

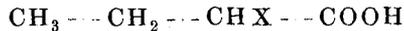
kohlenstoffreicherer Rückstand ungelöst. — Die gelbe unlösliche Verbindung könnte obiger Formel nach als eine der Sulfophloroglucingerbsäure entsprechende Rufigallussäure betrachtet werden. Sie zeigt indessen mit Schwefelsäure oder mit Kalilauge keine Reactionen, welche denjenigen der Rufigallussäure ähnlich wären.

Florenz, *Istituto superiore*.

### 11. Carl Hell: Ueber Versuche zur Darstellung der Methyläthyl-essigsäure und die Synthese eines Korksäureäthylesters.

(Eingegangen am 14. Januar.)

In der Abhandlung von Prof. Erlenmeyer und mir über Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs haben wir die Vermuthung ausgesprochen, dass die active Valeriansäure Methyläthyl-essigsäure sein könne. Da uns das nöthige Material fehlte, um durch das Studium der Zersetzungsprodukte der activen Valeriansäure den stricten Beweis zu liefern, dass sie Methyläthyl-essigsäure sei, so hatten wir uns vorgenommen, die Synthese dieser letzteren Säure zu versuchen. Wir hielten es für möglich, dieselbe zu bewerkstelligen, indem wir das Halogen in einer  $\alpha$ -Halogenpropionsäure durch Aethyl, oder in einer Halogenbuttersäure von der Constitution



durch Methyl substituirten.

Ich habe mich nun schon seit längerer Zeit mit Versuchen beschäftigt, die letzterwähnte Synthese zur Ausführung zu bringen.

Ich benutzte als Ausgangspunkt die Monobrombuttersäure, welche man erhält, wenn man reine bei  $161^{\circ}$  —  $164^{\circ}$  siedende Gärungsbuttersäure und Brom zu gleichen Molekulargewichten im geschmolzenen Rohr bei  $130^{\circ}$  —  $140^{\circ}$  erhitzt<sup>1)</sup>.

Ich führte zunächst die so gewonnene Säure in ihren Aethyl-ester über, indem ich sie in dem mehrfachen Volumen Alkohol löste und in die Lösung Chlorwasserstoffgas einleitete. Nach häufig wiederholtem Destilliren des gewaschenen und getrockneten Produkts erhielt ich den

<sup>1)</sup> Schon Gorup-Besanez und Klincksieck Ann. Ch. Ph. 118, 248, R. Schneider daselbst 120, 279, Friedel und Machuca daselbst 120, 280 haben dieses Verfahren angegeben; dass die Substitution des Wasserstoffs durch Brom schon bei der Temperatur des Wasserbades vor sich gehen soll, wie Naumann Ann. Ch. Ph. 119, 115 angiebt, habe ich eben so wenig wie Markownikoff ibid. 153, 243 bestätigen können. Nach 6stündigem Erhitzen im Wasserbade zeigte sich in dem Rohre nicht der geringste Druck.

## Monobrombuttersäureäthylester

als eine wasserhelle Flüssigkeit, die unter 748<sup>mm</sup> Druck bei 171°—172° (uncorr.) siedete. Diese Beobachtung weicht von der von Gorup-Besanez und Klincksieck (175°—185°), Schneider (185°) und Cahours<sup>1)</sup> (175°—178°) nicht unerheblich ab. Ich habe mich deshalb durch öfters wiederholte Versuche überzeugt, dass der Siedepunkt von reinem Brombuttersäureester, bei dessen Analysen ich gut stimmende Resultate erhalten hatte, in der That bei der von mir angegebenen Temperatur liegt.

Um die Substitution des Broms durch Methyl zu bewerkstelligen, wurden gleiche Molekulargewichte Ester und Methyljodür mit der nöthigen Menge fein vertheilten Silbers in ein Rohr eingeschlossen und bei etwa 120° erhitzt.

Schon nach einigen Stunden hatte sich Halogensilber in beträchtlicher Menge gebildet. Beim Aufschmelzen der Spitze des Rohrs entwichen Ströme eines brennbaren Gases, welches nicht näher untersucht wurde, aber unzweifelhaft aus Dimethyl bestand. Der Rückstand in dem Rohr wurde hierauf mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten des Aethers der fractionirten Destillation unterworfen. Der Siedepunkt stieg sehr rasch über 200°, und bei 230—240° ging die grösste Menge des gebildeten Produkts über. Die Antheile der Fractionen unterhalb 200° und namentlich bei dem Siedepunkte des Valeriansäureester waren so unbedeutend, dass man schon ohne nähere Untersuchung überzeugt sein konnte, dass die Reaction nicht in dem gewünschten Sinne verlaufen war.

Ich glaubte nun bessere Erfolge mit dem Jodbuttersäureester zu erzielen, und habe deshalb diesen bis jetzt noch nicht bekannten Körper dargestellt.

