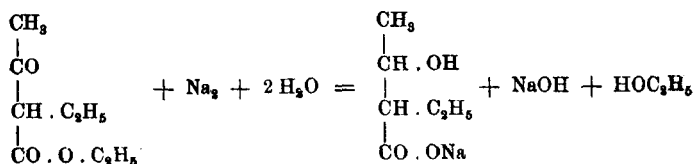


## XLIV. Ueber α-Aethyl-β-Oxybuttersäure und Aethylcrotonsäure;

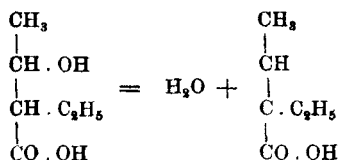
von *Ernst Waldschmidt*.

(Aus der Dissertation des Verfassers, Würzburg 1875.)

Von den in der vorstehenden Arbeit Rohrbeck's dargelegten Gesichtspunkten aus übertrug mir Herr Professor Wislicenus das Studium der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Aethylacetessigester. Es war dabei die Bildung von α-Aethyl-β-Oxybuttersäure nach der Gleichung :



zu erwarten, so wie die Ueberführbarkeit dieser Säure in die von Frankland und Duppa durch Einwirkung von Phosphortrichlorür auf Diäthoxalsäureester erhaltene Aethylcrotonsäure bei einfachem Erhitzen :

*α-Aethyl-β-Oxybuttersäure.*

Als Ausgangsmaterial stellte ich mir zunächst in der von Wislicenus beschriebenen Weise reinen Aethylacetessigester dar, versetzte Portionen von 30 bis 40 Grm. mit dem gleichen Volum Alkohol und soviel Wasser, daß eine geringe bleibende Trübung entstand und behandelte das stets kühl gehaltene Gemisch so lange mit vierprocentigem Natrium-

amalgam, bis die Durchführung der Wasserstoffaddition sich durch lebhaftes Wasserstoffgasentwickelung anzeigte. Die stark alkalische Flüssigkeit wurde vom Quecksilber abgegossen, mit Kohlensäuregas gesättigt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 96 procentigem Alkohol vollkommen ausgezogen. Die alkoholischen Filtrate hinterliessen auf dem Wasserbade ein gelblich gefärbtes, organisch-saures Natriumsalz, welches durch nochmaliges Lösen in absolutem Alkohol und langsames Verdunsten über Schwefelsäure in krystallinischem Zustande erhalten wurde. Dasselbe ist

*$\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -oxybuttersaures Natrium.* — Es bildet nach dem Trocknen im Vacuum eine vollkommen weisse, faserig-krystallinische Masse, welche an feuchter Luft bald zerfließt, beim Abrauchen mit Schwefelsäure oder bei vollständigem Verbrennen Aschenmengen hinterläßt, welche sehr befriedigend zu dem für die Formel  $C_6H_{11}NaO_3$  berechneten Metallgehalte stimmen :

- I. 0,1428 Grm. gaben 0,0658  $Na_2SO_4$  oder 14,98 pC. Na
- II. 0,1798 Grm. gaben 0,0829  $Na_2SO_4$  oder 14,94 pC. Na
- III. 0,1618 Grm. hinterließen 0,0552  $Na_2CO_3$  oder 14,81 pC. Na,

während die obige Formel 14,93 pC. verlangt.

Beim Erhitzen schmilzt das Salz zunächst und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur unter lebhafter Wasserdampfentwickelung.

*$\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -oxybuttersaures Silber* wird aus der Lösung des Natriumsalzes durch Silbernitrat als weißer flockiger Niederschlag gefällt. Von kaltem Wasser wird derselbe fast nicht, etwas leichter in der Siedehitze aufgenommen. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit krystallisirt das Salz in schönen Drusen glänzender farbloser Blättchen, welche sich am Lichte nur langsam färben. Die Analyse führte zu der erwarteten Formel  $C_6H_{11}AgO_3$  :

242 *Waldschmidt, über  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Oxybuttersäure*

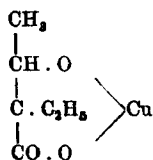
I. 0,3041 Grm. Substanz lieferten 0,3370  $\text{CO}_2$ , 0,1317  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,1869 Silber.

