dass es nicht gelang, neben diesem Zersetzungsproduct Alkohol zu finden.

Jena, Mitte August 1866.

Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren.

II. Ueber die Ameisensäure und Baldriansäure;

von

Dr. Elias Greiner *).

Nachdem Geuther **) die eigenthümlichen Veränderungen kennen gelehrt hat, welche die Essigsäure erfährt, wenn ihr Aethylensalz der Einwirkung des Natriums ausgesetzt wird, war es wichtig, zu erfahren, wie sich andere Glieder der Fettsäure-Reihe bei analoger Behandlung verhalten würden. Ich habe diese Untersuchung auf Veranlassung und unter dem gütigen Rath des Hrn. Prof. Geuther sowohl mit dem niedrigsten Glied der Reihe, der Ameisensäure, als auch mit dem höheren, der Valeriansäure, ausgeführt, und theile im Folgenden die gewonnenen Resultate mit.

I. Einwirkung des Natriums auf Ameisensäure-Aether.

Der Ameisensäure-Aether war nach Wöhler's Vorschrift dargestellt, mit Chlorcalcium entwässert und wiederholten fractionirten Destillationen unterworfen worden. Die bei 56° constant siedende Portion wurde zu den Versuchen verwandt. Wenn die Reaction analog, wie beim Essigäther, verlief, so musste die Zersetzungsgleichung folgende sein:

*) Als Separatabdruck aus der Jen. Zeitschr. für Med. u. Naturw. durch Hrn. Prof. Geuther erhalten. D. Red.

**) Jenaische Zeitschrift f. Medicin u. Naturw. Bd. II., p. 387.

Diese Producte hätten also äthylen-di-carbonsaures Natron, Alkoholnatron und Wasserstoff sein müssen.

Zu dem in einer tubulirten Retorte mit aufwärts stehenden Halse, der weiter mit einem umgekehrten Kühler verbunden war, befindlichen Ameisensäure-Aether wurde, nachdem die Luft durch einen Strom trocknen Wasserstoffgases vertrieben war, Natrium in dünnen Scheiben gefügt. Es trat sofort stürmische Gasentwicklung unter Temperaturerhöhung ein. Das Natrium überzog sich dabei mit einer hellgelben voluminösen Substanz, welche durch die Gasentwicklung abgestossen wurde, während eine Verdickung der Flüssigkeit eintrat. Als das Natrium anfang, sich blank bleibend zu lösen, wurde der noch unzersetzt vorhandene Ameisensäure-Aether im Wasserbade abdestillirt, einer neuen Behandlung mit Natrium unterworfen und das in der Retorte rückständige Salz untersucht. Diese Untersuchung zeigte, dass es fast reines ameisensaures Natron war. Bei der neuen Einwirkung des Natriums auf das Destillat bildete sich nur wenig von unlöslichem Salz. Es löste sich unter Bräunung der Flüssigkeit und Ausscheidung einer braunen Substanz blank auf. Als später die Einwirkung durch das Dickerwerden der Masse langsam von statten ging, wurde gelinde erwärmt und schliesslich, als etwa 10 Proc. Natrium vom Gewicht des angewandten Aethers zugefügt waren, die Reaction unterbrochen. Beim Erwärmen im Wasserbade destillirte verhältnissmässig nur wenig einer Flüssigkeit über, die fast nicht mehr den Geruch des Ameisensäure-Aethers, dafür aber einen mehr weingeistigen Geruch besass. Bei ihrer Rectification zeigte sie den Siedepunct des Alkohols, mit dem sie auch in ihren sonstigen Eigenschaften übereinstimmte. Die in der Retorte zurückgebliebene dicke braune Masse erstarrte beim Erkalten; beim abermaligen Erwärmen im Wasserbade wurde sie wieder flüssig und nun in eine wohlgetrocknete

gut verschliessbare Kochflasche ausgegossen. Als sie hierauf mit wasserfreiem Aether behandelt wurde, löste sich darin ein Theil der festen Salzmasse sammt dem braunen Farbstoff auf. Das unlöslich Gebliebene wurde durch Filtration von der Lösung getrennt, mit Aether nachgewaschen, rasch zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure gestellt; es war weiss. Das ätherische Filtrat wurde durch Destillation aus dem Wasserbade vom Aether befreit, es hinterblieb eine beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirende, von braunem Farbstoff durchdrungene Masse. Die Untersuchung derselben zeigte, dass die Krystalle Natriumalkoholat waren, denn dieselbe lieferte

1) beim Kochen mit Wasser stark alkalisch reagirende Natronlauge und überdestillirenden Alkohol, der nach wiederholter Rectification vom richtigen Siedepunct erhalten wurde, und

2) beim Erhitzen mit Jodäthyl im Ueberschuss im verschlossenen Rohr auf 180° Jodnatrium und gewöhnlichen Aether.