Die Ueberführung des Brombuttersäureesters in die entsprechende Jodverbindung gelingt leicht nach der Methode, welche Perkin und Duppa bei der Darstellung der Jodessigsäure aus Chloressigsäure angewendet hatten, durch Erhitzen des im mehrfachen Volumen Alkohol gelösten Brombuttersäureesters mit feingepulvertem Jodkalium. Die Flüssigkeit färbt sich bald, namentlich, wenn sie dem Lichte ausgesetzt ist, braun, und nach 3 Stunden fortgesetzten Kochens am aufsteigenden Kühler ist in der Regel die Umwandlung vollendet. Nach dem Abdestilliren des Alkohols trennt man den gebildeten Jodbuttersäureester durch Wasser von dem ausgeschiedenen Bromkalium, trocknet ihn mit Chlorcalcium und reinigt ihn durch Destillation.

Der Siedepunkt steigt sehr rasch bis 190°, und bei 192° ist alles überdestillirt. Der Siedepunkt des

1) Gm. Hdb. Suppl. 837.

### Jodbuttersäureäthylesters

liegt demnach bei 190—192°. Ein kleiner Theil wird bei der Destillation zersetzt, und das Destillat ist von ausgeschiedenem Jod braun gefärbt. Durch Schütteln mit Quecksilber kann dasselbe von Jod befreit werden. Es stellt dann eine schwere, stark lichtbrechende, nur schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar, welche jedoch stets etwas Jodquecksilber aufgelöst erhält, weshalb auf eine Analyse verzichtet werden musste.

Mit Methyljodür und Silber in eine Röhre eingeschlossen, wurde die Erhitzung diesmal im Wasserbade vorgenommen. Auch bei dieser Temperatur hatte sich reichlich Jodsilber gebildet, aber beim Oeffnen des Rohrs war nicht der geringste Druck zu bemerken, es konnte jedoch eine grosse Menge unverändertes Methyljodür wieder abdestillirt werden.

Das Silber hatte also bei dieser Temperatur so gut wie gar nicht auf das Methyljodür eingewirkt, dagegen war der Jodbuttersäureester vollständig zersetzt worden. Denn nach dem Extrahiren mit Aether und Abdestilliren desselben war in dem zurückbleibenden Produkte keine Spur von Jod mehr nachzuweisen. Der Siedepunkt stieg wieder sehr rasch auf 230°, und bis 240° war die ganze Masse überdestillirt.

Wie aus diesem Versuche hervorgeht, findet die Herausnahme des Jods aus dem Jodbuttersäureester bei einer viel niedrigeren Temperatur statt, als aus dem Methyljodür, und wie ich glaube annehmen zu dürfen, ist dasselbe auch bei dem Brombuttersäureester nur in weniger schroffer Weise der Fall. Es bleibt jetzt nur noch die Einwirkung des Silbers auf Methyljodür und Chlorbuttersäureester resp. Methylbromür und die verschiedenen Halogenbuttersäureester zu untersuchen; vielleicht, dass bei diesen Combinationen die Bindung der Halogenatome bei weniger entfernten Temperaturgraden von Statten geht und so die Synthese der isomeren Valeriansäure gelingt! Ich behalte mir jedenfalls vor, in dieser Richtung meine Versuche weiter zu führen.

Dafür, dass sich keine nachweisbare Menge von Valeriansäure gebildet, habe ich noch folgenden Beweis. Alle bei der Einwirkung des Silbers sowohl auf Brom- und Jodbuttersäureester und Methyljodür erhaltenen und bei 110—150° siedenden Produkte wurden sorgfältig gesammelt. In dieser Fraction, deren Menge freilich nicht ganz ein Gramm betrug, musste jedenfalls aller Valeriansäureester, wenn er sich gebildet hatte, enthalten sein. Sie wurde mit alkoholischem Kali verseift, nach dem Abdampfen zur Trockene das gebildete Salz mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Aus dem sauren Destillate wurden durch fractionirte Sättigung mit kohlensaurem Silber 4 Silbersalze dargestellt.

Dieselben geben beim Glühen folgende Resultate:

I.	Krystallisation	lieferte	54,85	pCt.	Ag
II.	-	-	55,44	-	-
III.	-	-	55,45	-	-
IV.	-	-	55,65	-	-

Reines buttersaures Silber enthielt 55,38 pCt Ag.

Wie aus diesen Bestimmungen hervorgeht, hat sich keine Valeriansäure gebildet, denn wenn dieselbe in einigermaßen erheblicher Menge vorhanden gewesen wäre, so müsste sie in der ersten Krystallisation zum Vorschein gekommen sein <sup>1)</sup>.

Der bei 230—240<sup>o</sup> überdestillirte Hauptantheil der verschiedenen Reactionsprodukte wurde einer häufig wiederholten Destillation unterworfen, und es gelang so daraus eine bei 233—235<sup>o</sup> constant siedende Portion zu erhalten, welche sich bei der Analyse als reiner

#### Korksäureäthylester

auswies.

