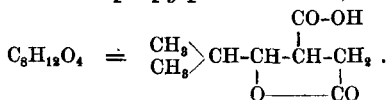


Formel  $C_8H_{10}O_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$  aber 8,08 pC.  $H_2O$ . Es muß dahingestellt bleiben, ob das analysirte Salz nicht absolut lufttrocken oder, was wahrscheinlicher, schon etwas verwittert war.

Die Propylitaconsäure entsteht bei der Destillation der Propylparaconsäure nur in sehr geringer Menge (1 bis 1,5 pC. vom Gewicht der angewandten Propylparaconsäure) aber sie läßt sich leicht auf andere Weise aus dieser Säure darstellen und wir werden im zweiten Theil dieser Abhandlung auf sie und ihre Umwandlung in Butylbernsteinsäure zurückkommen.

5) Isobutyraldehyd und Bernsteinsäure;  
von Adolf Zanner.

*Isopropylparaconsäure,*



Das Gemenge von gleichen Moleculen Isobutyraldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid wurde in zugeschmolzenen Röhren circa 40 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt. Die Reaction findet schon bei der Temperatur des siedenden Wassers statt aber die Ausbeute ist geringer.

Der Röhreninhalt, welcher stets braun gefärbt und ganz fest geworden ist, wird in siedendem Wasser aufgenommen und durch Destillation zunächst von überschüssigem Aldehyd und einem Theile der Essigsäure befreit. Die von abgeschiedenen harzigen Substanzen durch Filtration getrennte Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure versetzt, mit Aether wiederholt ausgeschüttelt und der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels gebliebene flüssige Rückstand zur vollständigen Entfernung der Essigsäure unter Ersatz des verdampfenden Wassers längere Zeit auf dem Wasserbad verdunstet, bis schliesslich eine feste, gelbe Masse zurückbleibt. Diese ent-

hält neben der Säure noch Bernsteinsäure. Durch Behandeln mit Chloroform lassen sich die beiden Säuren von einander trennen, da die Lactonsäure davon leicht gelöst wird, während die Bernsteinsäure zurückbleibt. Beim freiwilligen Verdunsten des Chloroforms erhält man die Lactonsäure als eine homogene Krystallmasse.

Zur Reinigung der rohen Säure wird dieselbe am besten aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Es bildet sich beim Erkalten ein Magma von Krystallblättchen, welche nach Absaugen der Mutterlauge und Nachwaschen mit wenig Benzol schwachgelb gefärbt zurückbleiben. Durch nochmalige Krystallisation wird sie in schneeweissen Blättchen erhalten, die constant bei 68 bis 69° schmelzen.

Die Analyse ergab für die Säure die Formel  $C_8H_{12}O_4$ .

- I. 0,2331 g lieferten 0,4745  $CO_2$  und 0,144  $H_2O$ .  
 II. 0,2583 g gaben 0,5236  $CO_2$  und 0,1659  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_8H_{12}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	55,81	55,52	55,28
H	6,98	6,86	7,13.

Die reine Säure löst sich in Wasser leicht, wird jedoch erst nach vollständigem Verdunsten des Wassers unter dem Exsiccator wieder fest und bleibt dann in feinen weissen Nadeln zurück, welche bei Zusatz von nur sehr wenig Wasser sofort ölig werden.

Von Aether und Chloroform wird sie leicht aufgenommen und bleibt nach dem Verdunsten der Lösungsmittel krystallinisch zurück. In Schwefelkohlenstoff löst sie sich sehr schwer und fällt beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schüppchen aus, in Ligroin ist sie unlöslich.

Von der isomeren Terpenylsäure ist die Isopropylparaconsäure eben so, wie die Propylparaconsäure ganz verschieden.

*Salze der Lactonsäure.**Isopropylparaconsaures Baryum*,  $(C_8H_{11}O_4)_2Ba + 3H_2O$ .

