

### III. Umwandlung der Lävulinsäure in normale Valeriansäure \*);

von Dr. E. A. Kehler und B. Tollens.

Durch ihre Eigenschaften und ihr Verhalten documentirt sich die Lävulinsäure als Ketonssäure, wie dieß früher von v. Grote und Tollens näher erläutert ist, und nach den Untersuchungen von Conrad ist sie identisch mit der  $\beta$ -Acetopropionsäure oder  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ . Von Werth war, diese Formel noch durch andere Reactionen zu bekräftigen, und unter diesen schien uns die Umwandlung der Säure in Valeriansäure mit Jodwasserstoff den Vorzug zu verdienen, denn falls diese Umwandlung gelang, mußten die Eigenschaften der entstehenden Säure und ihre Vergleichung mit den bekannten und zum Theil sehr gut untersuchten Valeriansäuren \*\*) die Möglichkeit bieten, rückschließend genaueren Aufschluß über die Constitution der Lävulinsäure oder Acetopropionsäure zu gewinnen, denn die Kohlenstoffatomlagerung der betreffenden Valeriansäure muß auch diejenige der Lävulinsäure sein, wenigstens kann oder muß man dieß aus den Fällen schließen, in welchen auf analoge Weise aus einer Ketonssäure mittelst Jodwasserstoff eine hydrogenisirte Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt dargestellt worden ist, z. B. bei den analogen Umwandlungen der Brenztraubensäure \*\*\*), der Phenylglyoxylsäure †), der Benzhydrylbenzoëssäure

---

\*) Inauguraldissertation von E. A. Kehler, Göttingen 1880.

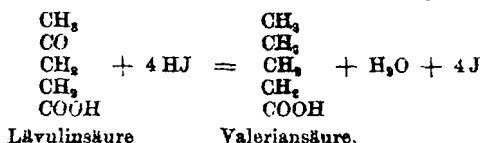
\*\*) Siehe besonders Lieben und Rossi, diese Annalen **159**, 58; Erlenmeyer und Hell, daselbst **160**, 257, 301.

\*\*\*) Wislicenus, diese Annalen **126**, 229.

†) L. Claissen, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 847.

aus Benzoylbenzoësäure \*), der Acetophenoncarbon-säure \*\*).

Bekanntlich existiren vier Valeriansäuren verschiedener Structur, von denen eine die fünf Kohlenstoffatome in normaler Lagerung enthält, die übrigen dagegen anders constituirt sind, und die erstere muß aus Lävulinsäure entstehen, wenn die bisher angenommene Formel derselben die richtige ist und die Reaction nach folgender Gleichung vor sich geht :



Innere Umlagerung der Kohlenstoffatome bei dieser Reaction ist nach den oben citirten analogen Beispielen nicht wahrscheinlich, und wenn aus Lävulinsäure normale Valeriansäure entsteht, muß der Gedanke einer Umlagerung der Kohlenstoffatome schon aus dem Grunde ausgeschlossen sein, daß in den Fällen, in welchen eine solche beobachtet ist, z. B. bei der Bildung von Trimethylessigsäure aus Aceton, der vermutheten Bildung von Isobuttersäure aus normaler Buttersäure \*\*\*), bei den in der Bildung von Benzilsäure stattfindenden Reactionen, stets eine Umwandlung aus der vorher stattgefundenen oder als am wahrscheinlichsten angenommene normalen Lagerung in die Isolagerung und nicht die umgekehrte beobachtet wurde; somit würde, wenn in der Jodwasserstoffreaction bei hoher Temperatur eine Umlagerung stattfände, nicht normale, sondern eine isomere Valeriansäure entstehen, und somit kann man die Bildung von normaler Säure

\*) Zincke, diese Annalen **161**, 105.

\*\*) Gabriel und Michael, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 2206. 1011

\*\*\*) Diese Annalen **161**, 126.

zugleich als einen Beweis von nicht stattgefundenener innerer Umlagerung betrachten.

Normale Valeriansäure ist in neuerer Zeit mehrfach hergestellt und genau studirt worden, so dafs es leicht möglich sein mufste, zu constatiren, ob unsere eventuell entstehende Säure mit ihr identisch sich erwiese oder nicht.

Lieben und Rossi \*) haben sie aus normalem Butylcyanür zuerst hergestellt und genau studirt.

Erlenmeyer \*\*) hat sie aus Hydroxycapronsäure erhalten.

Krämer und Grodzki \*\*\*) stellten sie aus Holzessig dar, und auch Barré †) hat sie in seinen Producten gehabt, doch scheint er den Angaben nach die Reinigung nicht weit genug getrieben zu haben. Vielleicht hat auch Vohl ††) sie in Händen gehabt.

