Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle a. S.

(Eingelaufen den 7. April 1881.)

114) Zur Kenntnifs der Methylcrotonsäure und der
 Angelicasäure;
 von *Ernst Schmidt* *).

Nachdem ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Herrn J. Berendes **) den Nachweis geliefert hatte, dafs die Tiglinsäure des Crotonöls mit der zunächst von Frankland und Duppa ***) und später von Rohrbeck †) dargestellten Methylcrotonsäure identisch ist, suchte ich der zweiten Säure dieser Reihe, der Angelicasäure, näher zu treten, indem ich mich in Gemeinschaft mit Herrn R. Sachtleben ††) bemühte, eine Säure von der Formel :

synthetisch darzustellen, um so eventuell einen Schlufs auf die Constitution der Angelicasäure ziehen zu können. Diese Untersuchungen zeigten, dafs es nicht gelingt, von der Isobutylameisensäure, resp. der Oxyisobutylameisensäure zur Angelicasäure oder einer ihrer Isomeren zu gelangen. Um weitere Versuche der Synthese der Angelicasäure anzustellen war nach diesem Ergebnifs zunächst die Frage zu entscheiden, von welcher der drei übrigen bis jetzt bekannten Valeriansäuren sich dieselbe ableitet.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 252; Jubiläumsbericht der naturforschenden Gesellschaft zu Halle 1879.

) Diese Annalen **191, 94.

***) Dasselbst **136**, 10.

†) Dasselbst **188**, 230.

††) Dasselbst **193**, 87.

Die Ueberführung der Angelicasäure in eine Valeriansäure ist bereits von Ascher *) durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bewirkt worden, ohne dafs jedoch dieser Chemiker die hierbei gewonnene Säure mit einer der bekannten vier isomeren Valeriansäuren identificirt hat. Ascher zweifelt indessen nicht daran, dafs dieselbe mit der natürlich vorkommenden Valeriansäure identisch ist, weil die Angelicasäure und die Baldriansäure gemeinschaftlich in der Angelicawurzel vorkommen.

Nachdem jedoch von Demarçay **) die interessante Beobachtung gemacht worden war, dafs die Angelicasäure durch Einwirkung von Wärme in die isomere Methylcrotonsäure übergeht, gewann es sehr an Wahrscheinlichkeit, dafs auch die Angelicasäure in nächster Beziehung zur Methyläthyllessigsäure stehe, in welche, wie meine früheren Versuche gezeigt haben (a. a. O.), die Methylcrotonsäure leicht überzuführen ist. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Bei meinem Vergleiche der aus Methylcrotonsäure und aus Angelicasäure durch Addition von Wasserstoff dargestellten Säuren hat sich eine vollständige Uebereinstimmung, sowohl in den Eigenschaften der Säuren selbst, als auch in denen ihrer Salze herausgestellt.

Die zu diesen Versuchen verwandte Methylcrotonsäure war gröfstentheils aus Crotonöl gewonnen worden. Die Angelicasäure wurde aus Angelicawurzel nach den Angaben von Meyer und Zeuner ***) bereitet, da die aus Römisch-Kamillenöl erhaltenen festen Säuren fast nur aus Methylcrotonsäure neben kleinen Mengen von Angelicasäure bestanden. Das Mengenverhältnifs zwischen Methylcrotonsäure und

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 685.

) Compt. rend. **10, 83, 906.

***), Diese Annalen **55**, 317.

Angelicasäure (etwa 5 : 1) blieb dasselbe, als das Römisch-Kamillenöl ohne Anwendung von Wärme durch alkoholische Kalilösung zerlegt wurde. Das zur Darstellung benutzte Chamilienöl war zum Theil selbst bereitet. Nach diesem Ergebnisse dürfte wohl anzunehmen sein, daß die Methylcrotonsäure bereits als solche in dem angewendeten Oele existirte und nicht erst durch Umwandlung von Angelicasäure erzeugt worden war. Die Herren Fittig, Kopp und Pagenstecher*), welche aus dem Römisch-Kamillenöl annähernd gleiche Mengen von Angelicasäure und Tiglinsäure erhielten, machen die gleiche Annahme. Es ist dadurch natürlich nicht ausgeschlossen, daß es Römisch-Kamillenöle giebt, welche bei der Verseifung nur Angelicasäure liefern, wie es nach den Untersuchungen von Gerhardt und von Jaffé den Anschein hat.

Aus der Angelicawurzel konnte nur eine feste Säure vom Schmelzpunkt 45° und vom Siedepunkt 184 bis 185° (uncorrigirt) isolirt werden. Eine Säure vom Schmelzpunkte 64° wurde darin nicht aufgefunden.