Das beim Behandeln mit Aether unlöslich gebliebene weisse Salz, welches das möglicherweise gebildete dem äthylen-di-methylencarbonsauren Natron (äthyl-di-essigsauren Natron) analoge äthylen-di-carbonsaure Natron (äthyl-di-ameisensaure Natron) enthalten musste, wurde mit der gleichen Menge Jodäthyl in ein Rohr eingeschlossen, um die Aetherverbindung zu erhalten, und allmählig auf 180° während zweier Tage erhitzt. Dabei war der feste Theil mehr zusammengesintert und der flüssige Theil augenscheinlich vermehrt. Beim Oeffnen des Rohrs in der Flamme entwich ein Gas, dass sich durch die Trübung von Kalkwasser als Kohlensäure zu erkennen gab, und wahrscheinlich seinen Ursprung geringen secundären Zersetzungsvorgängen verdankt. Der von dem festen Salz abgegossene schwach bräunliche flüssige Röhreninhalt wurde der Destillation unterworfen, er ging bis auf einen höchst geringen Rückstand vollständig unter 100° über,

ein sicheres Zeichen, dass ihm der erwartete Aether einer Aethyl-di-ameisensäure nicht beigemengt war, da dieser jedenfalls einen über 100° liegenden Siedepunct hätte besitzen müssen.

Das Destillat bestand aus überschüssigem Jodäthyl und besass ausserdem den Geruch von gewöhnlichem Aether, der wahrscheinlich etwas noch beigemischtem Natriumalkoholat seine Entstehung verdankt, und wahrscheinlich gebildetem Ameisensäure-Aether, welche drei von einander durch Destillation zu trennen natürlich unmöglich war. Sicher war jedenfalls durch diese Versuche die Abwesenheit des erwarteten Natronsalzes einer Aethyl-di-ameisensäure gezeigt.

Die Vermuthung, dass das in Aether unlöslich gebliebene Salz der Hauptsache nach bloss ameisensaures Natron sei, lag nahe. Es wurde nun ein Theil desselben in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt (wobei eine geringe Abscheidung von brauner harzartiger Substanz statt hatte) und in einer Retorte destillirt. Das Uebergehende reagierte stark sauer und besass alle Eigenschaften der Ameisensäure. Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron, Verdampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, wurde ein Salz erhalten, dessen Analyse Zahlen gab, die mit denen des ameisensauren Natrons übereinstimmten. Darnach scheint es keinem Zweifel mehr zu unterliegen, dass die in Aether unlösliche Substanz wirklich bloss ameisensaures Natron war.

Nach diesen Erfahrungen blieb noch übrig, die bei der Einwirkung von Natrium entstehenden Gase zu untersuchen. Zu dem Ende wurde eine neue Menge Ameisensäure-Aether mit Natrium (ohne Verdrängung der Luft im Apparate durch Wasserstoff) behandelt und die Gase gesammelt. Ein Theil des mit rein blauer Flamme brennenden Gases wurde nach dem Trocknen durch Schwefelsäure und Chlorcalcium in langsamen Strom über glühendes Kupferoxyd geleitet und die Wasser- und Kohlen-

säuremenge gewogen. Während das Chlorcalciumrohr eine Zunahme von 0,1263 Grm. erfahren hatte, war der Kaliapparat um 1,0074 Grm. schwerer geworden, was, auf Kohlenoxyd und Wasserstoff berechnet, macht:

0,64107 Grm. Kohlenoxyd,

0,01403 Grm. Wasserstoff,

oder 1,7 Mgt. Kohlenoxyd ($= \text{CO}^2$) auf 1 Mgt. Wasserstoff. Nimmt man an, dass die Wasserstoffmenge, wie wahrscheinlich, etwas zu hoch gefunden wurde, so wird das Verhältniss: 2 Mgt. Kohlenoxyd auf 1 Mgt. Wasserstoff. Das Kohlenoxydgas wurde in dem Gasgemisch noch auf die Weise nachgewiesen, dass dasselbe durch eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure geleitet wurde. Dabei bildeten sich die von Berthelot beobachteten weissen blättrigen Krystalle, die beim Erhitzen der Flüssigkeit unter Entwicklung eines mit blauer Flamme brennenden Gases wieder verschwanden.