Schorlemmer †††) gewann sie aus normalem Pentan und Heptan.

Schneider \*) gewann eine gleich zusammengesetzte Säure aus Jodäthyl,  $\beta$ -Jodpropionsäure und Silber.

Cahours und Demarçay \*\*) endlich erhielten sie aus mittelst überhitzten Wasserdämpfen destillirten Fettsäuren, welche aus mit Schwefelsäure zersetzten Fetten gewonnen waren.

---

\*) Diese Annalen **159**, 58.

\*\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 1840.

\*\*\*). Dasselbst **11**, 1356.

†) Compt. rend. **68**, 1222.

††) Diese Annalen **109**, 192. Der Siedepunkt der erhaltenen Säure 173 bis 176° möchte sich auf gewöhnliche Valeriansäure beziehen.

†††) Diese Annalen **161**. 269, 279.

\*) Zeitschrift für Chemie N. F. **5**, 342.

\*\*) Compt. rend. **89**, 331 ; siehe auch Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 2257.

Ein schon vor längerer Zeit von v. Grote und dem einen von uns ausgeführter Versuch hatte gezeigt, daß die Reaction Aussicht auf Erfolg bot, indem beim Erhitzen von Lävulinsäure, Jod und Phosphor die Bildung einer butter- oder valeriansäureartig riechenden Substanz constatirt wurde, doch gelang es uns eine Zeitlang nicht, genügende Mengen von der Säure zu gewinnen, indem zahlreiche Nebenreactionen die Ausbeute schmälern.

An Nebenproducten sind Gase zu erwähnen, welche zum Theil aus Kohlensäure bestanden, zum Theil brennbar waren, ferner eine aufschwimmende Oelschicht, deren Untersuchung unten folgt, endlich eine schwarzbraune pechartige Masse, wie sie beim Zusammentreffen von Jod und organischen Stoffen sich häufig bildet.

Nach mannigfachen Versuchen sind wir bei folgenden Quantitäten der Materialien als Füllung einer Erhitzungsröhre von gewöhnlichen Dimensionen stehen geblieben:

- 5 g krystallisirte Lävulinsäure,
- 20 g Jodwasserstoff von 1,96 spec. Gew.,
- 1 g rother Phosphor.

Man erhitzt 12 Stunden auf 150° und nach dem Herauslassen der Gase und Wiederschmelzen der Röhre 8 Stunden auf 200°.

Nach dem Aufschmelzen der Röhren gossen wir den braunen flüssigen Inhalt von der schwarzen Masse ab, verdünnten und destillirten unter Einleiten von Wasserdampf, wobei die Oelschicht zuerst überging und dann die verdünnte Valeriansäure folgte. Zugleich ließen wir aus einem Hahntrichter etwas schweflige Säure eintröpfeln, um stärkere Färbung zu vermeiden. Die Oelschicht wurde einstweilen zurück gestellt.

Es zeigte sich, daß die destillirte Säure beim Sättigen mit Baryumcarbonat ein krystallisirtes Baryumsalz von der

Zusammensetzung des Valerianats, mit Natriumcarbonat gesättigt und mit Silbernitrat gefällt Silbervalerianat lieferte, doch blieb die Ausbeute stets ziemlich gering \*).

*Bereitung von freier Normalvaleriansäure,  $C_5H_{10}O_2$ .*

Wir vereinigten zur Herstellung der freien Säure die rohen Natriumsalze (60 g), welche durch Sättigen der Destillate von 40 wie oben beschickten Röhren (also von 200 g Lävulinsäure stammend) erhalten waren, und zersetzten dieselben mit Schwefelsäure \*\*). Hierzu wurden der recht concentrirten Lösung des Natriumsalzes 30 g Schwefelsäure, welche mit gleichen Theilen Wasser vorher verdünnt waren, allmählig zugesetzt.

Nach dem Entweichen der Kohlensäure des überschüssigen Carbonats schied sich eine bräunliche, ungefähr 25 g wiegende Oelschicht ab, welche abgenommen und fractionirt destillirt wurde, nachdem ihr eine geringe Quantität Natrium-

\*) Versuche, die Säure nicht durch Abdestilliren, sondern durch Ausschütteln mit Aether aus dem Röhreninhalt zu gewinnen, ergaben kein brauchbares Resultat, denn die erhaltene Menge Silbervalerianat war noch geringer als bei dem oben beschriebenen Verfahren.