II. 0,1997 Grm. gaben 0,2209  $\text{CO}_2$ , 0,0877  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,0903 Ag.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II.
$\text{C}_6$	30,12	30,22	30,17
$\text{H}_{11}$	4,60	4,81	4,88
Ag	45,19	45,02	45,22
$\text{O}_8$	20,09	—	—
	100,00.		

*$\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -oxybuttersaures Kupfer.* — Vermischt man die concentrirte Natriumsalzlösung mit Kupfersulfat, so färbt sich die Flüssigkeit, jedenfalls in Folge der Umsetzung zu neutralem  $\alpha$ -äthyl- $\beta$ -oxybuttersaurem Kupfer, intensiv grün. Bei längerem Stehen, sehr schnell beim Sieden, tritt starke Trübung ein und es fällt ein blaues Pulver, dessen Färbung um so schöner und dunkler ist, je langsamer dasselbe sich abscheidet. Schließlich findet sich, wenn die Flüssigkeit genügend verdünnt war, gar kein Kupfer mehr in Lösung, dafür aber zeigt letztere stark saure Reaction.

Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten blauen Kupfersalzes lieferte demgemäfs auch Zahlen, welche zur Formel eines basischen Kupfersalzes  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CuO}_3$ ,



führten. Es ist mir dabei, wie auch bei der Verbrennung anderer Kupfersalze, aufgefallen, dafs im Schiffchen, trotz längeren Glühens im Sauerstoffstrome, immer zu wenig Kupferoxyd hinterblieb, und dafs die Innenwand des Verbrennungsrohres in der Umgebung des Schiffchens mit einem schwarzen, bei starker Hitze aber in das erweichende Glas grün einschmel-

zenden homogenen Anfluge überzogen war. Das Kupfersalz scheint danach entweder selbst, oder in Form eines Umwandlungsproductes etwas flüchtig zu sein. Ich war in Folge dessen genöthigt, besondere Metallbestimmungen durch Fällen der Chlorwasserstofflösung mit Schwefelwasserstoff und Wägung des Niederschlages als  $\text{Cu}_2\text{S}$  oder  $\text{CuO}$  vorzunehmen. Es gaben :

I.	0,2371 Grm. Substanz	0,8248 $\text{CO}_2$ ,	0,1117 $\text{H}_2\text{O}$ und 0,0983 $\text{CuO}$ .
II.	0,2117 „ „	0,2917 $\text{CO}_2$ ,	0,0993 $\text{H}_2\text{O}$ und 0,0839 $\text{CuO}$ .
III.	0,3042 „ „	0,1236 $\text{Cu}_2\text{S}$ .	
IV.	0,1404 „ „	0,0571 $\text{CuO}$ .	

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
$\text{C}_8$	37,23	37,36	37,68	—	—
$\text{H}_{10}$	5,17	5,23	5,21	—	—
$\text{Cu}$	32,78	31,42	31,65	32,44	32,47
$\text{O}_8$	24,81	—	—	—	—

In Folge des leichten Ueberganges des neutralen Kupfersalzes in das basische läßt sich ersteres auch durch Sättigen der Lösung freier  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Oxybuttersäure mit kohlensaurem Kupfer nicht erhalten.

$\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Oxybuttersäure wurde durch Zersetzung einer sehr concentrirten Lösung des Natriumsalzes durch mäßig verdünnte Schwefelsäure als auf der Glaubersalzlösung schwimmendes Oel abgeschieden und durch Schütteln mit Aether von jener getrennt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb sie als schwach gelblicher Syrup, der sich mit reinem Wasser mischen läßt, von gesättigter Glaubersalzlösung aber wenig aufgenommen wird. Der Geschmack ist ein intensiv und unangenehm saurer (die Abwesenheit von Schwefelsäure wurde durch besondere Prüfung dargethan).

