

In wie weit Temperaturerhöhung oder Mengenverhältnisse von Alkohol und Ammoniak die Reaction beeinflussen, bin ich eben beschäftigt festzustellen. Ebenso will ich versuchen aus dem vorläufig als zweifach geschwefelter Allophansäureäthyläther angenommenen Körper durch Zusammenreiben mit Barythydrat das Bariumsalz einer zweifach geschwefelten Allophansäure zu erhalten. Ich hoffe durch diese, sowie andere Reactionen die Natur des Körpers sicher feststellen zu können.

Schliesslich behalte ich mir vor, Sulfoeyansäure in statu nascendi auch auf andere Alkohole einwirken zu lassen und hoffe der Gesellschaft bald weitere Mittheilungen machen zu können.

Leipzig, den 9. März 1877.

Chemisch-physikalisches Universitäts-Laboratorium.

116. Carl Hell und A. Waldbauer: Ueber die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Monobromisobuttersäure.

(Eingegangen am 10. März.)

In einer mit E. Lauber gemeinschaftlich in diesen Berichten ¹⁾ veröffentlichten Untersuchung hatte der Eine von uns als hauptsächlichstes Einwirkungsprodukt des alkoholischen Kalis auf α -Monobrombuttersäure feste, bei 70° schmelzende Crotonsäure erhalten, und zugleich Parallelversuche mit der α -Bromisobuttersäure in Aussicht gestellt. Der Umbau des hiesigen chemischen Laboratoriums hat die Ausführung dieser Arbeiten längere Zeit verzögert, so dass es uns jetzt erst möglich ist, über die dabei erhaltenen Resultate ausführlichere Mittheilung zu machen.

Als Ausgangspunkt zu diesen Versuchen diente reine Monobromisobuttersäure, welche durch Erhitzen gleicher Molekulargewichte Brom und Isobuttersäure vom Siedepunkt 154—155° in zugeschmolzenen Röhren auf 140° dargestellt wurde. Der gelblich gefärbte Inhalt der Röhren beginnt nach dem Oeffnen derselben unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung zu erstarren und durch Absaugen und Umkrystallisiren aus Aether kann daraus die reine Säure erhalten werden.

Die Monobromisobuttersäure ist eine vollkommen weisse, fast geruchlose, krystallinische Masse, welche beim langsamen Verdunsten aus Aether in grösseren, tafelförmigen Krystallen erhalten werden kann; sie schmilzt bei 48° zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit und erstarrt wieder bei 47.5°. Markownikoff ²⁾

¹⁾ Diese Berichte VII, 560.

²⁾ Jahresberichte 1866, 314.

giebt den Schmelzpunkt derselben bei 42° und später ¹⁾ bei 45° liegend an, wir glauben jedoch, da wir bei wiederholtem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln stets den Schmelzpunkt 48° beobachteten, unserer Angabe mehr Vertrauen schenken zu dürfen. Sie siedet unter gewöhnlichem Luftdruck und anfangs eintretender schwacher Zersetzung zwischen $198-200^{\circ}$; das Destillat erstarrt wieder krystallinisch und zeigt nach dem Abpressen und Umkrystallisiren wieder genau den obigen Schmelzpunkt. Ihr spezifisches Gewicht ist bei $60^{\circ} = 1.5225$ bei $100^{\circ} = 1.500$ bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Sie wirkt ähnlich wie die Chloressigsäure zerstörend auf die Epidermis ein und kann heftige Entzündungen derselben verursachen. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Bonzol und ähnlichen Lösungsmitteln ist sie ohne Veränderung löslich. Mit kaltem Wasser zusammengebracht wird sie vielleicht in Folge einer Hydratbildung flüssig und sinkt als schweres Oel zu Boden, das sich beim gelinden Erwärmen löst und beim Erkalten wieder auscheidet. Beim Stehen über Schwefelsäure wird sie nach Verdunstung des Wassers wieder krystallinisch und zeigt dann wieder den unveränderten Schmelz- und Erstarrungspunkt. Mit Wasser am aufsteigenden Kühler längere Zeit gekocht, wird sie vollständig zerlegt in Bromwasserstoff und Oxyisobuttersäure, deren Schmelzpunkt bei 80° gefunden wurde. Durch wässrige Silbernitratlösung wird sie schon in der Kälte, rascher in der Wärme unter Abscheidung von Bromsilber so vollständig zersetzt, dass sich auf diese Weise eine einfache Bestimmung ihres Bromgehalts ausführen lässt.