\*\*) Bei einem früheren Versuche, das Natriumsalz aus 18 Röhren mit Salzsäuregas zu zersetzen, ergab sich ungenügendes Resultat, indem fast gar keine Säure abdestillirte und wir die Masse nachher lösen und mit Schwefelsäure zersetzen mußten. Wir erhielten so eine kleine Menge bei 180 bis 190° siedender Säure, welche 57,16 pC. C und 9,01 pC. H gab, und aus welcher wir ein krystallisirtes Baryumsalz darstellten. Letzteres (0,3324 g) verlor über Schwefelsäure und bei 100° 0,0820 g  $H_2O$ .

0,2058 g des getrockneten Salzes gaben 0,1720  $BaSO_4$ .

	Berechnet	Gefunden
für $(C_5H_9O_2)_3Ba + 6H_2O$		
$H_2O$	25,17	24,67
für $(C_5H_9O_2)_3Ba$		
Ba	40,41	40,09.

carbonat zugesetzt war, um etwa anwesende geringe Mengen Schwefelsäure unschädlich zu machen.

Zuerst ging besonders Wasser über, dann destillierte wenig, dagegen die Hauptmenge oberhalb  $180^{\circ}$ , und nach dreimaligem Destilliren ging fast alles zwischen  $182$  und  $184^{\circ}$  über.

Die Analyse dieser Flüssigkeit ergab folgende Resultate :

- I. 0,2092 g gaben 0,4497 Kohlensäure und 0,1894 Wasser.  
 II. 0,2352 g " 0,5096 " (Wasser verloren).

	Berechnet für $C_5H_{10}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	58,82	58,63	59,09
H	9,80	10,06	--

Zu näherer Vergleichung mit der Säure von Lieben und Rossi \*) mußten wir den Siedepunkt möglichst genau bestimmen, ferner einige andere Eigenschaften der Säure sowie besonders ihrer Salze und Ester mit den von jenen Forschern angegebenen vergleichen.

Die reine Säure wurde zur genauen Siedepunktsbestimmung \*\*) noch einmal destillirt und nach Absonderung der ersten Partien, welche etwa vorhandenes Wasser enthalten mußten, wieder destillirt; sie ging bei 741 mm Druck vollständig zwischen  $180$  und  $180,5^{\circ}$  über, was für den Siedepunkt nach Anbringung der Kopp'schen Correction für den herausragenden Quecksilberfaden  $185,75^{\circ}$  ergibt, während Lieben und Rossi für 736 mm Druck den Siedepunkt  $184^{\circ}$

\*) Diese Annalen **159**, 58.

\*\*) Zu diesem Zwecke wurden zwei Thermometer von Geißler's Nachfolger in Bonn angewandt. Eins ist ein bis  $300^{\circ}$  zeigendes, das andere ein nach Zincke construirtes; beide stimmten mit einander überein, und das eine zeigte den Siedepunkt des Wassers richtig an. Differenzen von weniger als  $\frac{1}{4}^{\circ}$  sind hierbei übersehen.

bis 185° gefunden haben und sämtliche übrigen Valeriansäuren bei niedrigerer Temperatur übergehen.

Das spezifische Gewicht wurde nur mit geringen Mengen bestimmt, und zwar mittelst des gewöhnlichen Pyknometers, da ein Sprengel-Landolt-Brühl'sches Instrument \*) uns nicht zu Gebote stand. Es ergaben sich (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur) folgende Zahlen :

bei 0° 0,9608 gegen 0,9577 von Lieben und Rossi,

„ 20° 0,9448 „ 0,9415 „ „ „ „ „

Auf die von Brühl u. a. benutzte Weise auf Wasser von 4° und leeren Raum berechnet ergibt sich  $d_{4}^{20} = 0,9432$ , und aus Lieben und Rossi's Beobachtung = 0,9399. Beide Zahlen sind etwas höher als die von Brühl auf gleiche Weise corrigirte Zahl Landolt's für Isovaleriansäure oder 0,9298; es entspricht dies der Gesetzmäßigkeit \*\*), daß die normale Lagerung gleich zusammengesetzter Verbindungen ein den Isomeren gegenüber etwas erhöhtes spezifisches Gewicht bedingt.

Das Verhalten der Säure zu Wasser fanden wir, wie es Lieben und Rossi beschreiben; 1 ccm der Säure löst bei 16° circa  $\frac{1}{10}$  ccm Wasser klar auf, trübt sich bei Zusatz von mehr Wasser, bis bei circa 1,2 ccm Trennung in zwei Schichten wahrgenommen wurde. Bei weiterem Wasserzusatz trübte sich die Oelschicht stets von neuem, verkleinerte sich dabei und nach Zusatz von 27 bis 28 ccm Wasser war völlige Lösung der Säure eingetreten.