Die Ausbeute an Angelicasäure blieb gegen die Angaben von Meyer und Zeuner wesentlich zurück. Während diese Chemiker aus 50 Pfd. Angelicawurzel 60 bis 90 g reiner Angelicasäure erhielten, konnte ich aus demselben Quantum nur etwa 25 g isoliren.

Die Reinheit der zu nachstehenden Versuchen verwendeten Angelicasäure ergibt sich durch folgende Zahlen :

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_8O_2$	
C	60,0	59,93
H	8,0	8,12.

Die verwendete Methylcrotonsäure schmolz, wie bereits früher angegeben, bei 64° und siedete zwischen 194 und 196°

*) Diese Annalen **195**, 109.

(uncorrigirt). Die Reinheit derselben war durch frühere Analysen constatirt.

Die Ueberführung der Methylocrotonsäure in eine Valeriansäure habe ich früher in Gemeinschaft mit Herrn Berendes durch 12 stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 160° bewirkt. Die gleiche Operation führte ich zunächst mit der Angelicasäure aus. Es stellte sich jedoch hierbei heraus, dafs es schwierig ist, die Concentration der Säure und die Temperatur derartig zu reguliren, dafs durch den Jodwasserstoff nur eine Addition von Wasserstoff und nicht gleichzeitig eine tiefergreifende, von starker Gasentwicklung begleitete Zersetzung stattfindet.

Da ich durch frühere Versuche bereits festgestellt hatte, dafs der Methylocrotonsäure die Fähigkeit abgeht, sich direct mit nascirendem Wasserstoff zu vereinigen, und ein Gleiches von Kekulé *) für die Angelicasäure angegeben wird, so habe ich zunächst die Dibromverbindungen der Methylocrotonsäure und der Angelicasäure einer Reduction unterworfen.

Die beiden Dibromverbindungen $C_5H_8Br_2O_2$ waren durch directe Einwirkung von Brom auf die betreffenden unter Wasser befindlichen Säuren in der früher beschriebenen Weise **) gewonnen worden. Neben der festen Dibromverbindung erhielt ich aus Methylocrotonsäure, ebenso wie bei meinen früheren Versuchen, eine kleine Menge einer öligen bromhaltigen Säure, obschon *chemisch-reine* Methylocrotonsäure zur Verwendung gekommen war. Die in gleicher Weise mit Angelicasäure ausgeführten Versuche lieferten eine klebrige zähe Masse, aus der sich jedoch ebenfalls, wie bereits von Fittig angegeben, ein mit der festen Dibromverbindung der Methylocrotonsäure identisches Product isoliren liefs.

*) Lehrbuch 2, 275.

**) Diese Annalen 191, 118.

Zu den Reductionsversuchen fanden sowohl die reinen festen Dibromverbindungen (Schmelzpunkt 83°), als auch die klebrige, bei Einwirkung von Brom auf Angelicasäure resultirende Masse Verwendung. In allen Fällen ergab sich als Reductionsproduct, übereinstimmend mit den Angaben von Pagenstecher, nur Methylcrotonsäure vom Schmelzpunkt 64° , gleichgültig, ob die Reduction mittelst Natriumamalgam, oder durch Zink und verdünnte Schwefelsäure bewirkt wurde.

Die Angelicasäure war somit hierbei, ohne dafs bei den Versuchen eine Anwendung von Wärme stattgefunden hatte, in die isomere Methylcrotonsäure umgewandelt worden.

Die beiden Dibromverbindungen der Angelicasäure und der Methylcrotonsäure erleiden bereits eine Zerlegung durch neutrales salpetersaures Silber. Fügt man zu der verdünnten alkoholischen Lösung beider Verbindungen Silberlösung, so macht sich zunächst keine Trübung bemerkbar. Nach wenigen Secunden tritt jedoch eine Abscheidung von Bromsilber, begleitet von der Entwicklung eines schwachen, etwas stechenden Geruches ein. Die Bestimmungen des auf diese Weise ausgeschiedenen Bromsilbers ergaben gegen die Theorie um 2 bis 2,5 pC. Brom zu niedrige Resultate. Das Fehlende dürfte wohl in Gestalt eines bromhaltigen Zersetzungsproductes — vielleicht Monobrombutylen, dessen Bildung Pagenstecher bei der Einwirkung von kochendem Wasser oder von kohlensaurem Natrium auf diese Dibromverbindungen beobachtete — abgespalten oder entwichen sein.

Da Vorversuche gezeigt hatten, dafs die Additionsproducte der Jodwasserstoffsäure mit Methylcrotonsäure und Angelicasäure — Hydrojodmethylcrotonsäure und Hydrojodangelicasäure — in saurer Lösung sich leicht reduciren lassen, so wurden diese Verbindungen zur Gewinnung gröfserer Mengen von Valeriansäure verwendet.