Bei längerem Verweilen im trockenen Vacuum wird sie allmähig sehr zähflüssig und löst sich dann in Wasser nicht mehr vollkommen klar auf. Auch hier findet nämlich, wie

bei der Milchsäure und  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxybuttersäure, eine Esteranhydridbildung statt, welche sich durch Nachsäuerung kund giebt und die nach dem von Wislicenus\*) angegebenen Verfahren ihrem Betrage nach ermittelt wurde.

0,9119 Grm. der etwa eine Woche lang im Vacuum über Schwefelsäure gehaltenen Säure gebrauchten zur directen Neutralisation 6,3 CC. Normalnatron. Es wurden darauf noch 3,7 CC. des letzteren zugegeben, und nach längerem Kochen der nicht zur Verseifung verwendete Ueberschuß des Aetznatrons durch Zurücktitriren mit Normalsalzsäure (3,5 CC.) bestimmt. Die Nachsäuerung entsprach demnach 0,2 CC. Normalnatron, und zur Neutralisation der nicht veresterten  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Oxybuttersäure waren

$$6,3 - 0,2 = 6,1 \text{ CC. Normalnatron}$$

erforderlich. Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Säuregemisches folgendermaßen :

6,1 . 0,132 =	0,8052 Grm. Säure ( $C_6H_{12}O_8$ )	=	88,2 pC.
0,2 . 0,246 =	0,0492 Grm. Anhydrid ( $C_{12}H_{22}O_5$ )	=	5,4 „
	0,0575 Grm. $H_2O$		6,4 „
	0,9119 Grm.		100,0

Ein zweiter Versuch wurde mit einem beträchtlich zäheren Präparate, welches drei Wochen lang im Vacuum gestanden, ausgeführt.

0,7663 Grm. verlangten zur Neutralisation	3,7 CC. Normalnatron,
zugesetzt wurden noch	6,3 „ „
zum Zurücktitriren waren erforderlich	4,2 „ Normalsalzsäure,
die Nachsäuerung beträgt	2,1 „

Eine dieser, zur Verseifung des Esteranhydrids gleiche Natronmenge war zur Neutralisation desselben aufgebraucht, so daß die unveränderte  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Oxybuttersäure

$$3,7 - 2,1 = 1,6 \text{ CC. Normalnatron}$$

erforderte hatte. Daraus berechnen sich folgende Zahlen :

1,6 . 0,132 =	0,2112 Grm. oder 27,5 pC. Säure,
2,1 . 0,246 =	0,5166 Grm. oder 67,4 pC. Esteranhydrid
	und 4,1 pC. Wasser.

\*) Diese Annalen 184, 182.