Derselbe ist eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch, leichter als Wasser (bei 15<sup>o</sup> ist sein spec. Gewicht 0,991), mit demselben nicht mischbar, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich. Ein Versuch, denselben mit weingeistigem Kali zu verseifen, gelang nicht besonders. Es wurde zwar aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff ein krystallisirter Körper abgeschieden, welcher bei höherer Temperatur schmilzt; derselbe war aber von einem schmierigen Körper begleitet und wurde in so geringer Menge erhalten, dass die Reindarstellung und genaue Feststellung seiner Eigenschaften vor der Hand nicht möglich war.

Ich kann deshalb noch nicht entscheiden, ob die auf diese Weise synthetisch gebildete Korksäure mit der bei der Oxydation der Fette oder des Korks durch Salpetersäure erhaltenen identisch oder nur isomer ist. Dies ist um so weniger möglich, als die bis jetzt vorhandenen Angaben über Korksäure und ihre Verbindungen sehr schwankend sind, und Arppe, der, wie es scheint, dieselbe am reinsten erhalten hatte, keine Mittheilungen über ihren Aethylester gemacht hat.

Ich habe mich deshalb entschlossen, in Gemeinschaft mit Herrn Michler im hiesigen Laboratorium durch Oxydation von Palmfett mit Salpetersäure eine grössere Menge reiner Korksäure und deren Aethylester darzustellen, um so ein vergleichendes Studium mit den synthetisch erhaltenen Produkten vornehmen zu können. Wir werden dabei auch zu gleicher Zeit das chemische Verhalten dieser interessan-

<sup>1)</sup> Das Auftreten von Buttersäure darf durchaus nicht überraschen, denn wie schon erwähnt, zersetzt sich der Jodbuttersäureester theilweise bei der Destillation, indem unter Bildung kohlenstoffreicher Produkte wahrscheinlich zuerst Jodwasserstoff austritt, der dann unter Abscheidung von Jod einen andern Theil des Jodbuttersäureesters zu Buttersäureester reducirt.

ten Säure einer eingehenden Untersuchung unterziehen, und hoffen, darüber in Bälde der chemischen Gesellschaft weitere Mittheilungen machen zu können.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium, im Monat December.

## 12. Ladenburg: Die Pentachlorbenzole.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Einer kürzlich von mir veröffentlichten Notiz über diesen Gegenstand habe ich heute noch Folgendes nachzutragen: Durch die Güte der Herren A. W. Hofmann und Limpricht sind mir zwei Präparate zugekommen, welche beide von Herrn Otto dargestellt und von seiner Hand als Pentachlorbenzol etikettirt waren. Das letztere befand sich in der Greifswalder Sammlung und wog etwa 0,5 Gr.; das andere war zum Zweck einer Dampfdichtebestimmung an Hrn. Hofmann gesandt worden; es waren gegen 2 Gr. Der Schmelzpunkt des Greifswalder Präparats war 224—225°, der des andern 219—223°. Zwei Chlorbestimmungen dieser Substanz ergaben 74.39 pCt. und 74.06 pCt. Cl. Danach kann kein Zweifel sein, dass beide Präparate fast reines Hexachlorbenzol sind, das bei 225° schmilzt und 74.74 pCt. Cl. verlangt. Durch den folgenden Versuch habe ich nachgewiesen, dass das erstere keine Spur einer bei 198° schmelzenden Verbindung enthält. Ich behandelte etwa 1 Gr. desselben mit ungenügenden Mengen von kochendem Alkohol. Aus der Lösung wurden die beim Erkalten anschliessenden Krystalle A<sub>1</sub> entfernt, der bleibende Alkohol verdunstet, der Spuren von Krystallen A<sub>2</sub> hinterliess. Der in Alkohol ungelöste Rückstand wurde aus heissem Benzol krystallisirt, wobei auch wieder die sofort entstandenen Krystalle A<sub>3</sub> von den in Lösung bleibenden A<sub>4</sub> getrennt wurden. Mit allen vier Portionen wurden Schmelzpunktbestimmungen ausgeführt, welche folgende Zahlen lieferten:

A<sub>1</sub> : 222—224° A<sub>2</sub> : 210—222° A<sub>3</sub> : 218—221° A<sub>4</sub> : 224—225°

Hierdurch scheint mir die Unrichtigkeit der Otto'schen Angaben dargethan zu sein, und es bleiben demnach für die Existenz eines zweiten Pentachlorbenzols nur Jungfleisch's Arbeiten übrig. Auch Hrn. Jungfleisch habe ich um ein Präparat gebeten, bis jetzt aber keines erhalten, trotzdem habe ich die Hoffnung darauf noch nicht aufgegeben.

Uebrigens hält Jungfleisch, wie aus einer Notiz im *Bulletin de la Soc. chimique* (T. XVIII, 531) zu ersehen, seine früheren Angaben in Bezug auf diese Verbindung aufrecht, er verspricht sogar in einer spätern Mittheilung Derivate derselben zu beschreiben. Einstweilen giebt er keine neuen Resultate an. Dagegen findet er geeignet,