Meine früheren Versuche haben bereits gezeigt, dafs die Methylcrotonsäure durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in eine Jodvaleriansäure — Hydrojodmethylcrotonsäure — vom Schmelzpunkt $86,5^{\circ}$ übergeht. Diese Verbindung läfst sich einfacher als damals beschrieben, fast quantitativ in folgender Weise erhalten. Zerriebene Methylcrotonsäure wird in einer verschließbaren Flasche mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,96) übergossen und in das Gemisch bei 0° noch Jodwasserstoff bis zur Sättigung einge-
leitet. Ueberläfst man die so resultirende klare Lösung sich selbst, so erstarrt schon nach einigen Stunden die ganze Masse zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Abfiltriren, Absaugen, Auswaschen mit wenig Wasser und Trocknen zwischen Fließpapier sich schon als ein nahezu reines Product erwies.

Wurde die Angelicasäure in gleicher Weise behandelt, so erfolgte auch hier etwa nach derselben Zeit eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, deren Menge durch nochmaliges Abkühlen auf 0° sich noch beträchtlich vermehrte, ohne dafs jedoch die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrte. Die Menge der in beiden Fällen ausgeschiedenen Producte war annähernd die gleiche; sie betrug das doppelte der angewendeten Säure.

Machte sich jedoch schon in der Krystallform der beiden Verbindungen ein wesentlicher Unterschied bemerkbar — die Hydrojodmethylcrotonsäure schied sich in feinen glänzenden Blättchen, die Hydrojodangelicasäure in compacteren Krystallen aus — so trat eine noch gröfsere Verschiedenheit in den Schmelzpunkten der beiden Säuren hervor. Die aus Methylcrotonsäure erhaltene Verbindung schmolz vor der Umkrystallisation bei 85° , nach derselben bei $86,5^{\circ}$; das aus Angelicasäure gewonnene Product zeigte vor dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 42 bis 44° , nach der ersten Umkrystalli-

sation 44 bis 45°, nach der zweiten 45°, nach der dritten 46°, nach der vierten 46°. Ein kleiner Theil der Verbindung blieb jedoch stets bis gegen 76° ungeschmolzen.

Beide Hydrojodverbindungen besaßen die Zusammensetzung $C_5H_9JO_2$. Die Analyse derselben lieferte folgende Zahlen :

1. 0,237 g Hydrojodmethylcrotonsäure ergaben 0,2437 AgJ.
2. 0,322 g Hydrojodangelicasäure ergaben 0,3304 AgJ.

Berechnet für $C_5H_9JO_2$		Gefunden	
		1.	2.
J	55,70	55,55	55,45.

Da die beiden Hydrojodverbindungen durch kochendes Wasser eine theilweise Zersetzung erleiden, so geschah die Umkrystallisation theils aus Aether, theils durch Verdunsten einer bei 30° gesättigten wässerigen Lösung im Vacuum. Letztere Methode wurde namentlich bei den prismatischen Krystallen der Hydrojodangelicasäure, welche in kaltem Wasser bei weitem leichter löslich ist als die Hydrojodmethylcrotonsäure, angewendet. Obschon die Hydrojodangelicasäure nach dem Umkrystallisiren in ihrem Aeufseren durchaus den Charakter einer einheitlichen Substanz besaß — sie schloß in wohl ausgebildeten prismatischen Krystallen an — so scheint doch aus dem Verhalten beim Schmelzen hervorzugehen, daß sie ein Gemisch aus mehreren Körpern der Zusammensetzung $C_5H_9JO_2$, vielleicht von viel Hydrojodangelicasäure mit wenig Hydrojodmethylcrotonsäure ist. Aus verdünnter alkoholischer Lösung schied sich die Hydrojodangelicasäure meist als Oel aus, welches oft erst nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrte.

Diese Versuche zeigen, daß bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Methylcrotonsäure und auf Angelicasäure in der oben beschriebenen Weise zwei von einander verschiedene Hydrojodverbindungen entstehen. Es erscheint dieses Resultat um so bemerkenswerther, als bei der Einwirkung

von Bromwasserstoff auf Angelicasäure unter den gleichen Bedingungen nach den Versuchen von Pagenstecher etwa 60 bis 70 pC. der theoretischen Menge an Hydrobrommethylcrotonsäure sich bilden und nur in den Mutterlaugen vielleicht eine Hydrobromangelicasäure enthalten ist. Läßt man Jodwasserstoffsäure (1,96 spec. Gew.) bei Anwendung von Wärme auf Angelicasäure einwirken, so resultiren neben jener leicht schmelzbaren Hydrojodangelicasäure beträchtliche Mengen von Hydrojodmethylcrotonsäure (Schmelzpunkt $86,5^{\circ}$).