Der Ameisensäure-Aether liefert also bei seiner Zersetzung mit Natrium:

1) ameisensaures Natron, 2) Natriumalkoholat, 3) Kohlenoxyd, 4) Wasserstoff, 5) Alkohol, und 6) einen braunen harzartigen Körper, aber keine der Aethyl-di-acetsäure analoge Aethyl-di-ameisensäure. Die Ameisensäure verhält sich hierbei also nicht analog der Essigsäure.

Diese erhaltenen Zersetzungsproducte sind, bis auf den Wasserstoff, die nämlichen, welche Löwig und Weidmann *) bei der gleichen Einwirkung des Natriums auf diesen Aether beobachtet haben.

Die Bildungsweise des Kohlenoxyds und Natriumalkoholats ist einfach, sie geht nach folgender Gleichung vor sich:

Weniger einfach dagegen ist die Bildungsweise der

*) Poggend. Annal. Bd. 50, p. 111.

übrigen Producte, welche in engem Zusammenhang mit dem braunen amorphen harzartigen Körper stehen müssen. Erst wenn die Natur des letzteren bekannt ist, wird sich eine Gleichung dafür aufstellen lassen.

*II. Einwirkung des Natriums auf Valeriansäure-Aether *).*

Bereits im 4. Hefte des II. Bds. S. 417 der Jenaischen Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften hat Herr Prof. Geuther kurz Einiges über die im Folgenden ausführlich mitzutheilenden Versuche berichtet und es ist schon dort erwähnt, dass es einerlei ist in Betreff der Producte, ob man den Baldriansäure-Aether für sich, oder mit gewöhnlichem wasserfreien Aether vermischt der Einwirkung des Natriums aussetzt. Für die Reindarstellung, hauptsächlich der entstehenden Producte, so wie für den netteren Verlauf der Reaction ist es jedoch gerathener, den mit dem gleichen Volum gewöhnlichen Aether versetzten Valeriansäure-Aether anzuwenden. Der Apparat, in welchem man die Reaction verlaufen lässt, ist derselbe wie beim Ameisensäure-Aether, er wird vorher durch Ueberleiten von Wasserstoffgas von Luft befreit.

Die Lösung des Natriums verläuft ruhig und mit nur sehr geringer Gasentwicklung; das Salz, welches sich bildet, ist vollkommen weiss und löst sich leicht vom Natrium ab. Lässt die Einwirkung nach, so wird sie durch Erwärmung der Retorte im Wasserbade unterstützt und so lange fortgesetzt, bis circa 16 Proc. Natrium verbraucht sind. Bei dieser Menge ist die Reaction schon sehr schwach geworden. Es wurde nun der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt, und die in der Retorte zurückbleibende, zum Theil flüssige, zum Theil feste Masse mit Wasser versetzt. Auf der Lösung des entstandenen weissen Salzes erhebt sich eine beträchtliche Menge öligere Flüssigkeit. Dieselbe wurde durch Abheben der Haupt-

*) Der zu diesen Versuchen verwandte Aether war mit Hülfe von Wurzelsäure gewonnen.

sache nach entfernt, sodann Aether zugefügt, durchgeschüttelt und wieder abgehoben, und dies einige Male wiederholt, bis Alles von dem öligen Producte entfernt war. Das, was der Aether nach dem Abdestilliren aus dem Wasserbade zurückliess, wurde zu dem erst abgehobenen Oel gegeben.

