

bromten Fettsäureester keine sehr glatte ist, und dass dieselbe namentlich auch noch in einer andern Richtung erfolgt, als in der blossen Herausnahme der Halogenatome. Um über diese Verhältnisse noch näheren Aufschluss zu erhalten, haben wir die Einwirkung des Silbers auf den Monobromessigsäureäthylester als den einfachsten Repräsentanten einer gebromten Fettsäure näher studirt und werden, da diese Versuche gleichfalls zum Abschluss gebracht sind, in Bälde darüber berichten.

Stuttgart, chem. Laborat. d. techn. Hochschule, Februar 1880.

130. Carl Hell und O. Mühlhäuser: Ueber die aus Brombutter-säure entstehenden Säuren $C_8H_{14}O_4$.

(Eingegangen am 8. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In vorstehender Mittheilung haben wir über die bei der Silber-einwirkung auf Brombuttersäureäthylester entstehenden Produkte näher berichtet, und es bleibt uns noch übrig, die hierbei gebildeten mit der Korksäure isomeren Säuren etwas eingehender zu charakterisiren. Wie erwähnt, sind es hauptsächlich drei Säuren, deren Isolirung und Reindarstellung uns gelungen ist: 1) eine mit Wasserdämpfen flüchtige ölförmige Säure. 2) eine hochschmelzende, schwer lösliche, krystallisirbare Säure. 3) Eine niederer schmelzende, leichter lösliche, gleichfalls krystallisirbare Säure.

Die Gewinnung der flüchtigen Säure bietet keine Schwierigkeit. Sie lässt sich durch einfache Destillation mit den Wasserdämpfen, Ausschütteln des Destillats mit Aether und Verdunsten des letzteren, erreichen. Man erhält so ein wasserhelles, verhältnissmässig dünnflüssiges Oel, welches in Alkohol und Aether leicht, aber auch in Wasser ziemlich löslich ist, und beinahe dasselbe spec. Gew. wie dieses besitzt, was daraus gefolgert werden kann, dass sich die ungelöst gebliebenen Oeltropfen längere Zeit in jeder Lage innerhalb der Flüssigkeit im Gleichgewicht erhalten. Zur Bestimmung des Siedepunktes, sowie zu einer Analyse der freien Säure reichte die vorhandene kleine Menge nicht hin; wir mussten uns mit der Analyse zweier fraktionirt gefällter Silbersalze begnügen. Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure wird durch Silbernitrat das Silbersalz als weisser, flockiger Niederschlag gefällt. Beim Erhitzen liefert dasselbe unter Verbreitung eines schmalzartigen Geruchs ein öliges Sublimat, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt.

Die I. Fällung hinterliess 55.75 pCt. Ag; die II. Fällung 55.74 pCt. Ag. Eine mit der I. Fällung ausgeführte Elementaranalyse ergab: 24.89 pCt. C. und 2.82 pCt. H.

Diese Zahlen stimmen somit sehr gut mit der Formel des korksauren Silbers $C_8 H_{12} O_4 . Ag_2$, welche 55.67 pCt. Ag; 24.75 pCt. C; 3.09 pCt. H verlangt überein. Die Eigenschaften der freien Säure passen dagegen weniger auf eine Dicarbonsäure, welche man als einen festen, krystallisirten Körper sich vorzustellen gewohnt ist. Auch wir waren so sehr in dieser Vorstellung befangen, dass wir dieser öligen Säure anfänglich keine Aufmerksamkeit schenkten, sondern sie für Buttersäure hielten. Erst das Auftreten derselben beim Verseifen der höchst siedenden Fraktionen des Esters und eine genauere Beobachtung ihrer Eigenschaften, lehrten uns unsern Irrthum erkennen. Leider besaßen wir dann nicht mehr genügendes Material um eine Untersuchung derselben erschöpfender durchzuführen und die letzten Zweifel über ihre Zusammensetzung zu heben.