Beide Hydrojodverbindungen lieferten bei der Reduction mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure in verdünnt-alkoholischer Lösung Säuren von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_2$, welche weder in dem Geruche, noch in dem Siedepunkte, noch in den specifischen Gewichten, noch in ihren Salzen irgend welche Verschiedenheiten zeigten, so dafs wohl an einer Identität der beiden Säuren nicht zu zweifeln ist.

Die Analyse der beiden auf diese Weise erhaltenen Valeriansäuren lieferte folgende Zahlen :

1. 0,2099 g der aus Hydrojodmethylcrotonsäure erhaltenen, vor der Rectification durch wasserfreies Glaubersalz und schliesslich durch Phosphorsäureanhydrid entwässerten Verbindung ergaben 0,450 CO_2 und 0,1895 H_2O .
2. 0,1790 g der aus Hydrojodangelicasäure in gleicher Weise erhaltenen Verbindung ergaben 0,384 CO_2 und 0,158 H_2O .

	Berechnet für $C_5H_{10}O_2$	Gefunden	
		1.	2.
C	58,82	58,47	58,50
H	9,90	10,03	9,81.

Beide Säuren bilden farblose, dünnflüssige, schwach nach Baldriansäure riechende Flüssigkeiten, welche in Wasser nur wenig löslich sind.

Den Siedepunkt der aus Methylcrotonsäure gewonnenen Valeriansäure habe ich schon früher (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 836) als zwischen 173 und 175°

(uncorrigirt) liegend bestimmt. Ich kann diese Angaben, jetzt wo mir gröfsere Mengen dieser Säure zur Verfügung standen, nur bestätigen. Nach Pagenstecher liegt der Siedepunkt der Hydrotiglinsäure bei 177° (Quecksilber ganz im Dampf).

Den gleichen Siedepunkt 173 bis 175° besafs die aus Hydroangelicasäure erhaltene Verbindung.

Die specifischen Gewichte der beiden Säuren wurden bei 17° zu 0,9405, bezüglich 0,93995 ermittelt; nach Pagenstecher bei 21° 0,941.

Eine gleiche Uebereinstimmung wie in den freien Säuren zeigte sich auch in den verschiedenen Salzen derselben.

Silbersalze, $C_5H_9AgO_2$.

Bringt man die mit Ammoniak neutralisirten Säuren mit Silbernitratlösung zusammen, so entsteht ein weifser voluminöser Niederschlag, der in kaltem Wasser nur schwer löslich ist. Aus kochendem Wasser konnten beide Salze in federförmigen, ziemlich lichtbeständigen Krystallen erhalten werden.

Pagenstecher macht hierüber die gleichen Angaben.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Salze lieferte folgende Zahlen :

1. 0,2178 g ergaben 0,1500 AgCl (Valeriansäure aus Hydrojodmethylcrotonsäure bereitet).
2. 0,252 g ergaben 0,1734 AgCl (Valeriansäure aus Hydrojodangelicasäure bereitet).

Berechnet für		Gefunden	
$C_5H_9AgO_2$		1.	2.
Ag	51,68	51,87	51,78.

Baryumsalze, $(C_5H_9O_2)_2Ba$.

Bereits früher habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Berendes angegeben, dafs das Baryum Salz der durch Reduction der Methylcrotonsäure gewonnenen Valeriansäure nicht in

krystallinischem Zustand übergeführt werden konnte. Die gleiche Angabe macht Saur *) über das Baryumsalz der Methyläthyllessigsäure. Die vergleichenden Versuche, welche ich in dieser Richtung mit den aus Methylerotonsäure und aus Angelicasäure erhaltenen Valeriansäuren anstellte, bestätigten im Allgemeinen meine früheren Angaben. Bei der aus Methylerotonsäure gewonnenen Valeriansäure habe ich indessen beobachtet, dass sich unter der firnifsartigen, durchsichtigen Masse, zu der die Salzlösung über Schwefelsäure allmählig eintrocknet, sich vereinzelt feine nadelförmige Krystalle, die jedoch nicht isolirt werden konnten, gebildet hatten. Bei fünf Darstellungen dieses Salzes aus dem gleichen Materiale wurden diese Nadeln nur zweimal beobachtet, wogegen sonst nur eine durchsichtige, keine Spur von Krystallisation zeigende Masse resultirte.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Salzmassen lieferten folgende Zahlen :

1. 0,2536 g Substanz ergaben 0,1735 BaSO₄ (aus Methylerotonsäure).
2. 0,364 g Substanz ergaben 0,251 BaSO₄ (aus Angelicasäure).

Berechnet für (C ₆ H ₉ O ₂) ₂ Ba		Gefunden	
		1.	2.
Ba	40,41	40,23	40,54.

Calciumsalze, (C₅H₉O₂)₂Ca + 5H₂O.

