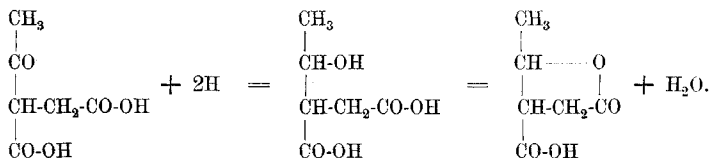


I. Umlagerung der $\beta\gamma$ -Pentensäure (Aethylidenpropionsäure);von *John G. Spenser.*

Die $\beta\gamma$ -Pentensäure, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CO-OH}$, wurde durch Destillation der Methylparaconsäure dargestellt, in der früher¹⁾ beschriebenen Weise von den gleichzeitig gebildeten anderen Zersetzungsproducten (Valerolacton und zweibasischen Säuren) getrennt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Baryumsalzes vollständig gereinigt. Wir haben den früheren Angaben nichts hinzuzufügen. Die Ausbeute ist keine sehr gute, weil, wie auch die Destillation vorgenommen wird, immer sehr erhebliche Quantitäten von Methylitaconsäure und Methylcitraconsäure gebildet werden. Aus 100 g Methylparaconsäure erhielten wir im Durchschnitt 22,5 g reiner $\beta\gamma$ -Pentensäure.

Die zu diesen Versuchen erforderliche Methylparaconsäure wurde nur zum Theil aus Acetaldehyd und bernsteinsäurem Natrium dargestellt. Wie bereits früher²⁾ erwähnt, hat Gantter³⁾ durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetbernsteinsäureester eine als Aethylidenhydratsuccinsäure bezeichnete Verbindung erhalten, deren Anhydrid nahezu die Eigenschaften der Methylparaconsäure besass, im Uebrigen aber, namentlich bei der Destillation, sich ganz anders als dieses verhalten sollte. Theoretisch hätte auf diese Weise glatt Methylparaconsäure entstehen sollen:



Es war von Interesse Gantter's Versuch zu wiederholen, und die so gebildete Säure mit der Methylparaconsäure zu

¹⁾ Diese Annalen **255**, 27.

²⁾ Diese Annalen **255**, 21.

³⁾ Inaug.-Dissert. Würzburg; Bischoff und Rach, diese Annalen **234**, 80.

vergleichen. Wie zu erwarten war, erwies sie sich als vollkommen identisch damit. Zugleich erkannten wir bei diesem Versuche aber auch, dass unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln die Reaction ziemlich glatt verläuft und man mittelst derselben, wenn es sich um die Darstellung grösserer Quantitäten von Methylparaconsäure handelt, bequemer zum Ziele gelangt, als nach der Methode von Fittig und Fränkel.

Die grösste Menge der von uns verarbeiteten Methylparaconsäure wurde deshalb auf diese Weise dargestellt und dabei nach den folgenden Angaben verfahren:

Bei der Darstellung des Acetobernsteinsäureesters⁴⁾ erwies es sich als vortheilhaft den Acetessigester und darauf den Monochloressigester ziemlich rasch unter Umschütteln zu dem in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindlichen Natriumäthylat zufließen zu lassen und darauf die Flüssigkeit zwei Stunden lang im Wasserbade im Sieden zu erhalten. Nach dem Erkalten wird Wasser hinzugesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt der Ester als ein rothbraunes Oel zurück, welches wiederholt mit kleinen Mengen Wasser gewaschen wurde. Es ist nicht rathsam mit Chlorcalcium zu entwässern, weil das Salz sich in dem Ester auflöst und bei nachheriger Destillation Zersetzung bewirkt. Vortheilhafter erwies es sich, den rohen Ester in einem Destillationsgefässe bis auf 200° zu erhitzen, um Aether, Wasser, Alkohol und unveränderten Acetessigester möglichst zu entfernen. Was bei dieser Temperatur nicht überging, wurde im luftverdünnten Raume unter 50 mm Druck fractionirt und so nach dreimaligem Durchdestilliren eine von 180—183° siedende Hauptfraction erhalten, die als reiner Acetobernsteinsäureester anzusehen ist. Er bildet eine farblose, angenehm riechende, fast glycerin-dicke Flüssigkeit. Die Ausbeute betrug 60 pC. der theoretischen.

