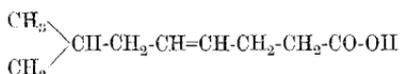


Das ist aber die Reaction, welche nach den Resultaten meiner früheren Untersuchungen immer dann eintritt, wenn das Bromatom zu dem Carboxyl in der  $\beta$ -Stellung sich befindet, sie ist vollkommen analog der Kohlenwasserstoffbildung aus den Hydrobromiden der  $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren. Es kann deshalb auch wohl kaum zweifelhaft sein, dass die Isononen-säure eine  $\gamma\delta$ -ungesättigte Säure von der Formel



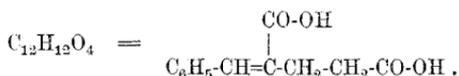
ist. Auch die daneben stattfindende Bildung einer Lactonsäure entspricht der Bildung der  $\beta$ -Oxysäuren aus den  $\beta$ -gebromten Säuren.

Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass die zu den Versuchen verwandte Glutarsäure sämmtlich nach der vorzüglichen Methode von Auger<sup>6)</sup> dargestellt wurde. Man erhält so bei nur einigermaßen vorsichtigem Arbeiten aus dem Trimethylenbromid 85—90 pC. der theoretischen Menge an Glutarsäure.

## I. Benzaldehyd und Glutarsäure;

von *Sebastian Roddel*.

*Benzalglutarsäure,*



Das Reactionsproduct, eine gelbbraune feste Masse, wurde mit Wasser übergossen und im Dampfströme destillirt, wobei die grösste Menge des angewandten Benzaldehyds unverändert überging. Im Destillat war ausser diesem und wenig Benzoë-säure nichts enthalten. Der Destillationsrückstand wurde dann mit Aether ausgeschüttelt. Dabei ging die neu gebildete Säure nebst harzigen Körpern in den Aether, während die Hauptmenge der nicht in Reaction getretenen Glutarsäure als Natriumsalz

<sup>6)</sup> Ann. Ch. Phys. [6] **22**, 356.

in der wässrigen Lösung blieb und aus dieser wiedergewonnen wurde. Die Aetherauszüge hinterliessen einen braunen schmierigen Rückstand, welcher so lange mit viel Wasser ausgekocht wurde, als dieses noch etwas aufnahm. Aus dem dann bleibenden dunklen harzigen Rückstande liessen sich auf keine Weise einheitliche Körper mit bestimmten Eigenschaften isoliren.

Die wässrigen Auszüge schieden beim Erkalten fast farblose Krystalle ab, aber diese schmolzen ganz unregelmässig, erweichten schon bei 112° und waren erst bei 157° ganz flüssig. Zur Trennung der Säuren erwiesen sich die Calciumsalze als sehr geeignet. Beim Neutralisiren des in siedendem Wasser gelösten Säuregemisches mit aufgeschlämmtem kohlensaurem Calcium schied sich die Hauptmenge in Form eines auch in siedendem Wasser nur wenig löslichen Salzes ab, welches abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wurde. Das Filtrat davon enthielt, wie die weitere Untersuchung zeigte, nur etwas zimmtsäures und benzoösaures Calcium.

Aus dem unlöslichen Calciumsalz liess sich die neue Säure leicht durch Salzsäure isoliren und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser ganz rein erhalten.

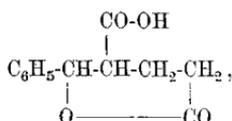
I. 0,2008 g der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,4812 CO<sub>2</sub> und 0,0989 H<sub>2</sub>O.

II. 0,232 g gaben 0,5573 CO<sub>2</sub> und 0,1125 H<sub>2</sub>O.

III. 0,2242 g „ 0,5372 CO<sub>2</sub> „ 0,1076 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	65,45	65,36	65,50	65,35
H	5,45	5,47	5,36	5,38

Dass die Säure nicht die Lactonsäure



sondern die damit isomere zweibasische Säure ist, beweist die Zusammensetzung ihrer unten beschriebenen Salze.

Die *Benzalglutarsäure* ist in siedendem Wasser ziemlich, in kaltem wenig löslich. Beim langsamen Abkühlen der heissen Lösung scheidet sie sich in prächtig seideglänzenden farblosen feinen Nadeln ab, die oft zu radialstrahligen kugeligen Gruppen vereinigt sind. In Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin ist sie fast unlöslich, in Aether löst sie sich, aber nicht gerade leicht. Sie schmilzt bei  $175^{\circ}$  und kann beträchtlich höher erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

*Benzalglutarsaures Calcium*,  $C_{12}H_{10}O_4Ca + H_2O$ , lässt sich am besten durch Zusatz von Chlorcalcium zu der siedenden, mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure erhalten. Es scheidet sich dabei als ein weisser krystallinischer Niederschlag ab. Das lufttrockne Salz enthält ein Molekül Wasser, welches es noch nicht bei  $150^{\circ}$ , sondern erst bei  $180^{\circ}$  abgiebt.