Der Geruch ist dem der Buttersäure ähnlich.

*Valeriansäureäthylester*,  $C_6H_9O_2 \cdot C_2H_5$ .

Ein größerer Theil der Säure wurde zur Herstellung

---

\*) Landolt, optisches Drehungsvermögen, S. 135, Braunschweig 1879;  
Brühl, diese Annalen **203**, 4.

\*\*) Diese Annalen **203**, 263.

dieses Esters verwandt, und zwar wurden 9 g der Säure mit 6 g absoluten Alkohols versetzt und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, worauf das Gemenge in ein Rohr eingeschlossen und im Wasserbade erhitzt wurde.

Schon vor dem Zuschmelzen zeigte sich der Geruch des Esters, doch erst beim Erhitzen trat Trennung in zwei Schichten ein. Nach dem Öffnen der Röhre wurde mit Wasser und kohlensaurem Natrium behandelt, mit Chlorcalcium getrocknet und dann fractionirt.

Vor 142° ging fast nichts, bei 142 bis 143° die Hauptmenge über und bei 145° war das Fractionirkölbchen trocken. Nach einigen Destillationen ging die ganze Menge bei 142 bis 143° über, was einem corrigirten Siedepunkt von 144,5° entspricht, also mit Lieben und Rossi's Angaben \*) stimmt, dagegen nicht mit den Siedepunkten der Aethylester der übrigen Valeriansäuren.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

- I. 0,4419 g gaben 1,0459 CO<sub>2</sub> und 0,4310 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,3602 g „ 0,8558 „ „ 0,3519 „

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	64,62	64,55	64,79
H	10,77	10,84	10,85
O	24,62	—	—

Als Werth des Brechungsexponenten für die Linie D<sup>1</sup> (Natriumlicht) wurde mit dem Abbe'schen Refractometer<sup>1</sup> bei 17<sup>1</sup>/<sub>2</sub>° 1,4067 gefunden.

Auf gleiche Weise wie auf S. 224 der vorhergehenden<sup>1</sup> Abhandlung haben wir versucht, aus dieser freilich vereinzelt Beobachtung nach Brühl's Vorgange die Molecularrefraction zu berechnen und wir theilen das Resultat unter gleicher Reserve wie an jenem Orte mit.

\*) Diese Annalen 165, 117.



Als annäherndes Verhältniß zwischen den Brechungsindices im rothen Licht und im Natriumlicht oder  $\mu_\alpha : \mu_D$  ergibt sich als Durchschnittswerth der am Propylacetat, an der Buttersäure und der Isobuttersäure gefundenen Zahlen \*) 1 : 1,001463, und folglich aus  $\mu_D$  für  $\mu_\alpha$  des Valeriansäureäthylesters die Zahl 1,40465. Ferner erhält man aus Lieben und Rossi's Dichtigkeitsbestimmung durch Umrechnung  $d_4^{20} = 0,8751$ ; nach der Formel :

$$\text{Molecularrefraction oder } M_\alpha = P \frac{\mu_\alpha - 1}{d_4^{20}} = 130 \frac{0,40465}{0,8751}$$

ergibt sich dann 60,1, während sich mit Benutzung der Zahlen Landolt's und Brühl's 59,4 berechnet.

Man findet also annähernde Uebereinstimmung der gefundenen und der berechneten Werthe, wenn auch die Differenz etwas gröfser ist als bei den meisten der von Brühl zusammengestellten Substanzen. Ob hieran kleine Beobachtungsfehler oder der Umstand, dafs  $\mu_\alpha$  nicht wirklich beobachtet, sondern aus  $\mu_D$  berechnet ist, die Schuld tragen, läfst sich jetzt nicht entscheiden.

### Valeriansaures Baryum, $(C_5H_9O_2)_2Ba$ .

Diefs charakteristische schon früher erhaltene Salz stellten wir durch Sättigen von 5 g reiner Säure mit Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure, Filtriren und Verdunsten an der Luft dar. Das in schönen fettglänzenden Blättchen bei Sommertemperatur gewonnene, abgepresste und an der Luft längere Zeit getrocknete Salz erwies sich als wasserfrei, denn 0,5 g verloren bei 110° in 2 Stunden nur 0,0008 g, und der hierbei auftretende Geruch deutete auf eine, wenn auch wohl nicht bedeutende Zersetzung und Verflüchtigung von freier Säure.

- I. 0,4264 g des Salzes gaben durch gelindes Glühen 0,2476 kohlen-saures Baryum, entsprechend 0,17219 Ba.
- II. 0,4056 g gaben 0,2356  $BaCO_3$  oder 0,16384 Ba.