Es gelang niemals, durch Fractioniren unter gewöhnlichem Drucke ein so farbloses und glattsiedendes Product zu gewinnen.

⁴⁾ Vergl. Conrad, diese Annalen **188**, 218.

Je 25 g reinen Acetobernsteinsäureesters wurden mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, und dann vierprocentiges Natriumamalgam eingetragen unter häufigem Schütteln des Gefässes. Anfangs zerfloss das Natriumamalgam in kurzer Zeit ohne wesentliche Gasentwicklung; wenn die Reaction infolge der steigenden Concentration der Lösung nachliess, wurde wieder bis zur beginnenden Trübung mit Wasser verdünnt, was die Einwirkung gleich wieder in Gang brachte. Von Zeit zu Zeit wurde das Quecksilber mit einer Pipette ausgehoben und mit Wasser gewaschen; das Wasser kam dann wieder zur Reductionsflüssigkeit. Diese ihrerseits wurde zeitweise mit verdünnter Schwefelsäure partiell neutralisirt und so fortgefahren, bis das Dreifache der berechneten Menge von Natriumamalgam zugegeben war.

Es ist bei dieser Reduction zu beobachten, dass sich die Lösung nicht zu sehr erwärmt (weshalb man am Anfange abkühlt), sowie dass sie nicht zu stark alkalisch wird, weil sonst durch Spaltung des Acetobernsteinsäureesters viel Bernsteinsäure entsteht.

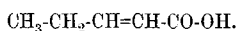
Nach beendeter Einwirkung des Natriumamalgams wurde die vom Quecksilber getrennte Lösung mit Schwefelsäure genau neutralisirt, filtrirt, auf ein kleines Volumen eingeeengt, nach dem Erkalten von dem auskrystallisirten Glaubersalze abgegossen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Der Aetherrückstand, ein gelbes Oel, erstarrte im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure bald und bildete nach dem Entfernen der letzten öligen Antheile durch Absaugen und durch Abpressen mit Filtrirpapier einen weissen Kuchen, der in zerkleinertem Zustande nach mehrtägigem Stehen im Vacuum ein weisses, ganz trocknes Pulver gab. Zur vollständigen Reinigung wurde die Säure wie früher⁵⁾ beschrieben, aus siedendem Benzol umkrystallisirt.

⁵⁾ Diese Annalen **255**, 19.

Die Ausbeute an reiner Säure betrug 20 pC. der theoretisch berechneten.

Zur Gewinnung der Pentensäure wurde sie in Portionen von je 15 g destillirt.

$\alpha\beta$ -Pentensäure,



Die $\beta\gamma$ -Pentensäure wurde aus ihrem Baryumsalze nicht isolirt, sondern um Verluste zu vermeiden, dieses durch genaues Ausfällen mit schwefelsaurem Natrium direct in das Natriumsalz verwandelt, die Lösung eingedampft und je 10 g des Salzes mit 33 g Natriumhydroxyd in 295 g Wasser gelöst, 15 Stunden im Kupferkolben am Rückflusskühler gekocht.

Die weitere Bearbeitung geschah, wie Seite 51 angegeben. Die mit Wasserdämpfen abdestillirten flüchtigen Säuren wurden mit Baryumcarbonat neutralisirt, die Lösung filtrirt, zur Trockne verdampft, und das bei 100° getrocknete Baryumsalz am Rückflusskühler mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht und jeweilen heiss filtrirt. Ein grosser Theil ging in Lösung. Das ungelöst gebliebene Salz war vollkommen weiss und erwies sich als unverändertes $\beta\gamma$ -pentensaures Baryum; es wurde wieder durch Wechselersetzung mit Natriumsulfat in das Natriumsalz verwandelt und das letztere von Neuem mit Natronlauge gekocht.