- I. 0,5031 g des lufttrocknen Salzes verloren bei  $100^{\circ}$  0,0031 g, bei  $150^{\circ}$  nicht mehr an Gewicht und gaben 0,2446  $SO_4Ca$ .  
 II. 0,2781 g des lufttrocknen Salzes verloren bei  $100^{\circ}$  und bei  $150^{\circ}$  nicht an Gewicht, bei  $180^{\circ}$  0,0174 g und gaben 0,1368  $SO_4Ca$ .

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{12}H_{10}O_4Ca + H_2O$	I.	II.
Ca	14,49	14,39	14,45
$H_2O$	6,52	—	6,25

*Benzalglutarsaures Baryum*,  $C_{12}H_{10}O_4Ba + H_2O$ . Das Salz ist viel leichter löslich als das Calciumsalz. In der einigermaßen verdünnten Lösung des Ammoniumsalzes erzeugt Chlorbaryum keinen Niederschlag. Es wurde durch Neutralisiren der heissen Säurelösung mit kohlensaurem Baryum dargestellt. Beim Verdunsten auf dem Wasserbade schied sich das Salz in sternförmigen Krystallaggregaten ab, beim langsamen Verdunsten der concentrirten Lösung im Vacuum wurden nur Krystallkrusten erhalten.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Salz enthält ebenso, wie das Calciumsalz, ein Molekül Wasser, welches es nicht bei  $150^{\circ}$ , aber bei  $180^{\circ}$  verliert.

- I. 0,2375 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° nur 0,0016 g, bei 150° nicht weiter an Gewicht und gaben 0,1449 SO<sub>4</sub>Ba.  
 II. 0,1507 g verloren bei 100° 0,0002 g, bei 150° nichts mehr und gaben 0,0937 SO<sub>4</sub>Ba.  
 III. 0,3774 g verloren bei 150° nur 0,0006 g, bei 180° 0,0175 H<sub>2</sub>O.

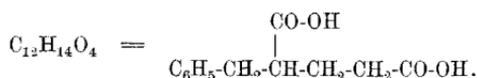
Berechnet für		Gefunden		
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Ba + H <sub>2</sub> O		I.	II.	III.
Ba	36,72	36,39	36,56	—
H <sub>2</sub> O	4,82	—	—	4,64

Die merkwürdige Thatsache, dass diese Salze noch nach dem Trocknen bei 150° die Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>Ba haben, führte uns, da wir anfänglich nicht höher erhitzt hatten, einige Zeit lang irre. Wir hielten sie für die Salze der zwei-basischen Oxysäure und die Säure selbst für die entsprechende einbasische Lactonsäure, allein es gelang nicht, Salze von dieser selbst darzustellen und die Untersuchung des Silbersalzes bewies darauf die Unrichtigkeit der Annahme.

*Benzalglutarsaures Silber*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>. Das Salz scheidet sich auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure als ein flockiger weisser recht lichtbeständiger Niederschlag ab, der auch in heissem Wasser unlöslich ist und beim Kochen damit nicht zersetzt wird. Der Sicherheit wegen wurde das Salz auch aus dem krystallisirten Baryumsalz durch Fällung bereitet. Die Analyse I ist mit dem so dargestellten Salze ausgeführt.

- I. 0,2099 g verloren bei 70° nicht an Gewicht und gaben 0,257 CO<sub>2</sub>, 0,0463 H<sub>2</sub>O und 0,1045 Ag.  
 II. 0,2956 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 70° nur 0,0006 g und gaben 0,368 CO<sub>2</sub>, 0,0677 H<sub>2</sub>O und 0,1466 Ag.  
 III. 0,3308 g verloren bei 70° 0,0003 g und gaben 0,4075 CO<sub>2</sub>, 0,0774 H<sub>2</sub>O und 0,1634 Ag.  
 IV. 0,2208 g verloren bei 70° 0,0003 g und gaben 0,2755 CO<sub>2</sub>, 0,0502 H<sub>2</sub>O und 0,1093 Ag.

Berechnet für		Gefunden			
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub>		I.	II.	III.	IV.
C	33,18	33,35	34,02	33,63	34,07
H	2,30	2,45	2,55	2,60	2,53
Ag	49,77	49,78	49,69	49,44	49,57

*Benzylglutarsäure,*

Die Benzalglutarsäure nimmt beim Behandeln mit Natriumamalgam in schwach alkalisch gehaltener Lösung zwei Wasserstoffatome auf. Die Reduction erfolgt eben so gut bei gewöhnlicher Temperatur, wie auf dem Wasserbade. Es wurde absichtlich ein sehr grosser Ueberschuss an Natriumamalgam angewandt, um sicher alle Säure zu reduciren. Beim nachherigen Ansäuern trübte sich die Flüssigkeit nur milchig und beim Ausschütteln mit Aether blieb eine farblose, sehr dickflüssige, in Wasser wenig lösliche Säure zurück, welche wir auf keine Weise weder durch Abkühlen, noch mit Lösungsmitteln zum Krystallisiren bringen konnten. Auch die aus den reinen Salzen wieder abgeschiedene Säure erstarrte nicht.