Von dieser ganz reinen Säure haben wir durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre alkoholische Lösung den Aethylester dargestellt und gefunden, dass derselbe ganz constant vom ersten bis letzten Tropfen bei 160° (corr. 162.7°) unter 746 Mm. Bar. siedet, eine Beobachtung, die mit der Markownikoff's ²⁾ (160° und corr. 163.6 unter 761.9 Mm. Bar. fast genau übereinstimmt und wenn man berücksichtigt, wie sehr der Siedepunkt einer Verbindung durch geringe Verunreinigungen beeinflusst wird, wohl am unzweideutigsten für die absolute Reinheit der angewandten Säure spricht.

Eine Lösung der so erhaltenen reinen Säure (100 Gewth.) in absolutem Alkohol wurde in die gleichfalls alkoholische Lösung von frisch geschmolzenem Kalihydrat (75 Gewth.) langsam einfließen gelassen, wobei unter reichlicher Abscheidung von Bromkalium eine heftige, bis zum Sieden des Alkohols sich steigende Reaction eintritt, die man durch Einstellen in kaltes Wasser zu mässigen hat. Nach Beendigung derselben wird noch einige Zeit lang auf dem Wasserbade

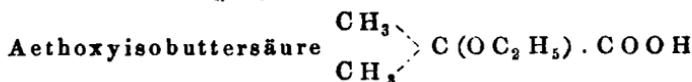
¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 153, 230.

²⁾ Annal. Chem. Pharm. 182, 336.

erwärmt, die Flüssigkeit vom Bromkalium abgesaugt und zur Entfernung des überschüssigen Kalihydrats Kohlensäure eingeleitet. Nachdem man das in geringer Menge ausgeschiedene Kaliumcarbonat durch Filtriren getrennt hat, wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand fast völlig zur Trockene eingedampft und hierauf mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei sich eine ziemlich starke Oelschichte abscheidet, die auf der Salzlösung schwimmt, auf Zusatz von mehr Wasser beim gelinden Erwärmen sich aber löst. Bei der Destillation im Wasserdampfstrom wird dann neben einem in geringer Menge auftretenden, nicht flüchtigen, harzähnlichen Körper ein saures Destillat erhalten, das mit kohlensaurem Natron neutralisirt und abgedampft, durch Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt, nach dem Verdunsten des letzteren die freie Säure liefert. Bei der fractionirten Destillation derselben ging der grösste Theil zwischen 175—180° über, und nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation gelang es, dieselbe zwischen 180—183° siedend zu erhalten. Reiner und von dem constanten Siedepunkt 180° unter 741 Mm. Bar. lässt sich diese Säure aus dem leicht und gut kry- enden Bariumsalz darstellen.

Dieselbe Säure wird auch, wie übrigens zu erwarten war, erhalten, wenn statt der freien Bromisobuttersäure der Aethylester derselben der Einwirkung des alkoholischen Kalihydrats unterworfen wird. Wir haben jedoch diesen letzteren Versuch für nicht überflüssig gehalten, da Hell und Lauber bei ihren Versuchen sich stets des Monobrombuttersäureäthylesters bedienten und somit der vollkommenen Gleichartigkeit wegen auch in dem jetzigen Falle die Anwendung des Aethylesters geboten erschien.