Das von dem Alkohol gelöste Baryumsalz blieb nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als leicht gelb gefärbte amorphe firnissartige Masse zurück. Es wurde mit Natriumsulfat in das Natriumsalz verwandelt und dieses zur Entfernung der letzten Mengen von $\beta\gamma$ -Säure in der Seite 51 und 52 beschriebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt, bis die wiedergewonnene Säure bei erneueter Behandlung mit Schwefelsäure kein Lacton mehr gab. Das wurde in der Regel nach 2—3maliger Ausführung der Operation erreicht. Die durch Abdestilliren mit Wasserdämpfen wiedergewonnene neue Säure wurde dann in ihr Natrium- oder Calciumsalz verwandelt und durch Zersetzen des Natrium-

salzes mit Schwefelsäure, oder des Calciumsalzes mit Chlorwasserstoffsäure in einem engen Rohre als fast farblose Oelschicht erhalten. Sie wurde abgehoben, die letzten Antheile durch Ausschütteln mit wenig Aether der Salzlösung entzogen und die vereinigte Menge in ätherischer Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat oder mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein farbloses Oel, das in einer Kältemischung sofort erstarrt und dann in Eiswasser beliebig lange in festem Zustande erhalten werden kann, denn es schmilzt erst bei $7,5 - 8,5^{\circ}$, in ganz reinem und trockenem Zustande sogar noch ein wenig höher (siehe die folgende Abhandlung).

Bei kaltem Wetter, im Winter, ist es ausserordentlich leicht, die Säure absolut rein und richtig schmelzend zu erhalten. Die aus dem Aetherauszuge gewonnene Säure wird auf einem Uhrglase im Exsiccator in einen Raum niedriger Temperatur gestellt: sie erstarrt dann in flachen, rhomboëdrischen Tafeln oder Blättern, die, auf Filtrirpapier gebracht, ihre letzten flüssigen Antheile verlieren und in vollkommener Reinheit als flache glänzende Krystalle zurückbleiben.

Diese Säure ist, wie ein genauer Vergleich zeigte, identisch mit der von Mackenzie (siehe die folgende Abhandlung) zuerst rein dargestellten α, β -Pentensäure. Sie bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine leicht bewegliche, farblose, angenehm und leicht nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Ihre Flüchtigkeit ist so gross, dass sie schon bei 45° mit den Aetherdämpfen sich etwas verflüchtigt. Im Sommer sind daher ziemliche Verluste beim Arbeiten mit dieser Substanz unvermeidlich.

Die Analyse der reinen Säure gab folgende Zahlen:

- I. 0,2716 g gaben 0,1915 H_2O und 0,595 CO_2 .
 II. 0,2965 g „ 0,2125 H_2O „ 0,6508 CO_2 .

	Berechnet für $C_5H_8O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	60,00	59,75	59,86
H	8,00	7,84	7,96

Zur Charakterisirung der Säure wurden einige Salze dargestellt.

Baryumsalz. Das Salz ist sehr charakteristisch für die Säure.

Es wurde dargestellt durch Neutralisiren der wässrigen Lösung mit in Wasser suspendirtem Baryumcarbonat in der Kälte. Die neutrale Lösung wurde aufgeköcht, filtrirt und das Filtrat bis zur Haut eingedampft. Nun wurde abgekühlt, die Haut über der Lösung entfernt und die Lösung im Eisschranke einer recht langsamen Krystallisation überlassen, weil beim Verdunsten der Lösung in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur das Salz immer nur als klebrige Masse erhalten wurde.

Nach einiger Zeit schieden sich zu Rosetten gruppirte Nadeln aus, welche, bei niedriger Temperatur abgepresst, zur Analyse verwendet wurden.

Das Salz enthält viel Krystallwasser, verwittert aber sehr leicht und wird schon beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure vollständig wasserfrei.

I. Das abgepresste Salz, über Nacht auf Filtrirpapier in den Eisschrank gelegt, wurde am anderen Morgen in einem offenen Platintiegel abgewogen und im Exsiccator bis zur Gewichtconstanz gelassen.

0,2102 g verloren 0,0170 H_2O = 8,10 pC.

II. Das abgepresste Salz wurde nach viertelstündigem Liegen auf Filtrirpapier im Eisschranke gewogen und dann im offenen Tiegel im gewöhnlichen Exsiccator bis zum constanten Gewichte getrocknet.

0,6470 g verloren 0,1028 H_2O = 15,88 pC.