*Äthylcrotonsäure.*

Erhitzt man die freie  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -Oxybuttersäure in einem kleinen Retörtchen mit eingesenktem Thermometer, so steigt letzteres schnell auf 230°. Von hier bis 245° ging fast Alles in Form eines gelblichen Oeles über, welches auf dem größtentheils schon vorher destillirten Wasser schwamm. Es wurde noch einigemale für sich rectificirt, um die Säure möglichst vollkommen zu spalten. Bei 0° erstarrte es dann in büschelförmig gruppirtten Nadeln, welche schon bei 15° schmolzen und bei der Analyse Zahlen lieferten, die einem Gemische von Äthylcrotonsäure mit  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -Oxybuttersäure zu nahezu gleichen Theilen, oder von ersterer mit wenig der letzteren und etwas Wasser entsprechen würden. Auch durch Abpressen zwischen Papier und Umkrystallisiren gelang es nicht die krystallinische Säure ohne bedeutenden Verlust in reinem Zustande zu gewinnen. Durch Schütteln mit einer Sodalösung wurde das Gemisch in Natriumsalz übergeführt und aus dem Verdampfungsrückstande der Natriumcarbonatüberschufs durch Extraction mit absolutem Alkohol abgeschieden. Die organisch-sauren Natriumsalze wurden darauf durch Verdampfen des Filtrates von Alkohol befreit, in Wasser gelöst und mit essigsaurem Blei ausgefällt. Der entstehende krystallinische Niederschlag läßt sich aus viel siedendem Wasser umkrystallisiren und besitzt die Zusammensetzung des äthylcrotonsäuren Bleies mit einem Molecul Wasser. Bei wiederholtem Auskochen mit Wasser scheidet sich jedesmal eine kleine Menge eines vollkommen unlöslichen Bleisalzes ab, welches einen bedeutend höheren, indessen zu keiner einigermaßen einfachen Formel passenden Metallgehalt besitzt.

Die freie Äthylcrotonsäure wurde aus dem gereinigten Bleisalze durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und sammelte sich an der Oberfläche als ölige

Schicht, welche, ganz wie es Frankland beschrieb, beim Erkalten erstarrte. Durch Verdunsten ihrer ätherischen Lösung krystallisirte sie in gut ausgebildeten schiefwinkligen Prismen, welche eigenthümlich nach Pyrogallol und Benzoesäure riechen und schon bei gewöhnlicher Temperatur stark verdunsten. In Wasser ist sie sehr wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt wurde, auch nach wiederholtem Umkrystallisiren, constant bei 39 bis 40° gefunden. Die Eigenschaften meiner Säure stimmten demnach mit den von Frankland für die Aethylcrotonsäure, welche nach ihm bei 39,5° schmilzt, angegebenen vollkommen überein, so dass die Identität beider unzweifelhaft ist.

Wie augenscheinlich bei allen Säuren dieser Art (vergl. die Methylcrotonsäure in vorstehender Abhandlung), ergab auch hier wieder die Elementaranalyse einen etwas zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, denn

0,1468 Grm. lieferten 0,3341  $\text{CO}_2$  und 0,1145  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_8$	63,16	62,28
$\text{H}_{10}$	8,77	8,70
$\text{O}_4$	28,07	—
	<hr/> 100,00.	

Frankland fand seiner Zeit 62,66 pC. C, also auch 0,5 pC. Kohlenstoff zu wenig.

*Aethylcrotonsäures Blei*, in oben beschriebener Weise dargestellt, krystallisirt aus siedendem Wasser in glänzend weissen feinen Nadeln, welche bei 50° unter Zerfall zu einem weissen Pulver Wasser, aber gleichzeitig auch, am Geruche deutlich bemerkbar, langsam Säure verlieren und allmählig in ganz unlösliches basisches Salz übergehen. Eine genaue Krystallwasserbestimmung konnte daher nicht ausgeführt werden. Die Elementaranalyse des lufttrockenen Salzes führte zur Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{PbO}_5 = (\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ . Es gaben nämlich:

- I. 0,1718 Grm. 0,2025  $\text{CO}_2$  und 0,0678  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- II. 0,1528 Grm. 0,1011  $\text{PbSO}_4$ ,
- III. 0,1940 Grm. 0,1300  $\text{PbSO}_4$ .

	Gefunden	Berechnet		
		I.	II.	III.
C <sub>12</sub>	31,92	32,15	—	—
H <sub>20</sub>	4,43	4,35	—	—
Pb	45,89	—	45,20	45,78
O <sub>6</sub>	17,75	—	—	—
	100,00.			