Die so auch zugleich von Farbstoff gereinigte wässrige Lösung des Natronsalzes, welche alkalische Reaction zeigte, wurde zur Abscheidung der darin enthaltenen Säuren mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt. Es trat sogleich milchige Trübung ein, die zuerst sich ölig abscheidende, in die Höhe steigende Säure krystallisirte bald. Durch wiederholtes Schütteln mit Aether, worin sie sich leicht löst, und Abheben wird sie vollkommen aus der wässerigen Salzlösung entfernt. Nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade bleibt sie in der Wärme ölig, beim Erkalten schön krystallisirend, zurück. So erhalten, ist sie indessen noch nicht rein, vielmehr mit einer anderen, öligen, nicht krystallisirenden sauren Substanz gemengt, oder besser gesagt, von ihr durchdrungen. Die Eigenschaft der krystallisirten Säure, in heissem Alkohol leicht, in kaltem aber schwer und die der öligen Säure auch in kaltem Alkohol leicht löslich zu sein, giebt ein Mittel an die Hand, beide von einander zu trennen und sie leicht rein zu erhalten. Man löst zu dem Ende das Gemenge in nicht zu viel überschüssigem Alkohol in der Wärme und lässt erkalten. Der grösste Theil der krystallisirten Säure scheidet sich in vollkommen farblosen Blättern dabei wieder aus. Die Mutterlauge wird abgossen, die Krystalle werden mit kaltem Alkohol abgewaschen und getrocknet. Aus ersterer scheiden sich beim allmäligen Verdunsten über Schwefelsäure grosse durchsichtige schwerspathähnliche Krystalle ab, bis schliesslich der letzte Rest der Mutterlauge die ölige Säure mit noch wenigen einzelnen Krystallen untermischt liefert. Diese können durch mechanische Trennung entfernt werden.

1. Die krystallisirte Säure.

Sie wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Analyse unterworfen.

1) 0,2155 Grm. Substanz lieferten 0,5889 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,16061 Grm. = 74,5 Proc. Kohlenstoff und 0,20925 Grm. Wasser, entspr. 0,0232 Grm. = 10,8 Proc. Wasserstoff.

2) 0,2892 Grm. lieferten 0,7860 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,214363 Grm. = 74,1 Proc. Kohlenstoff und 0,283 Grm. Wasser, entspr. 0,03144 Grm. = 10,9 Proc. Wasserstoff.

Diese Zahlen zeigen, dass die untersuchte Substanz nicht die Zusammensetzung einer der Aethyl-di-acetsäure entsprechenden Aethyl-di-valeriansäure ($C^{12}H^{22}O^6$), welche nur 67,3 Proc. Kohlenstoff und 10,3 Proc. Wasserstoff enthält, hat, sie führen vielmehr zur Formel: $C^{20}H^{34}O^6$.

Berechnet	Gefunden	
	1.	2.
$C^{20} = 74,5$	74,5	74,1
$H^{34} = 10,6$	10,8	10,9
$O^6 = 14,9$	—	—
100,0.		

Die Bildungsweise dieser als

Di - valerylen - di - butylencarbonsäure

(Di-valerylen-di-valeriansäure)

aufzufassenden Säure wird als nach folgender Gleichung vor sich gehend betrachtet werden müssen:

Man sieht, wie das in der Valeriansäure enthaltene

Butylen-Carbon: C^4H^8, CO^2 zur Hälfte durch Verlust seines Sauerstoffs in Valerylen: C^5H^8 übergeht
 $C^4H^8, CO^2 - 2O = C^5H^8$.

Im Sinne der Radicallehre würde diese Säure als eine Baldriansäure aufgefasst werden können, worin 2 Mgt. Wasserstoff durch das Valerylenyl ($= C^5H^9$) und 1 Mgt. Wasserstoff durch das Valeryl ($= C^5H^9O^2$) ersetzt wären: $C^5H^7(C^5H^9)^2(C^5H^9O^2)O^4$.

Die Di-valerylen-di-butylen-carbonsäure krystallisirt in farblosen, vollkommen durchsichtigen rhombischen Tafeln wie Schwerspath, schmilzt zwischen $125^{\circ},5$ und $128^{\circ},5$ und destillirt unverändert bei 295° . Nach dem Schmelzen sowohl als nach dem Ueberdestilliren ist sie eine unkrystallinische durchsichtige feste Masse, die auch nach längerer Zeit nicht wieder krystallinische Structur anzunehmen scheint. Sie löst sich, wie die krystallisirte Säure, in warmem Alkohol, nach dessen allmäligen Verdunsten sie aber wieder krystallisirt zurückbleibt. Sie löst sich leicht in Aether, schwer in kaltem, gut in heissem Alkohol, gar nicht in Wasser. Ihre Lösungen reagiren schwach sauer; diese Reaction verschwindet, sobald das Lösungsmittel verdunstet ist, erscheint aber wieder bei neuem Zusatz des letzteren. Die Säure besitzt ausserordentlich schwache Verwandtschaften, weshalb es sehr schwer ist, neutrale Salze derselben zu erhalten, schon Kohlensäure scheidet sie leicht und vollkommen aus ihren Verbindungen aus *).