Von den bis jetzt von mir untersuchten Salzen der aus Methylerotonsäure und aus Angelicasäure erhaltenen Valeriansäuren zeichnen sich die Calciumsalze durch die grösste Krystallisationsfähigkeit aus. Beide Salze wurden durch Neutralisation der freien Säuren mit kohlensaurem Calcium und Verdunsten der so erhaltenen Lösungen über Schwefelsäure in farblosen, in Wasser leicht löslichen, an der Luft schnell ver-

*) Diese Annalen 188, 265.

witternden Nadeln von mehreren Centimetern Länge erhalten.

Pagenstecher macht über dieses Salz die gleichen Angaben.

Die Analyse der lufttrocknen Salze lieferte folgende Zahlen :

1. 0,2608 g Substanz verloren bei 100° 0,070 H₂O und enthielten 0,0436 CaO.
2. 0,4604 g Substanz verloren bei 100° 0,1249 H₂O.
3. 0,3905 g " " " " 0,1034 " und enthielten 0,0659 CaO.

Berechnet für (C ₅ H ₉ O ₂) ₂ Ca + 5H ₂ O		Gefunden		
		1.	2.	3.
H ₂ O	27,11	26,84	27,13	26,48
CaO	16,86	16,72	—	16,87.

Die zu den Versuchen 1 und 2 verwendeten Salze waren aus Valeriansäure, welche durch Reduction von Hydrojodmethylcrotonsäure bereitet war, das zu Versuch 3 benutzte Salz aus Valeriansäure, die aus Hydrojodangelicasäure gewonnen war, dargestellt worden.

Kupfersalze, (C₅H₉O₂)₂Cu.

Versetzt man eine kalte Lösung der Kalksalze der beiden Valeriansäuren mit Kupferchloridlösung, so entsteht sofort ein blaugrüner, krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag eines Salzes von der Zusammensetzung (C₅H₉O₂)₂Cu. Dasselbe ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, denn erwärmt man die kalt gesättigte Lösung, so entsteht eine blaugrüne Trübung, welche beim Erkalten der Flüssigkeit wieder verschwindet.

Die Salze verloren bei 100° kaum merklich an Gewicht. Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen :

1. 0,2456 g Substanz lieferten 0,0728 CuO.
2. 0,210 g " " 0,063 "

	Berechnet für (C ₈ H ₉ O ₂) ₄ Cu	Gefunden	
		1.	2.
CuO	29,91	29,64	30,00.

Zinksalze.

Frisch gefälltes Zinkhydroxyd löst sich in den mit Wasser verdünnten Säuren mit grosser Leichtigkeit auf. Verdunstet man diese Salzlösungen im Vacuum, so scheidet sich ein Salz in äusserst feinen, weissen, seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln aus. Dieselben verwittern mit grosser Schnelligkeit. In kaltem Wasser sind diese Zinksalze leichter löslich als in heissem. Erwärmt man daher die kalt gesättigte wässrige Lösung, so scheiden sich reichliche Mengen eines weissen flockigen Niederschlags aus, die beim Erkalten wieder verschwinden. Die frisch bereiteten wasserhaltigen Salze lösen sich in Wasser leicht wieder auf, nicht dagegen das getrocknete verwitterte Salz, welches von Wasser nur schwer benetzt wird.

Zahlreiche Wasserbestimmungen, welche ich von dem Zinksalze der aus Methylcrotonsäure und aus Angelicasäure gewonnenen Valeriansäuren ausführte, haben nicht zu dem Grade von Uebereinstimmung geführt, dass ich eine sichere Angabe über den Wassergehalt zunächst machen könnte.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Salze lieferten folgende Zahlen :

1. 0,256 g Substanz lieferten 0,0771 ZnO.
2. 0,247 g " " 0,0749 "

	Berechnet für (C ₈ H ₉ O ₂) ₄ Zn	Gefunden	
		1.	2.
ZnO	30,33	30,12	30,32.

Mangansalze.

Die Manganverbindungen der beiden aus Methylcrotonsäure und Angelicasäure gewonnenen Valeriansäuren konnten

nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden. Nach dem Neutralisiren der freien Säuren mit frisch gefälltem kohlen-saurem Mangan und Verdunsten der filtrirten Lösungen im Vacuum verblieb eine gummiartige, durchsichtige, blafsrosa-rothe Masse, welche keine Spur von Krystallform erkennen liefs.

Die beiden aus Hydrojodangelicasäure und aus Methylcrotonsäure durch Reduction erhaltenen Säuren zeigen von den vier bisher bekannten Valeriansäuren die grösste Uebereinstimmung mit der Methyläthylelessigsäure, von der sie sich jedoch in dem Kalksalze, wie die Versuche von Pagenstecher, die ich, wie oben erörtert, nur bestätigen kann, zeigen, unterscheiden. Saur giebt von dem Kalksalze der Methyläthylelessigsäure an, dafs dasselbe über Schwefelsäure zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse eintrockne, welche exsiccator trocken bei 100° keinen Gewichtsverlust mehr erlitten habe.