III. Das abgepresste Salz wurde 25 Min. bei 14° an der Luft stehen gelassen und dann wie oben behandelt.

0,2493 g verloren 0,0203 H_2O = 8,14 pC.

Berechnet für		Gefunden	
$(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$		I.	III.
H_2O	9,70	8,10	8,14
Berechnet für		Gefunden	
$(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		II.	
H_2O	15,83	15,88	

0,1932 g des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,1335 SO_4Ba .

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ba}$	
Ba	40,89	40,63

Das bei niederer Temperatur krystallisirte Salz enthält demnach $3\frac{1}{2}$ oder vielleicht vier Moleküle Krystallwasser, von denen es zwei Moleküle ausserordentlich leicht verliert.

Wenn das Salz bei niederer Temperatur auskrystallisirt ist, bleibt es in der Mutterlauge auch bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch und wird nicht klebrig.

Calciumsalz. Die durch Neutralisation der wässrigen Säurelösung mit Calciumcarbonat in der Kälte dargestellte Lösung wurde aufgeköcht, filtrirt und bis zur Haut eingedampft. Bei niedriger Temperatur schoss das Salz in mässig langen flachen perlmutterglänzenden Prismen an, die rasch verwittern und alles Krystallwasser im Exsiccator abgeben.

0,4155 g Salz gaben 0,0985 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$	
H_2O	23,22	23,71

0,2263 g bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1298 SO_4Ca .

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca}$	
Ca	16,81	16,87

Das Calciumsalz krystallisirt viel leichter als das Baryumsalz, denn man kann es selbst bei $+16^\circ$ in schönen Prismen erhalten, während das Baryumsalz bei dieser Temperatur stets klebrig wird. Es ist wie das Baryumsalz in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich.

$\alpha\beta$ -Dibromvaleriansäure, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr-CHBr-COOH}$.

Zur Bereitung des Dibromids wurde die Säure in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und dann, unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit, bei 0° im zerstreuten Tageslichte mit der berechneten Menge Brom in einer zehnprocentigen Schwefelkohlenstofflösung tropfenweise versetzt. Die Entfärbung erfolgte nur langsam.

Nachdem ein kleiner Ueberschuss von Brom zugesetzt war, wurde das Ganze 24 Stunden der Ruhe überlassen; dann wurde mit Hülfe eines trocknen Luftstromes der grösste Theil des Schwefelkohlenstoffs verdunstet und aus der zurückbleibenden Lösung auf einem grossen Uhrglase im Vacuumexsiccator unter häufigem Umrühren der Rest des Lösungsmittels entfernt. Im Eisschranke krystallisirte dann das Dibromid allmählich aus, und nach dem vollständigen Entfernen des Schwefelkohlenstoffs blieb es als ganz feste Masse zurück. Es wurde in möglichst wenig Ligroin gelöst und die Lösung in einem verkorkten Probir-
röhrchen einige Stunden in Eiswasser gestellt. Nach kurzer Zeit schied sich dann das Dibromid in zu Rosetten vereinigten Prismen an den Wandungen des Röhrchens aus. Die Mutterlauge wurde rasch abgegossen, die Krystalle zwei- bis dreimal mit kaltem (0°) Ligroin nachgewaschen und noch ein zweites Mal aus Ligroin umkrystallisirt. Ein Vergleich mit dem Dibromid, welches Mackenzie aus der $\alpha\beta$ -Pentensäure dargestellt hatte (siehe die folgende Abhandlung), erwies die vollständige Identität beider Körper. Beide schmolzen neben einander glatt bei 56° , ohne sich zu färben.

0,2040 g des im Vacuum getrockneten Dibromids gaben 0,2957 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_8Br_2O_2$	
Br	61,54	61,68

β -Bromvaleriansäure, $CH_3-CH_2-CHBr-CH_2-COOH$.