Das Barytsalz wird erhalten, wenn man in heisses Barytwasser so lange Säure einträgt, als sie sich auflöst. Um sicher zu sein, dass kein unverbundenes Barythydrat mehr da sei, wurde Kohlensäure kurze Zeit zugeleitet (so lange, als augenscheinlich durch dieselbe nur noch

*) Beim längeren Aufbewahren, vorzüglich in wärmerer Temperatur, scheint sich die Säure zu verändern, sie wird gelb und es werden ölige Tröpfchen in den Gläsern bemerkt.

voluminös zusammenhängende Flocken der Säure abgeschieden wurden), wieder erhitzt und filtrirt. Das Filtrat wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure eingedunstet. Es blieb eine unkrystallinische durchsichtige Masse zurück, die beim nachherigen Auflösen in Wasser einen Rückstand von kohlensaurem Baryt und Säure liess. Die davon durch Filtration getrennte Lösung, abermals unter der Luftpumpe verdunstet, liess ein gleiches amorphes Salz. Dasselbe wurde, nach völligem Trocknen, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme behandelt (dabei trat jedoch wieder Kohlensäureentwicklung auf), von der ausgeschiedenen Säure nach dem Erkalten abfiltrirt und der Baryt im Filtrat durch Schwefelsäure gefällt und gewogen. Die abgeschiedene Säure wurde nach dem Trocknen gleichfalls gewogen. 0,2355 Grm. des Salzes lieferten 0,08665 Grm. schwefelsauren Baryt, entspr. 0,0568 Grm. = 24,1 Proc. Baryt und 0,170 Grm. Säure = 72,2 Proc. Das neutrale Barytsalz der Säure hätte 19,7 Proc. Baryt und 82,7 Proc. Säure liefern müssen. Es hätten in Summa also 102,4 Proc. an Säure und Baryt erhalten werden müssen, dafür sind aber nur 96,3 Procent erhalten worden. Der Verlust hat seinen Grund offenbar in der weggegangenen Kohlensäure, so wie das Zuwenig an Säure und das Zuviel an Baryt in der Beimengung von kohlensaurem Baryt begründet sein wird. Durch Zusatz der Lösung des Barytsalzes zu ganz neutralem essigsauren Kupferoxyd wird das Kupfersalz als ein blassgrüner flockiger Niederschlag, der beim Trocknen harzartig zusammengeht und dunkler von Farbe wird, erhalten. Es schmilzt unter 80° und ist unlöslich in Alkohol. 0,06075 Grm. desselben über Schwefelsäure vollkommen getrocknet lieferten nach dem Glühen 0,008 Grm. Kupferoxyd, es hätten der Rechnung nach 0,007 Grm. gefunden werden sollen.

Das Natronsalz kann in nahezu reinem Zustande erhalten werden, wenn man zu verdünnter Natronlauge in der Wärme so lange Säure fügt, als dieselbe noch aufgenommen wird. Ueber Schwefelsäure unter der Luft-

pumpe trocknet es zu fast weisser Masse ein. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, reagirt alkalisch und wird durch Kohlensäure unter Abscheidung der Säure zersetzt.

Die Natronsalzlösung sowohl als die Barytsalzlösung giebt mit essigsauerm Bleioxyd, mit essigsauerm Zinkoxyd und salpetersauerm Silberoxyd weisse flockige Niederschläge.

Das Aethylensalz der Di-valerylen-di-butylen-carbonsäure (Di-valerylen-di-valeriansäure-Aether) entsteht bei der Einwirkung des Jodäthyls auf das Natronsalz während zweitägigen Erhitzens im verschlossenen Rohr auf 180°. Beim Behandeln des Röhreninhalts mit Wasser löst sich das gebildete Jodnatrium auf, indem der Aether ölig abgeschieden wird. Er wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Das zwischen 250—280° Uebergegangene wurde einer nochmaligen Rectification unterworfen. Er besitzt einen angenehmen Obstgeruch.