Von Säuren, welche eine ähnliche procentische Zusammensetzung besitzen, kommen hier nur Buttersäure oder Crotonsäure in Betracht. Die erstere kann es nicht sein; dagegen spricht das grössere spec. Gewicht, der ganz verschiedene Geruch und das sonstige Verhalten. Grössere Wahrscheinlichkeit hat schon die Annahme, diese ölige Säure mit der bis jetzt gleichfalls noch nicht in fester Form erhaltenen Isocrotonsäure zu identificiren und in der That ergiebt sich bei einem Vergleich der Eigenschaften der beiden Körper grosse Uebereinstimmung, wenn auch nicht geläugnet werden darf, dass Andererseits wieder manche Verhältnisse dagegen sprechen. Für die Identität unserer öligen Säure mit Isocrotonsäure spricht der flüssige Aggregatzustand, der Geruch, das spec. Gewicht und dann namentlich die Bildung eines krystallinisch erstarrenden Sublimates beim Erhitzen des Silbersalzes, was auf den bekannten Uebergang der Isocrotonsäure in die gewöhnliche, feste Crotonsäure beim Erhitzen zurückgeführt werden kann. Gegen die Identität der beiden Körper lässt sich einwenden, dass die bei 170° siedende Isocrotonsäure und ihr jedenfalls noch niedriger siedende Aethylester kaum noch in den bei 240° und darüber siedenden Fraktionen des Korksäureesters zugegen sein dürfte, und dass, wenn dies trotzdem der Fall sein sollte, derselbe bei der Behandlung mit einer so starken Bromwasserstoffsäure, wie sie zur Verseifung diente, nicht wohl unverändert geblieben wäre, sondern als doppelt gebundenen Kohlenstoff enthaltende Säure eine Verbindung mit der Bromwasserstoffsäure eingegangen hätte.

Doch darüber können nur erneute Untersuchungen entscheiden und wir müssen daher den bestimmteren Beweis für das jedenfalls sehr interessante Auftreten der Isocrotonsäure bei dieser Reaktion auf spätere Zeiten verschieben.

Die Trennung der beiden krystallisirbaren Säuren, welche das Hauptprodukt der Verseifung des Esters bilden, ist vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser gleichfalls ohne grosse Schwierig-

keiten zu erreichen. Die erhebliche Löslichkeitsverschiedenheit derselben ergibt sich am besten aus der Beobachtung, dass wenn aus einem in etwa der 20fachen Menge heissen Wassers gelöstem Gemenge der beiden Säuren beim Erkalten die schwerer lösliche hochschmelzende Säure herauskrystallisirt ist, man bis auf die Hälfte eindampfen muss, um eine Krystallisation der leichter löslichen Säure zu erzielen. Zweckmässig trennt man auch die Säuren dadurch von einander, dass man sie in die leicht löslichen Alkalisalze überführt und diese in entsprechender Verdünnung mit stärkeren Mineralsäuren versetzt. Die hochschmelzende Säure fällt hierbei sogleich als pulveriger Niederschlag aus, während die niederschmelzende Säure erst nach Concentration der Lösung herauskrystallisirt. Durch öfteres Umkrystallisiren oder Wiederholung dieses Fällungsverfahrens gelingt es leicht die beiden Säuren vollkommen rein zu erhalten.

Die hochschmelzende Säure krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung beim Erkalten in feinen, weissen, federförmig vereinigten mikroskopischen Nadeln; sie schmilzt zwischen $184 - 185^{\circ}$ und erstarrt zuerst glasartig, geht jedoch nach kurzer Zeit wieder in den krystallinischen Zustand über. Einmal geschmolzen und wieder erstarrt fängt die Säure schon bei 170° an theilweise zu schmelzen; bis bei 185° vollständige Schmelzung eingetreten ist. Sie sublimirt zum Theil unzersetzt in schönen, glänzenden Blättchen; zum Theil bildet sich hierbei ein Oel, welches aus einem Anhydrid besteht. Sie löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether auf.