\*) Diese Annalen 203, Taf. I und II.

	Berechnet für (C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ba	Gefunden	
		I.	II.
Ba	40,41	40,88	40,89.

Nach diesen Bestimmungen ist das Salz also wasserfrei; in einem von uns früher erhaltenen Baryumsalz (S. 237) hatten wir jedoch circa 6 Mol. H<sub>2</sub>O gefunden, und wir können nur vermuthen, worin der Unterschied liegt. Jenes Krystallwasser haltende Salz war zur Winterzeit hergestellt, und wir glauben deshalb, daß das Baryumsalz bei niedriger Temperatur mit Wasser krystallisirt, bei höherer dagegen wasserfrei ist, wie es Lieben und Rossi erhalten haben.

Schorlemmer \*) beschreibt ein Salz (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ba + 1½ H<sub>2</sub>O und er nimmt an, daß das feuchte Klima Englands die Ursache des Wassergehalts sei.

*Valeriansaures Calcium, (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca + H<sub>2</sub>O.*

Durch Sättigen von 2 g Säure mit Kalkmilch, Einleiten von Kohlensäure, Filtriren und Verdunsten der Lösung an der Luft erhielten wir die von Lieben und Rossi als kleine fettglänzende Blättchen beschriebenen Krystalle des Calciumsalzes, welche sich unter dem Mikroskop als rechtwinklige Tafeln erwiesen.

Nach dem Abpressen wurde das Salz an der Luft getrocknet und darauf über Schwefelsäure gebracht, welche jedoch nach 17 Stunden keinen Gewichtsverlust verursacht hatte. Beim Erhitzen auf 110° verliert das Salz Wasser, bei stärkerem Erhitzen auch Säure, wie der Geruch beweist.

- I. 0,4300 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 110° 0,0295 Wasser.  
 II. 0,4520 g verloren 0,0310 Wasser.

	Berechnet für (C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca + H <sub>2</sub> O	Gefunden	
		I.	II.
H <sub>2</sub> O	6,92	6,86	6,86.

\*) Diese Annalen 161, 270.

III. 0,4300 g desselben Salzes gaben durch starkes Glühen 0,0935 Kalk.

IV. 0,4520 g gaben 0,0979 Kalk.

	Berechnet für (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca + H <sub>2</sub> O	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
H <sub>2</sub> O	6,92	6,86	6,86	—	—
Ca	15,38	—	—	15,35	15,47.

Das Salz ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem; dies zeigte sich sehr deutlich, als wir eine kaltgesättigte, durch mehrtägiges Zusammenstellen von 0,8422 g Salz mit 8,5 g Wasser bei 12° und Abfiltriren erhaltene Lösung in eine Röhre einsmolzen und im Wasserbad erwärmten. Schon bei 50° begann die Ausscheidung von Krystallblättchen, beim Erhitzen auf gegen 100° verminderten sich diese anscheinend, doch mögen sie auch nur durch compacteres Zusammenlagern ihr Volumen vermindert haben.

Beim Abkühlen löste sich der grösste Theil der Abscheidung sehr bald, der Rest bis zum folgenden Tage wieder auf, und bei wiederholtem Erhitzen trat stets von neuem Salzabscheidung ein. Es zeigt also unser Calciumsalz die für die Calciumsalze der normalen Valeriansäure sowie der normalen Buttersäure so sehr charakteristische Eigenschaft, ähnlich wie schwefelsaures Natrium in heissem Wasser schwerer als in kaltem löslich zu sein. Lieben und Rossi, Schorlemmer, sowie Krämer und Grodzki heben diese charakteristische Eigenschaft der von ihnen erhaltenen Calciumsalze hervor, Cahours und Demarçay dagegen berichten, daß das von ihnen erhaltene Salz der normalen Valeriansäure in der Wärme leichter löslich als in der Kälte sei; worauf letztere Differenz beruht, ist bis jetzt nicht zu erklären.

Schorlemmer's Salz mit 1½ Mol. H<sub>2</sub>O haben wir nicht bekommen, jedoch beobachtet, daß das aus wässriger Lösung erhaltene Calciumvalerat ziemlich lange, besonders bei niedriger Temperatur, an der Luft liegen muß, um auf con-

stantes Gewicht zu kommen. Es mögen also lose Verbindungen mit mehr Wasser existiren.

### *Valeriansaures Kupfer.*

Es ist uns nicht gelungen, dieß Salz völlig rein zu erhalten, doch haben wir nur mit kleinen Quantitäten gearbeitet.

