

Am meisten nähert sich die Oxydationspimelinsäure in ihren Eigenschaften der von Bauer und Schuler¹⁾ aus dem Amylenbromid dargestellten Isopimelinsäure, doch sind auch hier noch ausgedehnte in einer Hand vereinigte vergleichende Untersuchungen nöthig, ehe man diese Frage mit Sicherheit entscheiden kann.

Eine genaue Untersuchung der Oxydationspimelinsäure und ihrer Salze wird gegenwärtig ausgeführt.

Stuttgart, Chem. Labor. d. techn. Hochschule (organisch-synth. Abtheilung). Juli 1884.

499. Carl Hell und G. Lump: Ueber Normalbutylmalonsäure, eine neue isomere Pimelinsäure.

(Eingegangen am 18. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Verschiedenheit der von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Fr. Gantter in den Oxydationsprodukten des Ricinusöls aufgefundenen Pimelinsäure von den bis jetzt bekannten hat das Interesse für neue Isomeren dieser Säure geweckt, um durch die Darstellung solcher von bekannter Constitution und ein vergleichendes Studium ihrer Eigenschaften auch Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution der Oxydationspimelinsäure zu gewinnen. Wir haben daher versucht, von der normalen Capronsäure in bekannter Weise durch Ueberführung in das Monobromsubstitutionsprodukt und Ersatz des Halogenatoms durch die Cyangruppe zu einer Pimelinsäure zu gelangen, welche, da das Halogenatom bei der direkten Substitution in der α -Stellung einzutreten pflegt, als eine Normalbutylmalonsäure betrachtet werden musste. Unsere Versuche haben diese Voraussetzungen in jeder Weise bestätigt.

Zum Ausgangspunkt unserer Versuche diente eine Capronsäure, welche nach Angaben der Bezugsquelle Dr. Th. Schuchardt in Görlitz aus den Rückständen der Gährungsbuttersäure durch fraktionirte Destillation gewonnen war. Sie wurde einer wiederholten Fraktionirung unterworfen und der zwischen 200—207° siedende Antheil mit gleichen Molekülen Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhitzt, bis die Farbe des Broms verschwunden war und einer weingelben Platz ge-

¹⁾ Jahresber. f. Chem. 1877, 722; 1878, 733.

macht hatte. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs in etwa dem gleichen Volumen starken Alkohols gelöst und durch Einleiten von Salzsäuregas in den Aethylester übergeführt. Derselbe wurde durch Zusatz von Wasser aus der alkoholischen Lösung abgeschieden, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Wasserdampfstrom überdestillirt, wobei ein verhältnissmässig geringer, mit den Wasserdämpfen nicht flüchtiger, wahrscheinlich aus höher gebromten Produkten bestehender Rückstand hinterblieb. Ein Theil des so gereinigten Monobromcapronsäureesters wurde nach dem Trocknen über Chlorcalcium für sich destillirt. Unter sehr geringer Bromwasserstoffentwicklung ging das meiste zwischen 205—215^o über. Von den zwischen 205—210^o und 210—215^o übergehenden, gesondert aufgefangenen Fraktionen wurden Brombestimmungen ausgeführt:

Die 1. Fraktion ergab	35.45 pCt. Brom,
» 2. »	37.56 » »
für $C_5H_{10}Br \cdot COOC_2H_5$ berechnen sich	35.88 » »

Danach scheint die letztere Fraktion noch etwas Dibromcapronsäureester zu enthalten, und der wahre Siedepunkt des Monobromcapronsäureesters zwischen 205 und 210^o zu liegen.

Der mit Wasserdämpfen destillirte Ester wurde hierauf mit einer Lösung von reinem Cyankaliumnatrium (nach der Erlenmeyer'schen Vorschrift durch Zusammenschmelzen von entwässertem Blutlaugensalz mit metallischem Natrium dargestellt) in verdünntem Alkohol anderthalb bis zwei Tage am Rückflusskühler gekocht und das entstandene Nitril nach Entfernung des beim Erkalten herauskrystallisirten Bromkaliums durch ebenso lange dauerndes Kochen mit Kalihydrat in das Kaliumsalz der neuen Säure übergeführt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde die stark alkalisch reagirende Flüssigkeit schwach mit Salzsäure übersättigt, dann wieder mit Ammoniak neutralisirt und nun durch Zusatz von Chlorcalcium das schwer lösliche Calciumsalz dargestellt. Um dasselbe von den zuerst beigemengten, von der Einwirkung des Alkalis auf das überschüssige Cyankalium herrührenden humusartigen Produkten zu befreien, wird es in Salzsäure gelöst, wobei die schwarzen Produkte grösstentheils zurückbleiben, sodass bei der nachherigen Fällung mit Ammoniak ein viel reineres Calciumsalz abgeschieden wird. Das letztere wird dann nochmals mit Salzsäure zersetzt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb dann die Butylmalonsäure als Syrup, welcher aber rasch beim Erkalten in Krystallen erstarrte.

Bei der ersten Reinigung des Calciumsalzes durch Wiederauflösen in Salzsäure wurde ein braunes Oel erhalten, welches noch grosse Mengen der krystallisirbaren Säure einschloss. Durch Destillation mit

Wasserdämpfen liess sich daraus noch eine ziemliche Menge unveränderter Capronsäure — zwei fraktionirt gefällte Silbersalze gaben in der 1. Fällung 48.50, in der 2. Fällung 47.60 pCt. Silber, $C_6H_{11}O_2 \cdot Ag$ verlangt 48.43 pCt. Silber — und aus der bei der Destillation zurückgebliebenen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether noch viel von der krystallisirbaren Butylmalonsäure erhalten.

Durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser lässt sich die rohe Säure leicht ganz rein erhalten; die hierbei abfallenden Mutterlaugen werden zweckmässig dadurch auf reine Säure verarbeitet, dass man sie mit Baryumcarbonat übersättigt und das ziemlich schwer lösliche und beim Abdampfen sich ausscheidende Baryumsalz zersetzt und die Säure mit Aether ausschüttelt.

Die Butylmalonsäure krystallisirt aus Wasser in ziemlich dicken, prismatischen Krystallen von anscheinend rhombischem Habitus, schmilzt bei 101.5° und erstarrt erst wieder unterhalb 90° zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die sich mit einem Glasstabe leicht zerdrücken lässt. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, färben sie und ihre Salze sich schön roth bis violett, ähnlich wie dies beim Auflösen von Butyl- und Amylverbindungen in concentrirter Schwefelsäure der Fall ist. Wie alle Malonsäurederivate spaltet sie leicht beim Erhitzen Kohlensäure ab und geht dadurch wieder in Capronsäure über. Diese Zersetzung findet nach unseren Beobachtungen bei einer viel niedrigeren Temperatur statt, als gewöhnlich angegeben wird. Wir fanden, dass schon etwas unter 140° die Kohlensäureentwicklung beginnt und dass die Zersetzung bei 150° ganz vollendet sein kann. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt sich keine Kohlensäure mehr, und schliesslich destillirt zwischen 203 — 205° die entstandene Capronsäure vollständig über. Von der übergegangenen Capronsäure wurde ein Silbersalz dargestellt, welches beim Verbrennen 48.15 pCt. Silber hinterliess, während sich für $C_6H_{11}O_2 \cdot Ag$ 48.43 pCt. Silber berechnen. Diese leichte Zersetzbarkeit der Butylmalonsäure unterscheidet dieselbe hauptsächlich von der bei der Fettoxydation erhaltenen Pimelinsäure, welche, wie ein zum Vergleich angestellter Versuch ergab, ohne Zersetzung sublimirt bezw. destillirt werden kann; sie macht aber auch bei der Darstellung der Butylmalonsäure und ihrer Salze besondere Vorsicht zur Pflicht, wenn man nicht Gefahr laufen will, durch Ueberhitzen beim Eindampfen u. s. w. grössere Mengen von dem fertigen Material einzubüssen.

Die Zusammensetzung der Butylmalonsäure ergibt sich aus folgender Elementaranalyse der freien Säure sowie aus den Metallbestimmungen einiger ihrer wichtigsten Salze.

Gefunden wurden 52.39 pCt. Kohlenstoff und 7.63 pCt. Wasserstoff; Butylmalonsäure verlangt 52.50 pCt. Kohlenstoff und 7.50 pCt. Wasserstoff.

Das Baryumsalz krystallisirt beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung wasserfrei in weissen Blättchen. 100 Th. Wasser von 24° lösen 2.98 Th. Salz. Es scheint in der Hitze weniger löslich zu sein als in der Kälte. Eine Baryumbestimmung ergab 46.28 pCt. Baryum; $C_7H_{10}O_4 \cdot Ba$ verlangt 46.44 pCt. Baryum.

Das Bleisalz wurde durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Säure durch Bleinitrat als weisser, glänzender, aus krystallinischen Blättchen bestehender Niederschlag erhalten. Es ist in Wasser sehr schwer löslich; 100 Th. Wasser lösen bei 20° nur 0.0112 Th. Salz. Eine Bleibestimmung ergab 56.47 pCt. Blei; $C_7H_{10}O_4 \cdot Pb$ verlangt 56.59 pCt. Blei.

Das Silbersalz wird als ein sehr feinpulveriger, voluminöser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag beim Fällen der ammoniakalischen Lösung der freien Säure in der Hitze mit Silbernitrat erhalten. 100 Th. Wasser lösen bei 23° 0.119 Th. Salz. Beim Verbrennen hinterblieben 57.72 pCt. Silber; $C_7H_{10}O_4 \cdot Ag$ verlangt 57.75 pCt. Silber.

Das Kupfersalz fällt beim Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfat in der Kälte erst nach einigen Stunden, rascher beim Erwärmen als ein aus hellblauen, fettglänzenden Blättchen bestehendes Krystallpulver aus, welches 1 Mol. Wasser enthält. Bei 110° wird es wasserfrei und nimmt dann eine schön ultramarinblaue Farbe an; bei längerem Liegen an der Luft oder in Berührung mit Wasser wird es wieder hellblau, indem es das Krystallwasser wieder aufnimmt. Es ist ziemlich schwer löslich in Wasser; 100 Th. Wasser von 22° lösen 0.0866 Th. Salz. Eine Kupferbestimmung des wasserfreien Salzes ergab 28.66 pCt. Kupfer; $C_7H_{10}O_4 \cdot Cu$ verlangt 28.57 pCt. Kupfer.

Ueber weitere Salze, sowie über die interessante Einwirkung des Broms auf die Butylmalonsäure werden wir später noch ausführlichere Mittheilungen machen.

Stuttgart. Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule
(organisch-synthetische Abtheilung). Juli 1884.