— Die wässrige Lösung der Säure wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit kohlensaurem Baryum bis zur neutralen Reaction geschüttelt. Aus der stark eingeeengten Lösung krystallisirten im Exsiccator farblose tafelförmige, an ihrer Basis verwachsene Krystalle, die fest an den Wandungen des Gefäßes adhärirten und nur schwierig loszulösen waren.

0,3098 g des lufttrockenen Salzes verloren bei  $100^\circ$  0,0306  $H_2O$  und lieferten 0,135  $SO_4Ba$ .

	Berechnet für $(C_8H_{11}O_4)_2Ba + 3H_2O$	Gefunden
Ba	25,74	25,62
$H_2O$	10,13	9,88.

Für wasserfreies Salz  $(C_8H_{11}O_4)_2Ba$ :

	Berechnet	Gefunden
Ba	28,62	28,42.

*Isopropylparaconsaures Calcium*,  $(C_8H_{11}O_4)_2Ca + 2H_2O$ .

— Das Salz wurde durch Neutralisation der Lösung der Säure mit kohlensaurem Calcium in der Kälte und Eindampfen des Filtrates erhalten. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt im Exsiccator in farblosen concentrischen Nadeln.

0,241 g des lufttrockenen Salzes verloren bei  $100^\circ$  0,0211  $H_2O$  und gaben 0,0777  $SO_4Ca$ .

	Berechnet für $(C_8H_{11}O_4)_2Ca + 2H_2O$	Gefunden
Ca	9,57	9,48
$H_2O$	8,61	8,75.

Für wasserfreies Salz  $(C_8H_{11}O_4)_2Ca$ :

	Berechnet	Gefunden
Ca	10,47	10,39.

*Isopropylparaconsaures Silber*,  $C_8H_{11}O_4Ag$ . — Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure wurde mit salpetersaurem Silber versetzt. Es schied sich ein weißer flockiger Niederschlag ab, der nach dem Absaugen und Auswaschen in siedendem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten krystalli-

sirte das Salz in Form schneeweißer Nadeln, die keine Empfindlichkeit gegen das Licht zeigten.

I. 0,2231 g des bei 80 bis 90° getrockneten Salzes hinterließen 0,0863 Ag.

II. 0,1805 g lieferten 0,2301 CO<sub>2</sub> und 0,0657 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> Ag	Gefunden
C	34,41	34,76
H	3,94	4,01
Ag	38,70	38,68.

*Salze der zweibasischen Oxyssäure.*

*Isopropylitamalsaures Baryum*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>Ba + 2 H<sub>2</sub>O. — Das Salz bildet sich beim Kochen der wässerigen Säurelösung mit Barytwasser. Nach dem Ausfällen des überschüssigen Hydroxydes mit Kohlensäure schieden sich beim Einengen der abfiltrirten Lösung auf dem Wasserbade kleine Nadeln ab, die sich in der Kälte wieder lösten.

Das Salz ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Unter dem Exsiccator wurde es in kleinen weißen Prismen erhalten, die zum Theil an der Wand des Gefäßes sehr fest hafteten.

0,227 g des in der Kälte krystallisirten lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0217 H<sub>2</sub>O und gaben 0,1475 SO<sub>4</sub>Ba.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> Ba + 2 H <sub>2</sub> O	Gefunden
Ba	37,95	38,21
H <sub>2</sub> O	9,97	9,56.

Für wasserfreies Salz C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>Ba :

	Berechnet	Gefunden
Ba	42,15	42,25.

*Isopropylitamalsaures Silber*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>Ag<sub>2</sub>, fiel auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der heißen Lösung des Baryumsalzes als weißer krystallinischer Niederschlag aus, der sich rasch zu Boden setzte. Derselbe wurde abfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen.

Das Salz ist in kochendem Wasser fast unlöslich, während Wasser von 40 bis 50° nicht unbeträchtliche Mengen davon löst. Gegen Licht ist es ziemlich empfindlich.

- I. 0,181 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0969 Ag.  
 II. 0,213 g lieferten 0,1877 CO<sub>2</sub> und 0,0576 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> Ag <sub>2</sub>	Gefunden
C	23,76	23,92
H	2,97	2,99
Ag	53,46	53,53.