Wir haben die freie Säure nicht analysirt, sondern uns auf das Studium und die Analyse ihrer Salze, die in allen Eigenschaften von denen der Benzalglutarsäure verschieden sind, beschränkt.

*Benzylglutarsaures Calcium*,  $C_{12}H_{12}O_4Ca + \frac{1}{2}H_2O$ . Das Salz ist im Gegensatz zu dem benzalglutarsauren in Wasser leicht löslich. Es wurde durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Calcium bereitet und, nach dem Concentriren der Lösung auf dem Wasserbade, beim Verdunsten im Vacuum in harten Krystallkrusten erhalten.

0,2257 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,008 g, bei 150° nichts mehr und gaben 0,1122  $SO_4Ca$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{12}O_4Ca + \frac{1}{2}H_2O$	
Ca	14,87	14,62
H <sub>2</sub> O	3,34	3,54

*Benzylglutarsaures Baryum*,  $C_{12}H_{12}O_4Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Das Salz wurde wie das Calciumsalz bereitet. Es ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus nur sehr schwer. Fügt man zu der wässrigen Lösung Alkohol, so

scheidet es sich zunächst als schleimiger Niederschlag ab, aber dieser wird beim Stehen in der Flüssigkeit bald krystallinisch.

0,2587 g des lufttrocknen krystallinischen Salzes verloren bei 100° 0,029 g, bei 150° nichts mehr und gaben 0,1509 SO<sub>4</sub>Ba.

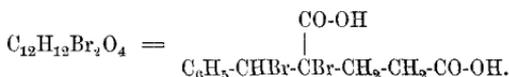
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Ba + 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	
Ba	34,07	34,29
H <sub>2</sub> O	11,19	11,21

*Benzylglutarsaures Silber*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>. Das durch Fällung bereitete Salz ist ein in kaltem und heissem Wasser gleich schwer löslicher weisser lichtbeständiger Niederschlag.

0,246 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 70° nicht an Gewicht und gaben 0,297 CO<sub>2</sub>, 0,0612 H<sub>2</sub>O und 0,1215 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub>	
C	32,92	33,03
H	2,76	2,75
Ag	49,39	49,54

*Dibrombenzylglutarsäure,*



Da die Benzalglutarsäure in allen indifferenten Lösungsmitteln sehr wenig löslich ist, liessen wir die berechnete Menge Brom auf die fein gepulverte, in Chloroform suspendirte Säure im zerstreuten Tageslichte einwirken. Trotz häufigen Umschüttelns fand die Entfärbung nur äusserst langsam statt und war nach acht Tagen noch nicht ganz beendet. Bromwasserstoff trat nur spurenweise auf. Schliesslich wurde abfiltrirt, die rückständige Masse mit Chloroform gewaschen und da sie in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich war, direct analysirt. Später fanden wir im reinen Aceton ein geeignetes Lösungsmittel. In guten Krystallen wurde sie so freilich auch nicht erhalten, aber da drei nach einander aus derselben Lösung erhaltene Krystallisationen ganz gleich aussahen und sich auch beim Erhitzen ganz gleich verhielten — sie zersetzten

sich bei 191—192<sup>o</sup>, ohne vorher zu schmelzen — durfte die Einheitlichkeit der Verbindung angenommen werden.

I. 0,2652 g der nicht weiter gereinigten Verbindung gaben 0,2564 AgBr.

II. 0,180 g der aus Aceton krystallisirten Verbindung gaben 0,1775 AgBr.

	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
Br	42,11	41,14	41,96

*Monobrombenzylglutarsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>4</sub>. Concentrirte wässrige Bromwasserstoffsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur fast ohne Einwirkung auf die darin ganz unlösliche Benzalglutarsäure. Erst bei längerem Erwärmen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100<sup>o</sup> fand Vereinigung statt. Das Product wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Es schmolz bei 158—159<sup>o</sup> unter Zersetzung, war, wie das Dibromid, in allen gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich und wurde aus diesem Grunde ohne weitere Reinigung analysirt.

0,189 g der im Vacuum zum constanten Gewicht getrockneten Verbindung gaben 0,1171 AgBr.

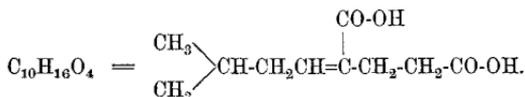
	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> BrO <sub>4</sub>	Gefunden
Br	26,58	26,37

Die ausserordentliche Schwierigkeit, grössere Mengen von Benzalglutarsäure zu bereiten, hat leider ein genaueres Studium dieser Additionsproducte verhindert.

## II. Isovaleraldehyd und Glutarsäure;

von *Emil Bronnert*.

### 1. Isovaleralglutarsäure,



*Darstellung aus Isovaleraldehyd, glutarsaurem Natrium und Essigsäure-Anhydrid.* Die geringe Ausbeute an dieser