1,9794 g valeriansaures Baryum wurden mit Natriumcarbonat in Natriumvalerat übergeführt, filtrirt und das vom Baryumcarbonat unter gelindem Auswaschen erhaltene Filtrat mit fünf Sechstel der berechneten Menge Kupfersulfat gefällt.

Der mit möglichst wenig Wasser von Schwefelsäure befreite blaugrüne Niederschlag zeigte sich unter dem Mikroskop krystallisirt. Er wurde an der Luft und über Schwefelsäure getrocknet und verlor über letzterer nur noch eine Spur Wasser, ebenso beim Trocknen bei 100°.

0,3342 g des lufttrocknen Salzes gaben durch Glühen 0,1130 Kupferoxyd, entsprechend 0,09026 g Kupfer oder 27,00 pC., während die Formel  $(C_5H_9O_2)_2Cu$  23,89 pC. Kupfer verlangt.

Es hat sich also wohl basisches Salz gebildet, und dieß ist erklärlich genug, da u. a. Lieben und Rossi gefunden haben, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur das neutrale Kupfervalerat sich beim Auflösen unter Bildung von basischem Salze zersetzt.

Den Rest unseres Salzes übergossen wir mit Wasser, und es fand sich, daß nach einigen Wochen nur eine geringe Menge sich gelöst hatte. Die überstehende Flüssigkeit reagirte sauer, roch nach Valeriansäure und hinterließ beim Verdunsten sternförmig gruppirte grüne Nadeln, vermuthlich des neutralen Salzes, welches Lieben und Rossi als bestehend aus prismatischen, zusammengewachsenen Nadeln beschreiben.

### *Valeriansaures Silber, $C_5H_9O_2 \cdot Ag$ .*

Wie die übrigen Fettsäuren liefert auch die normale Valeriansäure ein in Wasser schwer lösliches Silbersalz ohne

Krystallwasser, welches wegen seiner Eigenschaften und leichten Darstellungsweise sich vorzugsweise zur vorläufigen Orientirung über die Natur der dargestellten Säure eignet. Es sind deshalb im Laufe der Arbeit häufig Silbersalze hergestellt worden.

So wurde im Anfange mit dem Inhalt von zwei Röhren mit je 10 g Lävulinsäure, 25 g Jodwasserstoff von 1,96 specifischem Gewicht und 5 g rothem Phosphor, welche auf 170° und nach dem Oeffnen und Wiederschmelzen noch einige Zeit auf 150° erhitzt worden waren, auf eine Weise, welche von der oben beschriebenen differirte, nämlich durch Ausschütteln mit Aether (s. o.) u. s. w., ein Silbersalz mit 51,52 pC. Ag statt der berechneten 51,67 pC. erhalten.

Zwei andere Röhren mit je 6 g Lävulinsäure, 2 g rothem Phosphor und resp. 23 g rauchendem Jodwasserstoff oder 30 g Jodwasserstoff von 50 pC. Gehalt wurden 10 Stunden auf 220° erhitzt und durch Abdestilliren unter Zusatz von schwefliger Säure, Sättigen mit Barytwasser und Kohlensäure u. s. w. auf rohes krystallisirtes Baryumsalz verarbeitet, wovon die mit der rauchenden Jodwasserstoffsäure beschickte Röhre (a) 1,6 g, die andere mit schwächerer Säure versehene (b) 1 g lieferte.

Die Baryumsalze wurden getrennt in Wasser gelöst und in drei Fractionen mit salpetersaurem Silber gefällt; die erste Fraction enthielt ziemlich viel Jodsilber, die beiden übrigen waren rein.

Die Silberbestimmung lieferte folgende Zahlen :

Zweite Fraction.

- I. 0,2142 g gaben 0,1104 Silber.  
II. 0,1008 „ „ 0,0520 „

Dritte Fraction.

- III. 0,2349 g gaben 0,1212 Silber.  
IV. 0,1978 „ „ 0,1026 „

## Zweite Fraction der zweiten Röhre.

V. 0,2030 g gaben 0,1048 Silber.

	Berechnet für $C_8H_9O_3 \cdot Ag$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Ag	51,67	51,54	51,59	51,59	51,87	51,62

Das Silbersalz zeigte sich unter dem Mikroskop als aus Nadeln bestehend.

Eine andere Menge des Silbersalzes erhielten wir aus der schwefelsaures Natrium enthaltenden Unterlauge der ersten Abscheidung von Valeriansäure mit Schwefelsäure durch Abdestilliren mit Wasserdampf. Das Destillat wurde mit kohlen-saurem Natrium gesättigt, eingedampft, die concentrirte Lösung mit Salpetersäure bis zu genau neutraler Reaction versetzt und in drei Fractionen mit Silbernitrat gefällt. Die erste Fraction war stark geschwärzt, die folgenden waren fast weifs.