0,2055 Grm. Substanz lieferten 0,559 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,1577 Grm. = 74,1 Proc. Kohlenstoff und 0,2025 Grm. Wasser, entspr. 0,0225 Grm. = 10,9 Proc. Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden
C ²² =	75,4	74,1
H ³⁸ =	10,9	10,9
O ⁶ =	13,7	—

2. Die ölige Säure.

Die nach der oben angegebenen Weise erhaltene Säure, über Schwefelsäure vollkommen entwässert und unmittelbar zur Analyse verwandt, gab folgende Resultate: 0,195 Grm. Substanz lieferten 0,4775 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,13023 Grm. oder 66,8 Proc. Kohlenstoff und 0,17925 Grm. Wasser, entspr. 0,01991 Grm. oder 10,2 Proc. Wasserstoff. Daraus leitet sich für sie die Formel: C¹²H²²O⁶ ab:

	Berechnet	Gefunden
C ¹² =	67,3	66,8
H ²² =	10,3	10,2
O ⁶ =	22,4	—

Sie ist demnach die der Aethylen-di-methylencarbon-säure entsprechende Verbindung und als

Aethylen-di-butylencarbonsäure

(Aethyl-di-valeriansäure) zu bezeichnen. Die Constitution derselben wird ausgedrückt durch die Formel:

Sie ist eine in der Wärme dickölige, bei gewöhnlicher Temperatur firnissartige, nahezu unbewegliche Flüssigkeit von schwach gelblicher Farbe. Sie besitzt einen an Valeriansäure erinnernden widerlichen, stark haftenden Geruch, ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Sie reagirt viel stärker sauer als die vorige Säure und wird nicht durch Kohlensäure aus ihrer Natronverbindung ausgeschieden, vermag im Gegentheil diese auszutreiben *). Sie entsteht bei der Reaction des Natriums auf Valeriansäure-Aether in viel geringerer Menge als Di-valerylen-di-butylencarbonsäure.

Das Natronsalz wird erhalten, wenn man die Säure bei gelinder Wärme in kohlen-saurem Natron löst, die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich wenig einer öligen Substanz (vielleicht auch das Product einer theilweisen Zersetzung) ausscheidet, filtrirt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und mit Alkohol auszieht. Nach dem Verdunsten des Alkohols in der Wärme bleibt das Salz als eine gelbe harzige Masse zurück.

0,08425 Grm. der erst über Schwefelsäure, dann bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz hinterliessen nach dem Verbrennen 0,01825 Grm. kohlen-

*) Diese Eigenschaft kann auch zur Reinigung und Trennung dieser Säure von der vorigen benutzt werden.

saures Natron, entsprechend 0,01067 Grm. Natron = 12,7 Procent. Der Formel des wasserfreien Salzes nach hätten 0,01106 Grm. = 13,1 Proc. gefunden werden sollen.

Aus der Lösung des Natronsalzes wird die Säure wieder durch stärkere Säuren, auch Essigsäure, ölig abgeschieden. Die Natronsalzlösung fällt die Lösungen von Chlorbaryum, Chlorcalcium, essigsaurem Bleioxyd, essigsaurem Zinkoxyd milchig. Allmählig setzen sich die Niederschläge als weiche harzartige Massen zu Boden. Durch gleiche Fällung von essigsaurer Kupferoxydlösung entsteht das grüne unlösliche Kupfersalz als flockiger Niederschlag. Nach längerem Stehen in der Flüssigkeit wird dasselbe körnig krystallinisch. 0,07675 Grm. desselben über Schwefelsäure getrocknet, konnten kurze Zeit auf 100° ohne Gewichtsveränderung erwärmt werden. Es war dabei zu einer dunkelgrünen Masse geschmolzen und gab beim nachherigen Glühen als Rückstand: 0,01325 Grm. Kupferoxyd. Der Formel des wasserfreien Salzes entsprechend hätten 0,01245 Grm. gefunden werden sollen.

3. Die durch Wasser abgeschiedene ölige Flüssigkeit.

Dieselbe konnte durch fractionirte Destillation zerlegt werden in einen bis 100° übergehenden, seiner Menge nach geringen Theil, in einen zwischen 130° und 140°, in einen zwischen 180° und 190°, in einen zwischen 200° und 210°, in einen gegen 230° und in einen zwischen 250° und 300° destillirenden Theil.

