VI. Ueber die Verbindungen des Valerals mit Säuren;

von Dr. Fr. Guthrie und H. Kolbe.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns *) die Vermuthung ausgesprochen, daß das zweisäurige Oxyd in dem essigsauren Glycol : $C_4H_4O_2 \cdot 2 C_4H_3O_3$ und in der essigsauren Verbindung des sogenannten Benzoläthers : $C_{14}H_6O_2 \cdot 2 C_4H_3O_3$ mit den Aldehyden identisch sein möchten, deren Zusammensetzung sie haben. Von derselben Ansicht ausgehend hat unlängst Geuther **) versucht, das Aldehyd direct mit Essigsäure zu vereinigen, und dabei eine flüssige ätherartige Verbindung erhalten, die mit dem essigsauren Glycol von Wurtz gleiche Zusammensetzung hat, aber nicht damit identisch ist. Sie unterscheidet sich nämlich von diesem theils durch ihre 24^0 C. niedere Siedetemperatur, theils und ganz hauptsächlich dadurch, daß sie beim Erhitzen mit Kalihydrat nicht Glycol erzeugt, sondern sich bräunt und den Geruch des Aldehydharzes ausgiebt, also Aldehyd regenerirt.

Geuther hat hiermit den Beweis geliefert, daß das zweisäurige Oxyd : $C_4H_4O_2$ in dem essigsauren Glycol ein anderer Körper ist, als das damit isomere, ebenfalls zweisäurige Aldehyd. Da indessen das Aldehyd der Essigsäure von den übrigen Aldehyden in manchen Punkten ein abweichendes Verhalten zeigt, so hielten wir es doch noch für möglich, daß andere Aldehyde derselben Reihe bei der Vereinigung mit Säuren Verbindungen liefern, die mit den gleichnamigen Verbindungen der sogenannten Glycoläther von gleicher Zusammensetzung nicht nur isomer, sondern identisch seien.

*) Kolbe's Lehrbuch der organischen Chemie I, 572.

**) Diese Annalen CVI, 249.

Wir haben, um hierüber Gewissheit zu erhalten, die Verbindung des Valerals mit Essigsäure dargestellt und die Eigenschaften dieses Körpers mit dem vor Kurzem von Wurtz *) beschriebenen, gleich zusammengesetzten, zweifach-essigsauren Amylglycol verglichen.

Das zu diesen Versuchen benutzte Valeral haben wir nach folgendem sehr ergiebigen Verfahren dargestellt. 500 Grm. zweifach-chromsaures Kali werden in etwa 10 Pfund heissem Wasser gelöst und mit 650 Grm. Schwefelsäure versetzt. Diese Mischung wird in einer mit dem Kühlapparat verbundenen geräumigen tubulirten Retorte auf etwa 90° C. erhitzt, und ihr dann durch ein in den Tubulus eingesetztes Trichterrohr so lange Amyloxydhydrat (im Ganzen gegen 400 Grm.) in kleinen Portionen zugesetzt, bis ein neuer Zusatz keine bemerkbare Reaction mehr hervorruft und die rothe Farbe ganz in Grün übergegangen ist. Erst zuletzt wird wieder durch untergelegte Kohlen erhitzt, und die grüne Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, als man noch Oeltropfen in die Vorlage übergehen sieht. — Das gesammte Destillat wird zuerst mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um die Valeriansäure zu binden, und hernach das abgehobene Oel, ein Gemenge von Valeral, valeriansaurem Amyloxyd und Amyloxydhydrat, mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schweflig-saurem Natron versetzt, wodurch das Ganze zu einer krystallinischen Masse gesteht. Diese Salzmasse wird auf ein Filter gebracht, zwischen Fließpapier ausgepresst und an der Luft getrocknet. Mittelst obiger 500 Grm. zweifach-chromsauren Kali's haben wir gegen 140 Grm. des trockenen Doppelsalzes von schwefligsaurem Valeral-Natron gewonnen. Wir haben

*) Diese Annalen CVI, 24.

daraus das Valeral durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, Behandlung des Destillats erst mit Sodalösung und dann mit Wasser, und schliesslich durch Rectification des abgehobenen, über Chlorcalcium getrockneten Oels rein dargestellt.

Jenes Valeral, mit wasserfreier Essigsäure in dem Verhältniss von 1 Atom des ersteren zu 2 Atom der letzteren in einer hermetisch verschlossenen Röhre 8 Stunden lang auf 200° C. erhitzt, lieferte ein homogenes öartiges Product, woraus durch fractionirte Destillation eine ziemlich constant bei 195° C. siedende, leicht bewegliche und farblose ätherartige Flüssigkeit von 0,963 spec. Gewicht gewonnen wurde. Dieses Oel, das zweifach-essigsäure Valeral, besitzt einen angenehmen ätherartigen Geruch, reagirt neutral, ist mit Alkohol und Aether leicht, mit Wasser nicht mischbar, und wird durch dieselben nicht verändert.