Ihr Ammoniumsalz ist beständig, die Lösung desselben lässt sich, ohne dabei in die freie Säure überzugehen, auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampfen. Beim langsamen Verdunsten bilden sich grössere und kompaktere Krystalle, wahrscheinlich von einem sauren Salze. Die Zusammensetzung der Säure wurde durch eine vollständige Analyse ihres Silberosalzes festgestellt. Dasselbe wird beim Fällen des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber als ein weisser, pulveriger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag erhalten.

	Gefunden	Berechnet $C_8H_{12}O_4 \cdot Ag_2$
Ag	55.73 pCt.	55.67 pCt.
C	25.08 -	24.75 -
H	3.76 -	3.09 -

Der Aethylester dieser Säure ist durch Alkalien nicht, durch Bromwasserstoff bei 100° nur schwierig verseifbar. Es ergibt sich dies daraus, dass unter den Verseifungsprodukten des Estergemenges mit Alkalien diese hochschmelzende Säure gar nicht auftritt, sowie, dass der beim Verseifen mit Bromwasserstoff unangegriffen gebliebene Theil des Esters nur noch aus dem Ester dieser hochschmelzenden Säure besteht. Wie ein direkter Versuch gezeigt hat, wird, wenn

dieser unverändert gebliebene Ester aufs Neue mit Bromwasserstoff behandelt wird, einzig und allein diese hochschmelzende Säure erhalten.

Die niedrig schmelzende Säure scheidet sich beim Eindampfen in grösseren, besser ausgebildeten Krystallen aus, welche im reinen Zustande bei 127° schmelzen und beim Erkalten sogleich wieder krystallinisch erstarren. Bei höherer Temperatur beginnt sie unter Verbreitung eines eigenthümlichen Fettsäuregeruchs zu destilliren, es tritt Wasser aus, und bildet sich ein beim Erkalten nicht mehr erstarrendes Anhydrid, das im Wasser als Oeltropfen zu Boden sinkt und erst nach längerem Kochen in demselben sich wieder löst, um die ursprüngliche krystallisirte Säure zu geben. Ein festes Sublimat, wie bei der höher schmelzenden Säure, konnte nicht erhalten werden. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich. Ihr Ammoniumsalz ist gleichfalls auf dem Wasserbade ohne Zersetzung verdampfbar, es ist aber viel löslicher und schwieriger krystallisirt zu erhalten, als das der hochschmelzenden Säure. Ihre Zusammensetzung entspricht wieder der einer Korksäure.

Die freie Säure ergab:

		$C_8H_{14}O_4$ verlangt:
C	54.82 pCt.	55.17 pCt.
H	8.45 -	8.05 -

das in weissen Flocken fällbare, lichtbeständige Silbersalz lieferte:

		$C_8H_{12}O_4 \cdot Ag_2$ verlangt:
Ag	55.77 pCt.	55.67 pCt.
C	24.79 -	24.75 -
H	3.25 -	3.09 -

Ihr Aethylester ist durch Alkalien verseifbar, wenn auch schwer, leicht wird diess jedoch durch Erhitzen mit starker Bromwasserstoffsäure erreicht.

Aus den hier mitgetheilten Resultaten ergibt sich, dass, abgesehen von der flüchtigen ölförmigen Säure, welche wahrscheinlich mit der Isocrotonsäure identisch ist, bei der Einwirkung des Silbers auf Brombuttersäure zwei Säuren von der Zusammensetzung der Korksäure erhalten werden, welche sowohl unter sich, als auch von den durch die gleiche Reaktion aus Bromisobuttersäure entstehenden zwei isomeren Säuren bestimmt verschieden sind. Da auch die durch Oxydation entstehende Korksäure, wie eine neuerdings begonnene genaue Untersuchung derselben und ihrer Salze noch bestimmter nachweisen wird, durchaus verschieden ist, so sind jetzt im Ganzen 5 isomere Korksäuren bekannt, deren Bildungs- und Constitutionsverhältnisse demnächst eine nähere Besprechung finden sollen.

Stuttgart, chem. Laborat. der techn. Hochschule, Februar. 1880.