Die bis 100° übergegangene Portion besass den verdünnten Geruch des Baldriansäure-Aethers, sie vermischte sich schon mit wenig Wasser vollkommen, bei Zusatz von etwas mehr kamen wenige Oeltröpfchen vom Geruch des Baldriansäure-Aethers zum Vorschein. Sie konnte deshalb kein Valeraldehyd sein, ist vielmehr als eine Mischung von wenig Valeriansäure-Aether und Alkohol anzusehen.

Die zwischen 130 — 140° übergegangene Portion bestand aus reinem unveränderten Valeriansäure-Aether,

wie nicht bloss ihr Geruch und Siedepunct, sondern auch die mit ihr vorgenommene Analyse zeigte.

Die zwischen 180⁰ und 190⁰ destillirte Portion besass eine saure Reaction. Da dieselbe wahrscheinlich von Valeriansäure herstammte (durch Zersetzung des Valeriansäure - Aethers unter Mitwirkung von Wasserdämpfen *) gebildet), und da an eine weitere Beimengung von Baldriansäure - Aether noch gedacht werden konnte, so wurde zur Entfernung beider eine Behandlung mit concentrirter Natronlauge (Erwärmen im verschlossenen Rohr auf 100⁰ und öfterem Durchschütteln) damit vorgenommen. Nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium wurde die Substanz wieder destillirt. Das zwischen 180⁰ und 190⁰ Uebergegangene ergab bei der Analyse: 82,6 Proc. Kohlenstoff und 11,9 Procent Wasserstoff. Daraus leitet sich für den Körper die Formel: $C^{10}H^{17}O$ ab, welche fordert: 82,8 Proc. Kohlenstoff und 11,7 Proc. Wasserstoff. Ueber die etwaige chemische Natur dieser Producte kann ich, da ich wegen Mangels an Material weitere Versuche nicht vornehmen konnte, nichts anführen.

Die zwischen 200⁰ und 210⁰ überdestillirte Portion wurde, weil sie ebenfalls sauer reagirte, gleichfalls mit Natronlauge behandelt und nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium wieder destillirt.

0,2555 Grm. derselben lieferten 0,6665 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,1818 Grm. = 71,2 Proc. Kohlenstoff und 0,284 Grm. Wasser, entspr. 0,03155 Grm. = 12,4 Proc. Wasserstoff.

Aus diesen Resultaten berechnet sich die Formel, welche einem Aethyl-Amylaethervaleal zukommen würde:

*) Es sei hier bemerkt, dass bei jeder erneuten Destillation von all den höher siedenden Körpern immer wieder etwas Wasser auftrat, so dass dasselbe wohl als Zersetzungsproduct anzusehen sein dürfte.

	Berechnet	Gefunden
$\text{C}^{12} =$	71,8	71,2
$\text{H}^{26} =$	12,3	12,4
$\text{O}^4 =$	15,8	—

Aus den Siedepuncten des von Alsberg *) dargestellten Aethervalerals (158°) und Amyläthervalerals (255°) berechnet sich der Siedepunct des Aethyl-amyliäthervalerals zu 206°. Die Verbindung besitzt einen angenehm obstartigen Geruch und das spec. Gew. 0,875 bei + 13°.

Der bei circa 230° siedende Theil ist ein schön krystallisirter fester Körper. Derselbe schied sich beim Stehen der anfangs zwischen 240° und 260° übergegangenen Portion in langen Nadeln aus. Es wurde die Flüssigkeit von ihm abgossen und er selbst auf Fliesspapier gelegt, wodurch er völlig weiss erhalten wurde. Sein Schmelzpunct liegt gegen 65°. In Aether und Alkohol ist er leicht löslich und wird er daraus krystallisirt erhalten.

0,2358 Grm. desselben gaben 0,58125 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,15852 Grm. = 67,2 Proc. Kohlenstoff und 0,26175 Grm. Wasser, entspr. 0,02908 Grm. = 12,3 Procent Wasserstoff.

Da diese Zahlen zu einer einfachen Formel nicht führten, so wurden die Krystalle destillirt. Das bei 230° Uebergegangene gab bei der Analyse folgende Werthe:

0,21125 Grm. lieferten 0,54125 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,14761 Grm. = 69,9 Proc. Kohlenstoff und 0,236 Grm. Wasser entspr. 0,0262 Grm. = 12,4 Proc. Wasserstoff.