0,2236 Grm., mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,4765 Grm. Kohlensäure und 0,1857 Grm. Wasser, einem Gehalt an 58,1 pC. Kohlenstoff und 9,1 pC. Wasserstoff entsprechend. — Die Formel: $C_{10}H_{10}O_2 \cdot 2C_4H_3O_3$ verlangt 57,4 pC. Kohlenstoff und 8,5 pC. Wasserstoff.

In der Hoffnung, aus dem essigsäuren Valeral durch Zersetzung mit Kali essigsäures Kali und Wurtz's Amylglycol: $C_{10}H_{10}O_2 \cdot 2HO$ zu erhalten, liessen wir es tropfenweise in eine Retorte auf fein gepulvertes Aetzkali fallen. Unter Wärmeentwicklung destillirte ein grosser Theil der Flüssigkeit über; dieselbe wurde zurückgegossen und darauf das Ganze bei gelinder Wärme nochmals destillirt. Was übrigging, war nicht Amylglycol, sondern Valeral, und im Rückstande befand sich essigsäures Kali.

Um zu constatiren, dass das flüssige Destillat, welches alle Eigenschaften des Valerals besass, wirklich Valeral sei, haben wir es mit einer concentrirten Lösung von zweifach-

schwefligsaurem Natron vermischt, die gebildete Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt, und in der lufttrockenen Verbindung den Natrongehalt bestimmt.

0,2233 Grm. gaben 0,750 Grm. schwefelsaures Natron, einem Gehalt von 19,4 pC. Natron entsprechend. Die Formel: $\text{NaO}, \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_4 + 2 \text{HO}$ verlangt 19,7 pC. Natron.

Wir haben gefunden, dafs das Valeral auch mit Essigsäurehydrat sich zu obiger Verbindung vereinigt, wenn man sie in dem Verhältnifs von 1 Atom des ersteren auf 2 Atome des letzteren in einer hermetisch verschlossenen Röhre 4 Stunden lang auf 200° C. erhitzt. Durch fractionirte Destillation des Rohproducts wurde bei 195° C. siedendes zweifach-essigsaures Valeral von der nämlichen Zusammensetzung und denselben Eigenschaften erhalten, wie zuvor beschrieben.

Auch wasserfreie Benzoësäure vereinigt sich mit dem Valeral, wenn man sie im Verhältnifs von 2 Atomen Säure und 1 Atom des letzteren in einer hermetisch verschlossenen Röhre 6 Stunden lang auf 260° C. erhitzt. Schon bei gelindem Erwärmen löst sich die Benzoësäure in dem Valeral auf. Während des Erkaltens der auf 260° C. erhitzten Mischung gesteht das Ganze zu einer festen Masse, die den Geruch des Valerals gänzlich verloren hat. Bei nachheriger Destillation gingen nur wenige Tropfen einer permanenten Flüssigkeit über, wonach die Siedetemperatur rasch auf 264° C. stieg. Was bei dieser Temperatur abdestillirte, wurde nochmals rectificirt.

Das so erhaltene zweifach-benzoësäure Valeral ist ein fester weißer krystallinischer Körper ohne Geruch und Geschmack, im Wasser unlöslich; es schmilzt bei 111° C., siedet bei 264° C.

0,2608 Grm., mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,6965 Grm. Kohlensäure und 0,1435 Grm. Wasser, einem Procentgehalt von 72,8 Kohlenstoff und

6,1 Wasserstoff entsprechend. Die Formel : $C_{10}H_{10}O_2 \cdot 2 C_{14}H_5O_3$ verlangt 73,0 pC. Kohlenstoff und 6,4 pC. Wasserstoff.

Aetzkali zerlegt es in benzoësaures Kali und Valeral.

Wenn es erlaubt ist, aus obigen Thatsachen und den von Geuther mitgetheilten Beobachtungen über das zweifach-essigsäure Aldehyd einen allgemeinen Schlufs zu ziehen, so existirt neben den von Wurtz entdeckten Verbindungen der zweisäurigen sogenannten Glycoläther mit Säuren noch eine zweite Reihe isomerer Verbindungen, welche als zweisäurige Basen die Aldehyde enthalten. Die ersteren, welche von dem Aethylen und dessen Homologen deriviren, liefern bei der Zersetzung durch Kalihydrat die Glycole, d. i. die Dihydrate des Aethylendioxyds und seiner Homologe; die letzteren erfahren durch Kalihydrat eine ganz ähnliche Zersetzung, wobei jedoch das basische Oxyd nicht wie vorhin 2 Atome Wasser bindet, sondern sich als solches, und zwar als ein Aldehyd, abscheidet.

Daraus folgt zugleich, daß die basischen Oxyde in den Verbindungen der Glycoläther *nicht identisch* sind mit den gleich zusammengesetzten Aldehyden. Der von Wicke*) beschriebene essigsäure Benzoläther gehört deshalb auch nicht zu den eigentlichen sogenannten Glycolverbindungen, sondern reiht sich dem zweifach-essigsäuren Aldehyd und Valeral an. Vielleicht wird man künftig aus der Dibromverbindung des unbekannten Kohlenwasserstoffs : $C_{14}H_6$ die essigsäure Verbindung des wahren Benzoläthers noch gewinnen.

*) Diese Annalen CII, 366.