Auch bei dem Baryumsalze habe ich in einzelnen Fällen (siehe oben) eine kleine Verschiedenheit beobachtet. Ueber die übrigen Salze der Methyläthylelessigsäure lagen bisher keine Angaben vor.

Um mich zu überzeugen, dafs die aus der Methylcrotonsäure und Angelicasäure erhaltenen Valeriansäuren wirklich mit der Methyläthylelessigsäure zu identificiren sind, habe ich letztere Verbindung nach den Angaben von Saur dargestellt und sie mit obigen Säuren verglichen. Der Versuch hat gelehrt, dafs *die aus Methylcrotonsäure und Angelicasäure darstellbaren Valeriansäuren identisch sind mit Methyläthylelessigsäure*. Es war dieses Resultat mit ziemlicher Bestimmtheit zu erwarten, da unter Berücksichtigung der Entstehung jener Valeriansäure aus der ihrer Constitution nach

bekannten Methylcrotonsäure, dieselbe nur als Methyläthyl-essigsäure angesprochen werden konnte :

Methyläthyllessigsäure aus Methyläthylacetessigäther.

Um zur Methyläthyllessigsäure zu gelangen, habe ich nach den Angaben von Saur *) Aethylacetessigäther (Siedepunkt 192 bis 196°) in Aethylmethylacetessigäther (Siedepunkt 196 bis 200°) übergeführt und letzteren alsdann durch Erhitzen mit trockenem Natriumäthylat (1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{.ONa}$ auf 4 Mol. des Aethers) in Essigäther und in Aethylmethyllessigäther gespalten. Nach wiederholter Rectification resultirte letzterer, in Uebereinstimmung mit den Angaben Saur's, als eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 132 bis 134° (uncorrigirt) siedete. Nach Saur liegt der Siedepunkt bei 132 bis 133°.

Letztere Verbindung habe ich hierauf zur Gewinnung der Methyläthyllessigsäure mit alkoholischer Kalilösung verseift, die Flüssigkeit nach annähernder Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure zur Trockne verdampft und aus dem Rückstande dann die freie Säure durch vorsichtiges Zusetzen von Schwefelsäure, Abheben der ausgeschiedenen öligen Flüssigkeit und schliessliches Ausschütteln mit alkoholfreiem Aether erhalten. Behufs weiterer Reinigung wurde die derartig gewonnene rohe Methyläthyllessigsäure nach der Entfernung des Aethers zunächst mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und schliesslich zur Beseitigung der letzten Spuren von Wasser mit Phosphorsäureanhydrid behandelt. Nach öfters wiederholter Rectification ging schliesslich die ganze Menge constant zwischen 173 und 175° (uncorrigirt) über.

*) Diese Annalen 188, 259.

Die Analyse dieser Säure ergab folgende Zahlen :

1. 0,2215 g Substanz lieferten 0,475 CO₂ und 0,201 H₂O.
2. 0,193 g " " 0,415 " " 0,175 "

	Berechnet für C ₅ H ₁₀ O ₂	Gefunden	
		1.	2.
C	58,82	58,49	58,64
H	9,80	10,08	10,07.

Saur erhielt bei der Analyse der Methyläthylelessigsäure etwa nur 1 pC. zu niedrige Werthe im Kohlenstoffgehalt.

Die auf vorstehende Weise erhaltene Methyläthylelessigsäure zeigte weder in dem Geruche : schwach baldrianartig, noch in dem Siedepunkte 173 bis 175°, noch in dem specifischen Gewichte 0,940 bei 16° (nach Saur 0,938 bei 24°), noch in den entsprechenden Salzen (siehe unten) irgend welche bemerkenswerthe Verschiedenheit von den Valeriansäuren, die durch Reduction von Hydrojodangelicasäure und Hydrojodtiglinsäure gewonnen wurden, so dafs wohl an der Identität letzterer Säuren mit der Methyläthylelessigsäure nicht mehr zu zweifeln ist.

Das *Baryumsalz*, (C₅H₉O₂)₂Ba, resultirte als eine vollkommen amorphe, durchsichtige, firnifsartige Masse.

0,251 g Substanz über Schwefelsäure getrocknet ergaben 0,172 BaSO₄.

	Berechnet für (C ₅ H ₉ O ₂) ₂ Ba	Gefunden
Ba	40,41	40,29.

Das *Calciumsalz*, (C₅H₉O₂)₂Ca + 5 H₂O, krystallisirt in langen farblosen, leicht verwitternden Nadeln.