Versuche, die freie Oxysäure darzustellen, mislangen. Wird nämlich die Lösung des Baryumsalzes unter Abkühlung mit einer unzureichenden Menge Salzsäure versetzt, mit Aether extrahirt und dieser verdunstet, so bleibt nur die Lactonsäure zurück.

#### *Destillation der Isopropylparaconsäure.*

Wird die reine, gut getrocknete Säure in einem Destillirkölbchen erhitzt, so schmilzt sie zuerst zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit und entwickelt bei gesteigerter Temperatur stürmisch Kohlensäure.

Es destillirt zwischen 220 und 250° ein dunkelgelb gefärbtes, nicht erstarrendes Oel über, das aus Körpern saurer und neutraler Natur besteht. Zu deren Trennung wird das Destillat mit dem 4 bis 5fachen Volumen Wasser, sodann mit kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

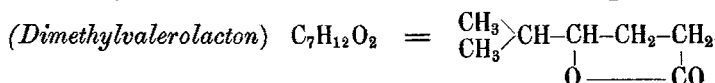
Der *neutrale* Körper bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers als schwach braunes Oel in relativ sehr geringer Menge zurück. Beim Kochen mit Barytwasser geht er zum größten Theil in Lösung. Der nicht lösliche Rest scheidet sich anfangs als rothes, auf der Oberfläche schwimmendes Oel ab, verharzt aber rasch und die Lösung wird farblos. Nach

dem Ausziehen des Filtrates mit Aether und Entfernen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wird die Lösung zur Trockene eingedampft. Es hinterbleibt ein gummiartiges, etwas gelb gefärbtes Salz, das sich in heissem absolutem Alkohol leicht löst, aber auch aus dieser Lösung nicht krystallisirt, sondern beim Verdunsten des Alkohols im Exsiccator als gummiartige Masse zurückbleibt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des *oxyheptylsauren Baryums*  $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$ .

0,2692 g lieferten 0,1465  $SO_4Ba$ .

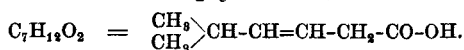
	Berechnet für $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	32,08	31,99.

Daraus folgt, dafs das neutrale Zersetzungsproduct der Isopropylparaconsäure im Wesentlichen aus *Isoheptolacton*



besteht.

*Isoheptylsäure,*



Die alkalische, von den neutralen Körpern befreite Lösung wurde, nach dem Verflüchtigen des gelösten Aethers, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Wasserdämpfen destillirt, wobei eine flüchtige Säure als farbloses Oel leicht überdestillirte, während unveränderte Lactonsäure zurückblieb. Abgehoben und mit etwas Chlorcalcium entwässert, zeigte die Säure den constanten Siedepunkt  $217^{\circ}$  (Quecksilber ganz im Dampf). Die Analyse ergab die Formel  $C_7H_{12}O_2$ .

0,208 g gaben 0,4996  $CO_2$  und 0,1736  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$	Gefunden
C	65,62	65,66
H	9,38	9,54.

Die Isoheptylensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Oel, das auch bei  $-20^{\circ}$  nicht fest wurde. Sie ist leichter als Wasser und löst sich in etwa 110 Th. desselben. In heißem Wasser ist sie viel leichter löslich.

Mit den Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig und zwar ohne Veränderung. Wird sie jedoch bei Gegenwart von viel überschüssiger Salzsäure der Destillation unterworfen, so geht sie theilweise in das mit ihr isomere Lacton über.

*Isoheptylensäures Baryum*,  $(C_7H_{11}O_2)_2Ba$ . — Die wässrige Säurelösung wurde mit kohlensaurem Baryum in der Kälte neutralisirt und das Filtrat eingedampft. Nach einiger Zeit schied sich an der Oberfläche eine Decke von kleinen Salzscluppen ab, welche sich beim Erkalten nicht wieder lösten.

Die von den ausgeschiedenen Theilen abfiltrirte Lösung ergab unter dem Exsiccator kleine zusammenhängende Nadelgruppen. Das in der Wärme, wie in der Kälte abgeschiedene Salz ist wasserfrei.