Diese Säure, welche als Hauptprodukt der Reaction des alkoholischen Kalis auf die Monobromisobuttersäure auftritt, ist, wie aus den Analysen der freien Säure sowohl, als auch ihrer zahlreich dargestellten Salze hervorgeht, als



zu betrachten. Dieselbe ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem, ätherischem Geruch und scharfem, brennendem Geschmack. Ihr specifisches Gewicht ist bei 0° = 1.0211 bei 16° = 1.0101 bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in kaltem, leichter in heissem Wasser auf, aus der heiss gesättigten Lösung scheidet sie sich beim Erkalten theilweise wieder ölig aus. Sie bildet meistens leicht lösliche und leicht krystallisirbare Salze, welche am besten durch Neutralisation der wässrigen Lösung, wozu zweckmässig das ursprüngliche, saure Destillat verwendet werden kann, mit den kohlensauren Salzen der

betreffenden Metalle dargestellt und durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann.

Das Silbersalz $C_6 H_{11} O_3 \cdot Ag$ (gef. 45.2 und 45.0 pCt., ber. 45.19 pCt. Ag) ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich aus der heissen, wässerigen Lösung in schönen, weissen Blättchen, die sich häufig blumenkohlartig angehäuft haben, aus. Im feuchten Zustande dem Licht ausgesetzt bräunen sie sich rasch.

Das Bleisalz $(C_6 H_{11} O_3)_2 Pb + H_2 O$ (gef. 42.4 pCt. Pb und 3.75 pCt. $H_2 O$, ber. 42.50 pCt. Pb und 3.70 pCt. $H_2 O$) ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt aus Wasser ausserordentlich leicht in schönen, weissen, durchscheinenden, oft gut ausgebildeten, säulenförmigen Krystallen.

Das Bariumsalz $(C_6 H_{11} O_3)_2 Ba + H_2 O$ (gef. 32.73 und 33.08 pCt. Ba und 4.28 pCt. $H_2 O$, ber. 32.77 pCt. Ba und 4.31 pCt. $H_2 O$) ist gleichfalls in Alkohol und Wasser, besonders in heissem, löslich, woraus es sich in schönen, durchsichtigen, dicken Prismen abscheidet.

Das Zinksalz $(C_6 H_{11} O_3)_2 Zn$ (gef. 20.97 pCt. Zn, ber. 19.95 pCt. Zn), ist frisch bereitet, leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus der heiss gesättigten, wässerigen Lösung in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen, die jedoch beim Trocknen in der Wärme oder über Schwefelsäure nach und nach Säure verlieren und in ein unlösliches, basisches Salz übergehen, (daher auch der bei der Analyse gefundene geringe Zinküberschuss.) Diese leichte Bildung basischer Salze ist überhaupt der Aethoxyisobuttersäure eigenthümlich, auch das Barium und Bleisalz verlieren, wenn das Trocknen bei zu hoher Temperatur über 110° ausgeführt wird, Säure und gehen in unlöslich basische Verbindungen über.

Dargestellt aber nicht analysirt wurden ferner das Kupfersalz und das Natriumsalz. Das erstere krystallisirt in schönen, grünen Blättchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, das letztere in wenig ausgebildeten, körnig krystallinischen Massen, die ausserordentlich leicht in Wasser und Alkohol sich lösen.

Ueber einige andere gleichzeitig mit der Aethoxyisobuttersäure auftretende Verbindungen werden wir später berichten.

Stuttgart, Februar 1877.

117. Carl Hell und E. Medinger: Ueber die Oxydation der im Rohpetroleum enthaltenen Säure $C_{11} H_{20} O_2$.

(Eingegangen am 10. März.)

Auf Seite 1216 des siebenten Jahrganges dieser Berichte haben wir Versuche mitgetheilt, welche wir zur Isolirung und Feststellung der Constitution einer Reihe von Säuren die im walachischen Steinöl enthalten sind, angestellt haben.