1. 0,247 g Substanz verloren bei 100° 0,066 H₂O.
2. 0,325 g " " " " 0,0878 H₂O und lieferten 0,0542 CaO.

	Berechnet für (C ₅ H ₉ O ₂) ₂ Ca + 5 H ₂ O	Gefunden	
		1.	2.
H ₂ O	27,11	26,72	27,02
CaO	16,86	—	16,69.

In der jüngsten Zeit sind von Conrad und Bischoff*) die gleichen Resultate erzielt worden für das Calciumsalz der Methyläthylelessigsäure, welche von diesen Forschern aus Methyläthylmalonsäure dargestellt wurde.

Das *Kupfersalz*, $(C_5H_9O_2)_2Cu$, ist ein blaugrüner, krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

0,188 g Substanz lieferten 0,056 CuO.

	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Cu$	Gefunden
CuO	29,91	29,79.

Das *Zinksalz*, $(C_5H_9O_2)_2Zn + H_2O$, krystallisirt in feinen, seideglänzenden, sehr rasch verwitternden Nadeln.

0,221 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten 0,0665 ZnO.

	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Zn$	Gefunden
ZnO	30,33	30,09.

Das *Mangansalz* bildet eine amorphe, durchsichtige, gummiartige, blafsrosenrothe Masse.

Die auf S. 266 und 267 stehende Zusammenstellung mag das Verhältnifs der aus Hydrojodmethylcrotonsäure und aus Hydrojodangelicasäure gewonnenen Valeriansäuren zu den vier bisher bekannten Säuren der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_2$ erläutern.

Dafs die Hydrojodangelicasäure bei der Reduction die gleiche Valeriansäure liefert, wie die Hydrojodmethylcrotonsäure, findet wohl eine Erklärung in der leichten Umlagerung, welche die Halogenadditionsproducte der Angelicasäure bei der Behandlung mit Agentien erleiden.

Die Ueberführung der Hydrojodangelicasäure und der Hydrojodmethylcrotonsäure in Valeriansäure ist keine quanti-

*) Diese Annalen 201, 152.

tative. Aus den Destillationsrückständen konnten durch Ausschütteln mit Aether harzartige, in Aetzalkalien lösliche Substanzen extrahirt werden, die jedoch nicht in analysirbare Form gebracht werden konnten.

Uebergießt man Hydrojodangelicasäure und Hydrojodmethylcrotonsäure mit neutraler Silbernitratlösung, so wird unter Entwicklung von Kohlensäure sofort alles Jod als Jodsilber abgeschieden. Gleichzeitig macht sich ein eigenthümlicher Geruch bemerkbar. Das Jod wird von dem Silber quantitativ gebunden. Aus den von Jodsilber befreiten Lösungen konnten durch Ausschütteln mit Aether beträchtliche Mengen von Methylcrotonsäure (Schmelzpunkt 64°) ausgezogen werden. Hydrojodangelicasäure und Hydrojodmethylcrotonsäure zeigten hierbei ein gleiches Verhalten. Es hatte sich somit auch hier, ohne dafs eine Erhöhung der Temperatur stattgefunden hatte, eine Umlagerung der Angelicasäure zu Methylcrotonsäure vollzogen.

Frisch gefälltes Silberoxyd scheint in der Kälte ähnlich einzuwirken, nur ist die Gasentwicklung eine ungleich beträchtlichere, als die bei Anwendung von Silbernitrat der Fall ist. Aus den filtrirten Flüssigkeiten konnten in Folge dessen nur sehr kleine Mengen einer bei 64° schmelzenden Säure ausgeschüttelt werden.

Die Zersetzung, welche die Hydrojodangelicasäure und die Hydrojodmethylcrotonsäure zum Theil durch Silbernitrat, nahezu vollständig durch frisch gefälltes Silberoxyd in der Kälte erleiden, entspricht vielleicht der Spaltung in Pseudobutylen und Kohlensäure, welche nach den Versuchen von Pagenstecher bei der Behandlung der Hydrobrommethylcrotonsäure mit Natriumcarbonat eintritt.

Die Umwandlung von Angelicasäure in Methylcrotonsäure scheint sich mit der Zeit auch schon bei der einfachen Aufbewahrung zu vollziehen. Ein Präparat von Angelicasäure,