Zu der in einem kleinen Cylinder befindlichen reinen Säure wurden anderthalb Raumtheile bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zugesetzt. Beim Umschütteln entstand eine klare Lösung, welche 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen gelassen wurde; alsdann hatte sich das Monobromid als hellbraun gefärbte Flüssigkeit über der Bromwasserstofflösung abgeschieden. Nun wurde von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt, bis sich nach einigen Tagen die Flüssigkeit sofort nach dem Schütteln glatt in zwei scharf ge-

trennte Schichten trennte. Beim Abkühlen des Gefässes mit einer Kältemischung erstarrte die obere Schicht beinahe augenblicklich und blieb dann auch bei gewöhnlicher Temperatur fest. Nach einiger Zeit wurde durch einen Platinconus filtrirt, wiederholt mit kleinen Mengen Eiswasser ausgewaschen und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd getrocknet. Die so erhaltene trockne harte weisse körnige Masse wurde gepulvert und dann aus heissem Petroläther umkrystallisirt. So wurden grosse glänzende vollkommen wasserhelle monokline Krystalle erhalten.

0,233 g im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0,2410 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_9BrO_2$	
Br	44,20	44,20

Die β -Bromvaleriansäure schmilzt bei 59—60°, und dieser Schmelzpunkt ändert sich auch bei wiederholtem Umschmelzen nicht im geringsten.

Sie löst sich leicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol und Petroleumäther, fast unlöslich ist sie in Wasser von 0°.

β -Oxyvaleriansäure, $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-COOH$.

Das aus der $\beta\gamma$ -Pentensäure beim Kochen mit Natronlauge erhaltene Säuregemenge war nicht mehr vollständig mit Wasserdämpfen flüchtig. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation reagirte stark sauer und lieferte beim Ausschütteln mit Aether eine Säure, welche als gelbe syrupdicke Flüssigkeit zurückblieb. Durch Auflösen in Aether und Wiederausfällen mit Ligroin wurde sie farblos erhalten, aber sie blieb syrupförmig und erstarrte weder bei längerem Stehen im Exsiccator noch bei mehrstündigem Abkühlen auf -18° . Auch die aus dem ganz reinen Baryumsalz wieder abgeschiedene und im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknete, absolut farblose

Säure konnte nicht zum Erstarren gebracht werden⁶⁾. Die Analyse zeigte, dass sie reine *Oxyvaleriansäure* war.

0,2745 g aus dem reinen Baryumsalz dargestellter und im Platinschiffchen im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneter Säure gaben 0,2073 H₂O und 0,5105 CO₂.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₅ H ₁₀ O ₃	
C	55,85	55,72
H	8,47	8,39

Die β -Oxyvaleriansäure ist leicht löslich in kaltem Wasser, in Aether, Benzol und in Chloroform; in Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther dagegen ist sie unlöslich.

Oxyvaleriansaures Calcium, (C₅H₉O₃)₂Ca + H₂O. Die durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Calcium erhaltene Lösung wurde bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft und dann abgekühlt; zunächst löste sich die Haut wieder auf, dann aber schieden sich nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur am Boden des Gefäßes weisse undurchsichtige Warzen von porzellanartigem Aussehen ab, die gepulvert und an der Luft getrocknet zur Analyse verwendet wurden.

I. 0,430 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 175° 0,0263 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₅ H ₉ O ₃) ₂ Ca + H ₂ O	
H ₂ O	6,16	6,12

II. 0,1889 g des wasserfreien Salzes gaben 0,0915 SO₃Ca.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₅ H ₉ O ₃) ₂ Ca	
Ca	14,59	14,30

Das Salz hält sein Krystallwasser sehr hartnäckig zurück und giebt es erst bei längerem Erhitzen auf 175° ab. Bei

⁶⁾ Trotzdem dass alle Bemühungen, die Säure krystallisirt zu erhalten, misslangen, möchte ich nicht behaupten, dass sie nicht krystallisire. Im Laufe dieser Untersuchung haben wir wiederholt anfänglich Schwierigkeiten gehabt, Oxy Säuren fest zu bekommen, die nachher prächtig krystallisirten und die auch in nicht ganz reinem Zustande sofort fest wurden, wenn man eine Spur der festen Säure hinzufügte.

180° fängt es schon an zu schmelzen und sich gelb zu färben, wobei es bedeutend an Gewicht verliert und bei 200° giebt es eine gelbe durchsichtige, mit Bläschen durchsetzte Schmelze.