0,2468 g des lufttrockenen Salzes verloren bei  $100^{\circ}$  nicht an Gewicht und gaben 0,2335  $SO_4Ba$ .

	Berechnet für $(C_7H_{11}O_2)_2Ba$	Gefunden
Ba	35,04	35,35.

*Isoheptylensäures Calcium*,  $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 1\frac{1}{2} H_2O$ . — Das Salz wurde durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Calcium gewonnen.

Das Filtrat schied beim Abdampfen auf dem Wasserbade sowohl an der Oberfläche der Flüssigkeit wie auf dem Boden des Gefäßes nadelartige Krystalle aus, die sich beim Erkalten anfangs vollständig, später nur noch theilweise lösten.

Beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator bilden sich Rosetten von wasserhellen Prismen, die sich aber noch in der Mutterlauge trübten und undurchsichtig wurden.

0,274 g des lufttrockenen Salzes verloren bei  $100^{\circ}$  0,0225 Wasser und gaben 0,117  $SO_4Ca$ .

	Berechnet für (C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca + 1½ H <sub>2</sub> O	Gefunden
Ca	12,46	12,56
H <sub>2</sub> O	8,41	8,21.
Für wasserfreies Salz (C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca :		

	Berechnet	Gefunden
Ca	13,61	13,76.

Es ist wahrscheinlich, daß die wasserhellen Krystalle 2 Mol. Wasser enthalten, aber leicht ½ Mol. verlieren.

*Isoheptylsaures Silber*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Ag. — Das Salz fiel auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung des Baryumsalzes als weißer, sehr voluminöser Niederschlag aus. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen löste es sich in siedendem Wasser ziemlich leicht auf und schied sich schon bei einer wenig unter 100° liegenden Temperatur in Wolken von feinen Nadeln wieder ab. Gegen Licht ist es empfindlich. Bei 100° zersetzt es sich.

Zur Analyse wurde das Salz bei 60 bis 70° getrocknet.

I. 0,2254 g gaben 0,104 Ag.

II. 0,2604 g „ 0,3393 CO<sub>2</sub> und 0,1185 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Ag	Gefunden
C	35,74	35,53
H	4,68	5,01
Ag	45,95	46,14.

*γ-Bromisoheptylsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>2</sub>

=  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{>CH-CHBr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-OH}$ . — Gleiche Volumina der Säure und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure wurden in einem Stöpselcylinder unter Abkühlung zusammengebracht, worauf sofort klare Lösung erfolgte. Nach viertelstündigem Stehen schied sich plötzlich das Bromwasserstoffadditionsproduct als oben aufschwimmendes Oel ab, welches bei längerem Stehen nicht wieder gelöst wurde. Es wurde abgehoben und unter den Exsiccator neben Kalihydrat und Schwefelsäure gestellt.



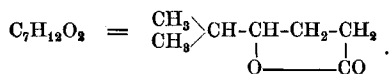
Constantes Gewicht konnte bei drei verschiedenen Versuchen trotz längeren Stehens nie erreicht werden, auch blieb der gefundene Bromgehalt hinter dem berechneten nicht unerheblich zurück. Zur Analyse wurden die Producte von 3 verschiedenen Darstellungen verwandt.

I.	0,3353 g	lieferten	0,2635 AgBr.
II.	0,3402 g	"	0,2489 "
III.	0,2807 g	"	0,2067 "
IV.	0,4075 g	"	0,3012 "

	Berechnet für $C_7H_{13}BrO_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Br	38,27	33,44	33,13	31,33	31,45.

Die gebromte Säure enthielt danach noch unveränderte Isoheptylsäure oder, was wahrscheinlicher ist, Isoheptolacton beigemengt, welches beim Stehen im Exsiccator daraus entstanden war.

*Isoheptolacton (Dimethylvalerolacton)*



Die Bromisoheptylsäure wurde mit dem mehrfachen Volumen Wasser am Rückflusskühler erhitzt, bis vollständige Lösung eintrat.