	normale Valeriansäure: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Isobutylameisen- säure: $\text{CH}_3\text{>CH-CH}_2\text{-COOH}$	Trimethyl-essig- säure: $\text{CH}_3\text{>C(CH}_3)_2\text{-COOH}$	Methyl-, Aethyl- essigsäure: $\text{CH}_3\text{>C(CH}_3)_2\text{-COOH}$	Valeriansäure aus Methylcrotonsäure und Angelicasäure
Freie Säuren:	Farblose Flüssigkeit von buttersäureähn- lichem Geruch	Farblose Flüssigkeit von starkem Bal- driangeruch	Feste krystallini- sche Masse	Farblose Flüssigkeit von schwachem Baldriangeruch	Farblose Flüssigkeit von schwachem Bal- driangeruch
Siedepunkt:	185° (correct)	175° (uncorr.) *	163,5°	173-175° (uncorr.)	173-175° (uncorr.)
Spec. Gewicht:	0,9415 bei 20°	0,93087 bei 17,4° *	0,944 bei 0°	0,940 bei 16°	0,9405 bei 17° 0,93995 bei 17°
Schmelzpunkt:	—	—	35,3-35,5°	—	— 19° flüssig *
Baryumsalz:	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba}$ kleine Blättchen	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba}^{**}$ Prismen oder Blätt- chen	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba}$ + 5 H ₂ O flache Prismen	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba}$ nicht krystallisirbar sehr schwer krystalli- sirend	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba}$ sehr schwer krystalli- sirend
Calciumsalz:	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ fettglänzende Blättchen	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca}$ + 3 H ₂ O *	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca}$ + 5 H ₂ O seideglänz. Prismen	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ lange Nadeln	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ lange Nadeln
Zinksalz:	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Zn}$ glänzende Blättchen	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Zn}$ + 2 H ₂ O *	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ glänzende Schuppen	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ seideglänz. Nadeln	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ seideglänzende Nadeln
Mangansalz:	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Mn} + \text{H}_2\text{O}$ kleine roseurothe Kry- stalle	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Mn}$ + 2 H ₂ O *	—	nicht krystallisirbar	nicht krystallisirbar

Silbersalz :	—	$C_3H_9AgO_2$ **) compacter Niederschlag oder dritenartige weiße Fäserchen	$C_3H_9AgO_2$ voluminöser Niederschlag oder kurze weiße Nadeln	$C_3H_9AgO_2$ *) körniger Niederschlag oder feine Nadeln	$C_3H_9AgO_2$ voluminöser Niederschlag oder feine Nadeln
Kupfersalz :	$(C_2H_9O_2)_2Cu$ blaugrüner Niederschlag oder prismat. Nadeln	$(C_2H_9O_2)_2Cu$ *) blaugrüner Niederschlag oder würfelförmige Krystalle	$(C_2H_9O_2)_2Cu + H_2O$ grünlich-blauer Niederschlag oder schwarzgl. Prism.	$(C_2H_9O_2)_2Cu$ blaugrüner Niederschlag	$(C_2H_9O_2)_2Cu$ blaugrüner Niederschlag
Aethyläther :	—	$C_2H_9(C_2H_5)O_2$ Siedep. $134-135^{\circ}$ *)	$C_2H_9(C_2H_5)O_2$ Siedepunkt $118,5^{\circ}$	$C_2H_9(C_2H_5)O_2$ Siedep. $132-134^{\circ}$	$C_2H_9(C_2H_5)O_2$ Siedepunkt $133,5^{\circ}$ *)
	*) Lieben und Rossi (diese Annalen 159 , 58).	*) E. Schmidt und Sachtleben (diese Annalen 193 , 87).	*) Butlerow (diese Annalen 173 , 355).	*) Saur (diese Annalen 199 , 264).	*) Pagenstecher (d. Annalen 195 , 115).
		**) Erlenmeyer und Hell (diese Annalen 160 , 270).			

welches sich seit mehr als 25 Jahren in der Sammlung des hiesigen Universitätslaboratoriums befindet und welches in seinem Aeußeren genau die Form der Angelicasäure besitzt, die ich zu vorstehenden Versuchen aus Angelicawurzel bereitete, enthielt keine Angelicasäure mehr, sondern bestand jetzt aus reiner Methylcrotonsäure. In dem Verhalten der Angelicasäure ist eine gewisse Aehnlichkeit mit dem der β -Crotonsäure nicht zu verkennen. Ob die Angelicasäure aber in der That in unmittelbarer Beziehung zu dieser Säure steht und entsprechend der Methyl- α -Crotonsäure :

vielleicht als eine Methyl- β -Crotonsäure :

aufzufassen ist, sollten weitere Versuche zeigen. Ich hatte zu diesem Zwecke eine vergleichende Untersuchung der α - und β -Crotonsäure, sowie der Producte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methylacetessigäther begonnen, habe indessen dieselben zunächst abgebrochen, um nicht mit anderen sich mit demselben Gegenstande beschäftigenden Chemikern zu collidiren.

115) Ueber das Calciumdoppelsalz der Methylcrotonsäure und der Isobutylameisensäure ;

von *Demselben*.

Gelegentlich einer Untersuchung, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Berendes *) über die flüchtigen Säuren

*) Diese Annalen **191**, 105.