Das Salz ist in Wasser ziemlich löslich, in Alkohol unlöslich. Dennoch zeigt die wässrige Lösung, mit dem dreifachen Volum absoluten Alkohols versetzt, zuerst noch keine Spur von Abscheidung; erst nach einigen Stunden wird die Lösung trübe und bei längerem Stehen fällt das Salz allmählich als weisse sandige, nur undeutlich krystallinische Masse aus.

Oxyvaleriansaures Baryum, $(C_5H_9O_3)_2Ba + H_2O$, wurde in ganz gleicher Weise wie das Calciumsalz dargestellt. Die bis zur Bildung der Krystallhaut eingedampfte Lösung wurde beim Abkühlen, ohne dass die Haut sich wieder auflöste, nach etwa einer Stunde trübe und schied dabei kleine feine Nadelchen ab, die sich allmählich am Boden als sandiger krystallinischer Niederschlag sammelten. Durch mehrtägiges Stehen im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur nahm die Abscheidung sowohl an Menge als an Grösse der einzelnen Körner zu, die zerdrückt, unter dem Mikroskop als farblose, sehr stark doppeltbrechende Krystallaggregate erschienen, welche aus Tafeln von rhombischem oder rechtwinkligem Umriss aufgebaut waren. Die Täfelchen zeigen schiefe Auslöschung und scheinen demnach monosymmetrisch zu sein.

0,1983 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 105° 0,0093 Wasser und gaben 0,1193 SO_4Ba .

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_5H_9O_3)_2Ba + H_2O$	
Ba	35,22	35,36
H ₂ O	4,63	4,67

Bei 105° schmilzt das Salz ohne Zersetzung zu einer farblosen durchsichtigen Masse und schon auf dem Wasserbade giebt es mit wenig Wasser übergossen einen dicken farblosen Syrup. In Alkohol ist es unlöslich.

Oxyvaleriansaures Silber, $C_5H_9O_3Ag$, wurde durch Wechselzersetzung des Calciumsalzes mit Silbernitrat als schwach violett

gefärbter Krystallbrei erhalten, welcher abfiltrirt, ausgewaschen, abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Das Salz bildet kleine Schüppchen oder ein krystallinisches Pulver, je nachdem ob es langsam oder rasch ausfällt. Es ist ziemlich lichtbeständig.

0,1037 g des bei 50—55° getrockneten Salzes gaben 0,0497 Ag, 0,1018 CO₂ und 0,0390 H₂O.

	Berechnet für C ₅ H ₉ O ₃ Ag	Gefunden
C	26,67	26,86
H	4,00	4,27
Ag	48,00	47,93

Das Salz ist in heissem Wasser sehr, in kaltem ziemlich leicht löslich; in Alkohol ist es unlöslich.

Verhalten der β -Oxyvaleriansäure beim Kochen mit Natronlauge. 6,24 g β -oxyvaleriansaures Calcium, die 5 g freier Säure entsprechen, wurden durch Wechselsersetzung mit Natriumcarbonat in β -oxyvaleriansaures Natrium umgewandelt, das letztere mit 17 g Natriumhydroxyd in 154 g Wasser gelöst und 30 Stunden im Kupferkolben am Rückflusskühler gekocht.

Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Der Aetherrückstand wurde rasch mit wenig Wasser und ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht, um allenfalls vorhandene γ -Oxysäure in das Lacton zu verwandeln, dann die Lösung mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Es ging nichts in den Aether, sodass also das Vorhandensein von γ -Oxysäure im Reactionsproduct als ausgeschlossen betrachtet werden muss.

Nun wurde die alkalische Lösung nach dem Vertreiben des Aethers stark angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterzogen, bis das Uebergehende neutral reagirte. Im Kolben blieb die unveränderte β -Oxyvaleriansäure zurück, die mit Aether ausgeschüttelt und in das Calciumsalz verwandelt, 3,4 g d. i. etwas mehr als die Hälfte der angewandten Menge ergab.