I. 0,2382 g der zweiten Fraction gaben 0,1232 Silber.

II. 0,3370 g derselben Fraction gaben 0,356 Kohlensäure und 0,1326 Wasser.

III. 0,1440 g der dritten Fraction gaben 0,0740 Silber.

	Berechnet für $C_8H_9AgO_3$	Gefunden	
		2. Fract.	3. Fract.
C	28,75	28,81	—
H	4,31	4,37	—
Ag	51,67	51,72	51,39

Wir haben also aus der Unterlauge der Valeriansäure ein Silbersalz von richtiger Zusammensetzung erhalten und dieß ist wichtig, weil es darauf deutet, daß wenig oder nichts einer in der Reihe niedriger stehenden Fettsäure in diesem Falle vorhanden gewesen ist. Wenn Essigsäure oder Propionsäure dabei gewesen wären, so würden sie, weil sie leichter als Valeriansäure in Wasser oder Salzlösungen löslich sind, sich vorzugsweise im Glaubersalze haben vorfinden müssen, und würden, wenn auch die erste Fraction der Silber-

salze beseitigt worden ist, sich doch durch die Daten der analysirten Silbersalze verrathen haben.

In einem Falle dagegen erhielten wir ein abweichendes Resultat, nämlich beim Umwandeln einer Fraction 175 bis 180° der abgeschiedenen rohen Normalvaleriansäure in Natrium- und dann Silbersalz.

Die erste Fällungsfraction dieses Silbersalzes, 0,2015 g wiegend, gab 0,1159 g Silber oder 57,52 pC.; die zweite Fraction, 0,2076 g wiegend, gab 0,1282 g Silber oder 61,75 pC., womit der Vorrath verbraucht war. Diefs auffallende Resultat, dafs resp. 57,52 und 61,75 pC. Ag statt der berechneten 51,67 pC. gefunden sind, deutet in der That darauf, dafs in diesem Falle etwas einer niederen Fettsäure vorhanden gewesen ist. Meist findet diefs jedoch nicht statt, und die gut stimmenden Analysen der übrigen Silbersalze, der Baryumsalze, sowie der leicht constant zu erhaltende Siedepunkt der freien Säure sprechen dafür, dafs meist keine oder doch nur verschwindende Mengen anderer zu derselben Gruppe gehörender Säuren neben Valeriansäure durch die Reaction von Jodwasserstoff auf Lävulinsäure entstehen.

*Es ist somit die Eingangs dieser Abhandlung als wahrscheinlich hingestellte Umwandlung der Lävulinsäure in Normalvaleriansäure gelungen und somit von neuem bewiesen, dafs auch die Lävulinsäure fünf normal gebundene Kohlenstoffatome enthält.*

Nahe lag der Gedanke, aus Lävulinsäure durch weniger energische Behandlung mit Jodwasserstoff, ähnlich wie aus Brenztraubensäure Milchsäure \*), eine entsprechende *Hydroxysäure* zu erhalten, oder auch sie in den Nebenproducten unserer Reaction aufzusuchen.

---

\*) Siehe ausser anderen schon citirten Beispielen Wislicenus, diese Annalen 149, 207; Rohrbeck, daselbst 188, 229.

Wir haben zu diesem Zwecke einigemal durch Ausschütteln des wie oben gewonnenen Röhreninhaltes mit Aether und Digeriren mit Bleioxyd (um Jod, Phosphorverbindungen u. s. w. möglichst zu entfernen) gesucht eine solche Säure zu isoliren, doch ist es uns nicht gelungen zu einem Resultate zu gelangen.

Den ebenfalls naheliegenden Versuch, Lävulinsäure mit Natriumamalgam zu behandeln, um sie wie andere Ketonsäuren in die zugehörige *Hydroxysäure* überzuführen, haben wir bis jetzt nicht angestellt, weil uns privatim mitgetheilt ist, daß in einem anderen Laboratorium derartige Versuche, wenn auch vorläufig mit negativem Resultate angestellt sind \*).

**b) Bei der Reaction von Jodwasserstoff auf Lävulinsäure als Nebenproduct erhaltene Kohlenwasserstoffe;**  
von *Denselben*.