Die erkaltete Flüssigkeit wurde alsdann mit Aether ausgeschüttelt, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt, mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und wiederum mit Aether extrahirt.

Das Lacton blieb beim Abdestilliren des Aethers als schwach gelb gefärbtes Oel zurück.

Leichter und in sehr guter Ausbeute (70 bis 80 pC. der angewandten Säure) entsteht das gleiche Lacton, wenn die Isoheptylsäure mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 Vol.  $H_2SO_4$  : 1 Vol.  $H_2O$ ) zusammengebracht und kurze Zeit erwärmt wird. Die ganze Flüssigkeit färbt sich

alsbald dunkelroth, aber die oben aufschwimmende Schicht löst sich auch bei längerem Kochen am Rückflusskühler nicht vollständig. Man verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Der Aetherrückstand wird mit etwas Wasser und kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und wiederum mit Aether extrahirt. Das Lacton bleibt dann nach dem Verdunsten des Aethers als schwach gefärbtes Oel zurück.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Lacton wurde mit etwas kohlensaurem Kalium entwässert und destillirt. Sein Siedepunkt wurde constant bei 224 bis 225° (uncorrigirt) gefunden.

0,155 g lieferten 0,3732 CO<sub>2</sub> und 0,1332 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C	65,62	65,66
H	9,38	9,54.

Das Isoheptolacton ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Oel, das bei — 20° noch nicht erstarrt. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Es löst sich in ca. 35 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu einer ganz neutralen Flüssigkeit; diese Lösung trübt sich beim Erwärmen und wird bei höherer Temperatur wieder klar.

Mit Basen giebt es die Salze der *γ-Oxyisoheptylsäure* (*Dimethyl-γ-oxyvaleriansäure*).

*Oxyisoheptylsaures Baryum*, (C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba. — Das Lacton wurde mit Barytwasser einige Zeit am Rückflusskühler gekocht und das überschüssige Barythydrat durch Kohlensäure entfernt. Das Filtrat schied, in den Exsiccator gestellt, keine Krystalle ab, sondern es blieb schliesslich eine schwachgelb gefärbte gummiähnliche Masse zurück. Diese löste sich leicht in heissem absolutem Alkohol und blieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als eine feste Kruste zurück.

0,2307 g gaben 0,1255  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

	Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Ba}$	Gefunden
Ba	32,08	31,98.

*Oxyisoheptylsaures Silber*,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Ag}$ . — Die concentrirte Lösung des Baryumsalzes gab mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und analysirt wurde.

0,1802 g gaben 0,0772 Ag.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Ag}$	Gefunden
	42,68	42,83.

In siedendem Wasser ist das Salz nur sehr wenig löslich, krystallisirt beim Erkalten nicht aus und bleibt, wenn die Lösung im Exsiccator verdunstet wird, schliesslich in stark zersetztem Zustande zurück. Das Salz ist sehr empfindlich gegen das Licht und wird durch längeres Kochen mit Wasser geschwärzt.

Die freie  $\gamma$ -*Oxyisoheptylsäure* scheint noch unbeständiger als die vorstehend beschriebene  $\gamma$ -Oxyheptylsäure zu sein, denn als die Lösung ihres Baryumsalzes in der Kälte mit einer unzureichenden Menge Salzsäure versetzt und direct mit Aether ausgeschüttelt wurde, blieb beim freiwilligen Verdunsten des Aethers ein nicht erstarrendes Oel zurück, welches mit einer Lösung von kohlsaurem Kalium sofort Lacton abschied.

Die Flüssigkeit, von welcher die Isoheptylsäure mit Wasserdämpfen abdestillirt worden war (S. 91), enthielt noch unveränderte Isopropylparaconsäure, welche daraus mit Aether wiedergewonnen und von Neuem destillirt wurde. Es ist bisher nicht untersucht worden, ob daneben auch noch kleine Mengen einer isomeren ungesättigten zweibasischen Säure vorhanden sind.