Die sauren wässrigen Destillate wurden mit Baryumcarbonat neutralisirt, da sich aber die Baryumsalze in so kleinen Mengen mit Alkohol nicht gut trennen liessen, so wurden sie mit Hülfe von Natriumsulfat in die Natriumsalze übergeführt und nun durch Erhitzen mit Schwefelsäure die Umwandlung der $\beta\gamma$ -Säure in Lacton bewirkt. Das Lacton wurde aus der alkalischen Lösung ausgeschüttelt und dadurch charakterisirt, dass es durch halbstündiges Kochen mit Barytwasser in das Baryumsalz der γ -Oxyvaleriansäure verwandelt wurde. Nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryumhydroxyds mit Kohlensäure in der Wärme gab das eingedampfte Filtrat 1,973 g eines amorphen, in Alkohol und in Wasser leicht löslichen und beim Verdunsten als gummiartige Masse zurückbleibenden Baryumsalzes, das sich durch sein ganzes Verhalten als das der γ -Oxyvaleriansäure auswies. Um jeden Zweifel auszuschliessen, wurde daraus durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure in der Wärme und Versetzen des abgekühlten, in einem engen Röhrchen befindlichen Filtrates mit Kaliumcarbonat das Valerolacton als ein auf der Lösung schwimmendes neutrales Oel zurückgewonnen.

Die vom Lacton befreite alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destillirt. Aus dem sauren Destillat wurden durch Neutralisation mit Calciumcarbonat 0,94 g trocknes $\alpha\beta$ -pentensaures Calcium erhalten, aus welchem die Säure freigemacht wurde. Die so gewonnene Säure war ganz rein; sie erstarrte nach der Entfernung von Wasser und Aether, beim Abkühlen vollständig und schmolz bei 7,5—8,5°.

Durch Kochen mit Natronlauge wird also die β -Oxyvaleriansäure unter Wasserabspaltung in die ungesättigte Säure zurückverwandelt und zwar entstehen dabei die $\beta\gamma$ - und die $\alpha\beta$ -Pentensäure nebeneinander. Nach den angeführten Zahlen waren von der angewandten Oxyssäure

56 pC. unverändert geblieben,

18 pC. in $\alpha\beta$ -Pentensäure,

25 pC. in $\beta\gamma$ -Pentensäure

umgewandelt worden.

Trockne Destillation der β -Oxyvaleriansäure. Eine Portion der reinen, fast farblosen Säure wurde aus einer kleinen Destillirkugel langsam überdestillirt, sodass ein im Halse unmittelbar unter der Ansatzröhre befindliches Thermometer nicht über 202° stieg. Nur die letzten Tropfen des Destillats waren gelb gefärbt und im Kölbchen blieb ein geringer theeriger Rückstand zurück. Das Destillat, das denselben brenzlichen Geruch besass, wie dasjenige aus Methylparaconsäure, wurde mit dem fünffachen Volum Wasser und mit so viel Natriumcarbonat versetzt, dass es nach kräftigem Schütteln noch deutlich alkalisch reagierte, und mit Aether ausgezogen; es ging aber nichts in den Aether. Demnach enthielt das Destillat kein Lacton und eine Umlagerung der β -Oxyvaleriansäure in γ -Oxysäure beziehungsweise γ -Lacton hatte also nicht stattgefunden.

Die vom Aether befreite Salzlösung wurde nun angesäuert und mit Wasserdämpfen destillirt, um die ungesättigte Säure von der Oxysäure zu trennen. Das Destillat wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und dadurch in die Baryumsalze der ungesättigten Säuren verwandelt; da aber diese mit Alkohol nicht glatt getrennt werden konnten, wurde wieder der oben beim Kochen der Oxysäure mit Natronlauge beschriebene Weg eingeschlagen und die $\beta\gamma$ -Säure als Lacton von der $\alpha\beta$ -Säure getrennt; die letztere wurde rein dargestellt und durch ihren Schmelzpunkt charakterisirt. Aus dem Rückstande von der Wasserdampfdestillation konnte noch eine kleine Menge unveränderter β -Oxysäure ausgezogen werden.

Das Hauptproduct der Destillation der β -Oxyvaleriansäure war die $\alpha\beta$ -Pentensäure, aber daneben war auch die $\beta\gamma$ -Säure, wenngleich in geringerer Menge gebildet und ein kleiner Theil der β -Oxysäure war unverändert übergegangen.