Diese Resultate, welche sich von den vorigen durch ein Mehr von Kohlenstoff unterscheiden, lassen gleichfalls nicht die Aufstellung einer einfachen Formel zu. Um zu sehen, ob die Substanz bei der Destillation nicht verändert worden sei und ob nicht etwa daher die ana-

*) Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturw. Bd. I., p. 155.

lytische Differenz rühre, wurde eine Schmelzpunktbestimmung mit dem destillirten Product vorgenommen. Sie ergab für dasselbe den niedrigeren Schmelzpunkt von 60°, ein Zeichen also, dass wirklich eine Veränderung mit ihr bei der Destillation vorgegangen war. Wendet man die ersteren analytischen Resultate der nicht destillirten weissen und augenscheinlich reinen Substanz zur Aufstellung einer Formel an, so ergibt sich als solche die folgende: $C^{22}H^{48}O^{10}$.

	Berechnet	Gefunden
$C^{22} =$	67,3	67,2
$H^{48} =$	12,3	12,3
$O^{10} =$	20,4	—
	<hr/> 100,0.	

Da diese schon ihrer Krystallisirbarkeit halber merkwürdige Verbindung nur in verhältnissmässig geringer Menge erhalten wird, war es mir nicht möglich, weitere Versuche damit anzustellen, um ihre chemische Natur sicher ermitteln zu können.

Das zwischen 250° und 300° destillirte Product ist bräunlich gelb, von der Consistenz des Olivenöls, hat einen angenehmen, zugleich kratzenden Geruch und lässt sich mit Alkohol und Aether in beliebigen Mengen mischen. Es wurden zwei Analysen mit demselben ausgeführt, eine von der zwischen 250° und 270° und eine von der zwischen 270° und 300° destillirten Portion.

I. Siedepunct: 250—270°.

0,250 Grm. lieferten 0,701 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,19118 Grm. = 76,4 Proc. Kohlenstoff und 0,256 Grm. Wasser, entspr. 0,0285 Grm. = 11,4 Proc. Wasserstoff.

II. Siedepunct: 270—300°.

0,223 Grm. lieferten 0,63925 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,17434 Grm. = 78,2 Proc. Kohlenstoff und 0,230 Gramm Wasser, entspr. 0,0255 Grm. = 11,5 Proc. Wasserstoff.

Es ist darnach wohl mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass diesem Körper die Formel: $C^{10}H^{18}O^2$ zu-

kommt, welche verlangt: 77,9 Proc. Kohlenstoff und 11,7 Wasserstoff, und dass er identisch ist mit dem von Borodin *) bei der Einwirkung von Natrium auf Valeraldehyd beobachteten höchstsiedenden Product.

Das Letztere bildet den Haupttheil des bei der Einwirkung von Natrium auf den Valeriansäure-Aether entstehenden öligen Gesamtproductes, dann folgt der Menge nach das Aethyl-amylvaleral und dann die übrigen.

So mannigfaltig zusammengesetzt hat sich also die ölige Substanz erwiesen, welche die Untersuchungskunst Wanklyn's für eine einzige, das „Radical Valeryl“ darstellende Verbindung erklärt hatte.

Jena, den 20. März 1866.

Ueber krystallisirte Phenylsäure;

von

C. F. Schulze,

Mitglied des pharmaceutischen Instituts in Jena.

In der pharmaceutischen Centralhalle No. 19 vom 10. Mai 1866 findet sich ein Auszug aus Parisel's *Annuaire*, Jahrgang 1866, welcher auch in die Leipziger Apothekerzeitung übergegangen ist, worin es heisst: „Die krystallisirte Phenylsäure ist nichts Besseres und nichts Anderes, als die farblose flüssige Phenylsäure, welche ein wenig Naphtalin gelöst enthält. Wird die flüssige Säure kochend mit einigen Naphtalinkrystallen versetzt, so gewinnt man nach dem Erkalten krystallisirte Säure.“

Diese Angabe bewog mich, verschiedene Versuche anzustellen, ob sich nach obiger Methode Phenylsäurekrystalle erzielen liessen. Zu den Versuchen diente ganz farblose flüssige Phenylsäure (Steinkohlenkreosot) von H. Tromsdorff in Erfurt bezogen. Sie hatte ein specifisches Gewicht von 1,053 bei 15° C. und den Siedepunct

*) Bull. de l'Acad. de St. Petersbourg. T. VII., p. 463.