Nach Bearbeitung des hauptsächlichlichen Productes haben wir die auf dem Inhalte jeder Röhre schwimmende hellere Schicht näher untersucht, welche bei den einzelnen Destillationen mit Wasserdampf zuerst überging und in dem früher beschriebenen U-Rohre sich vorfand. Das Oel von sämmtlichen Darstellungen wurde vereinigt und betrug zuletzt 30 bis 40 g, so daß im Durchschnitt auf jede Röhre gegen 0,5 g kommt.

Das vereinigte Liquidum wurde mit Wasser und kohlen-saurem Natrium gewaschen, mit Chlorcalcium und, da eine Probe sich mit Natrium kaum veränderte, mit letzterem Metall längere Zeit in Berührung gelassen, wobei nur eine kaum zu bemerkende Gasentwicklung auftrat.

---

\*) Brieflich ist uns ferner von R. Fittig die Nachricht gesandt, daß beim Behandeln von Lävulinsäure mit nasgirendem Wasserstoff nicht die *Normal-γ-Oxyvaleriansäure*, sondern das *Lacton* derselben entsteht, welches vermöge seiner Eigenschaften sich leicht der Beobachtung entziehen kann.



Beim darauf folgenden Destilliren stieg der Siedepunkt rasch auf circa 127°, dann langsamer auf gegen 280°, ohne dafs bei irgend einem Punkt der Siedepunkt constant zu sein schien, nur mußte gegen 180° die Flamme bedeutend verstärkt werden, damit die Destillation im Gange blieb.

Auch bei erneuten Destillationen gelang es nicht, irgend einen constanten Siedepunkt zu erhalten, und wir fingen deshalb das Destillat aufs Gerathewohl in Fractionen auf, von welchen die Portionen 130 bis 160° und 200 bis 265° analysirt wurden.

I. Fraction 130 bis 160°.

0,3490 g gaben 1,0596 CO<sub>2</sub> und 0,4423 H<sub>2</sub>O.

II. Fraction 200 bis 265°.

0,3830 g gaben 1,2181 CO<sub>2</sub> und 0,4866 H<sub>2</sub>O.

	Gefunden	
	I.	II.
C	85,69	86,74
H	14,08	12,67
	99,77	99,41

Diese Zahlen beweisen, dafs Kohlenwasserstoffe vorliegen, und die Differenz zwischen den Resultaten beider Fractionen zeigt, dafs in dem höher siedenden Liquidum der Wasserstoff dem Kohlenstoff gegenüber vermindert ist.

Als Formeln, welche annähernd den von uns gefundenen Zahlen entsprechen, mögen folgende genannt werden :

	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
C	85,71	86,96	86,54 pC.
H	14,29	13,04	13,46 „

Es ergibt sich, dafs die Kohlenwasserstoffe wenigstens nicht völlig der Reihe der Paraffine oder der gesättigten Kohlenwasserstoffe angehören, da die letzteren mehr Wasserstoff, als wir gefunden haben, enthalten.

Jedenfalls ist es ein in der kleinen vorliegenden Quantität nicht zu trennendes Gemenge, und dieß wurde durch die Be-

handlung mit rauchender Salpetersäure bestätigt, welche bekanntlich die Paraffine nicht angreift. Rauchende Salpetersäure griff unsere Kohlenwasserstoffe z. Th. an, liefs jedoch einen andern Theil selbst in der Siedehitze ungelöst, während sich aus der Säure nach Zusatz von Wasser ein Oel abschied.

Da die Paraffine von ungefähr dem Siedepunkte der analysirten Kohlenwasserstoffe mehr Wasserstoff als wir gefunden hatten enthalten, so mußte der beigemengte Kohlenwasserstoff bedeutend weniger Wasserstoff besitzen, und nahe lag die Vermuthung, dafs Glieder der aromatischen Gruppe vorhanden waren. In der That gab das aus der Salpetersäure durch Wasser abgeschiedene Oel in Alkohol gelöst und nach Hofmann's Methode \*) mit Natriumamalgam, Aether und nachher Chlorkalklösung behandelt, eine Reaction, welche zwar weniger schön als mit einem Tropfen Anilin, aber doch der mit einem Tropfen Benzol auf dieselbe Art mit Salpetersäure, Natriumamalgam u. s. w. erhaltenen Reaction sehr ähnlich war.

Brom wurde durch die niedriger siedenden Portionen der Kohlenwasserstoffe nicht entfärbt, es färbten im Gegentheil die eindringenden Bromdämpfe die Flüssigkeit violettroth; die höher siedenden Portionen zeigten mit einem Tropfen Brom versetzt Erwärmung und Bildung von Bromwasserstoff, der als solcher entwich, ohne dafs Entfärbung eintrat. Jod löste sich ohne Einwirkung.

---

\*) Diese Annalen 55, 200.

---