*Aethylcrotonsäures Kupfer* wird als dunkelgrüner, beim Umrühren pflasterartig zusammenballender Niederschlag erhalten, wenn man eine wässrige Lösung des aus der reinen Säure mit Soda dargestellten und vom Ueberschusse letzterer durch Alkohol getrennten Natriumsalzes mit Kupfersulfat versetzt. Von starkem Weingeist wird es reichlich gelöst, namentlich in der Wärme, und scheidet sich beim Erkalten in Form blaugrüner, lebhaft glänzender Krystallblättchen ab, welche bei höherer Temperatur zu einer zähen, dunkelgrünen, sich bald trübenden Flüssigkeit schmelzen. Leider gelingt es auf diese Weise nur, sehr geringe Quantitäten des neutralen Salzes zu erhalten, da dasselbe sogar in kalter weingeistiger Lösung, viel schneller beim Erhitzen derselben, in vollkommen unlösliches basisches Salz von blauer Farbe übergeht.

Bei einer Verbrennung des neutralen Salzes gaben :

0,1040 Grm. 0,1880 CO<sub>2</sub>, 0,0645 H<sub>2</sub>O und 0,0275 CuO, welche Werthe ziemlich mit denen der Formel (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu übereinstimmen. Auch hier hatte sich, wie beim Verbrennen des α-äthyl-β-oxybuttersauren Kupfers, ein Theil des Metalls mit verflüchtigt und als cohärenter Oxydüberzug im Verbrennungsrohre abgesetzt.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>12</sub>	49,76	49,50
H <sub>16</sub>	6,22	6,89
Cu	21,90	21,11
O <sub>4</sub>	22,12	—
	100,00.	

Das *basische Salz* ergab bei der Analyse Werthe, welche zur Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>CuO<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O . O . Cu . OH führten, denn bei der Verbrennung lieferten :



I.	0,1789 Grm. Substanz	0,2467 CO <sub>2</sub>	0,0812 H <sub>2</sub> O und 0,0705 CuO
II.	0,1782 " "	0,2475 CO <sub>2</sub>	0,0878 H <sub>2</sub> O und 0,0698 CuO.
III.	0,1934 " "	gaben 0,0781 Cu <sub>2</sub> S.	

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C <sub>8</sub>	37,28	37,60	37,88	—
H <sub>10</sub>	5,17	5,04	5,44	—
Cu	32,78	31,47	31,28	32,20
O <sub>2</sub>	24,82	—	—	—
	100,00.			

*Aethylcrotonsäures Silber* wurde aus der Natriumsalzlösung durch Silbernitrat als weißer krystallinischer Niederschlag gefällt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Es bildete jetzt weiße glänzende Blättchen, von welchen 0,2614 Grm. beim Verbrennen 0,1278 Grm. oder 48,89 pC. hinterließen, während die Formel C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>AgO<sub>2</sub> 48,87 pC. verlangt.

Auch in ihren Salzen erscheint die von mir erhaltene Aethylcrotonsäure mit der von Frankland und Duppa dargestellten völlig übereinstimmend. Die einzige Abweichung meiner Beobachtungen von den Angaben beider Forscher besteht darin, daß dieselben das Bleisalz für „ganz unlöslich in Wasser“ erklären und kein Krystallwasser als zur Zusammensetzung gehörig angeben. Es geht indessen aus ihrer Arbeit durchaus nicht hervor, ob sie dasselbe aus siedendem Wasser umzukrystallisiren versuchten oder nicht und wie sie es vor der Analyse trockneten. In kaltem Wasser ist mein Salz auch so gut wie unlöslich und wird selbst von siedendem Wasser nur in sehr geringer Menge aufgenommen. Zur Analyse wandte ich es lufttrocken an, da ich die Beobachtung gemacht hatte, daß es schon bei 50° unter Verwitterung in basisches Salz übergeht. Ich glaube daher, daß diese Abweichung in den Angaben nur eine scheinbare, daß demnach die aus  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Oxybuttersäure erhaltene Aethylcrotonsäure wirklich identisch mit der aus Diäthoxalsäure dargestellten ist.