

538. Wilh. Juslin: Ueber normale α -Oxyvaleriansäure.

[Mitgetheilt von Edv. Hjelt.]

(Eingegangen am 26. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von der normalen α -Oxyvaleriansäure ist bis jetzt nur ein Chlorderivat, die von Pinner und Bischoff¹⁾ dargestellte Trichlorvalerolactinsäure bekannt gewesen. Um die unsubstituirte Säure darzustellen benutzte der Verfasser zwei verschiedene synthetische Methoden: Einwirkung von Alkali auf Monobromvaleriansäure, sowie von Blausäure und Salzsäure auf normalen Butylaldehyd.

 α -Oxyvaleriansäure aus normaler Valeriansäure.

Die Valeriansäure wurde durch Erhitzen von Propylmalonsäure auf 150° dargestellt. Sie siedete bei 184—185°. Die Darstellung der Oxysäure geschah nach der von Böcking²⁾ bei Bereitung von Methyläthoxyessigsäure angewandten Methode. Die Säure wurde bromirt, die Monobromsäure mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt und das Gemisch mit Salzsäuregas gesättigt. Das durch Wasser abgeschiedene Oel wurde mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und fraktionirt, wobei der grösste Theil bei 190—192° überging. Zwei Brombestimmungen gaben folgende Zahlen:

	Ber. für $C_7H_{13}BrO_2$	Gefunden	
		I.	II.
Br	38.28	38.01	37.79 pCt.

Der normale α -Bromvaleriansäureester ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bei 18° 1.226 ist (bezogen auf Wasser von + 4°). Der Ester wurde mit Sodalösung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether behandelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten eine syrupöse, saure Flüssigkeit, welche im Vacuum zu grossen tafelförmigen Krystallen anschoss.

	Ber. für $C_5H_{10}O_3$	Gefunden
C	50.85	50.83 pCt.
H	8.47	9.13 »

Die Säure ist äusserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Krystalle zerschmelzen schnell in der Luft. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 28—29°.

α -oxyvaleriansaures Baryum bildet sternförmig gruppirte, glänzende, blättrige Krystalle.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 99; diese Berichte XI, 1492.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 14.

Berechnet für		Gefunden		
$\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.
H_2O	2.73	2.16	—	— pCt.
Br	36.05	—	36.27	36.19 »

Das Salz ist ziemlich löslich sowohl in kaltem wie warmem Wasser.

α -oxyvaleriansaures Kupfer. Bei Darstellung des Salzes bildete sich stets neben dem neutralen Salze eine geringe Menge basisches Salz.

Ber. für $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Cu}$		Gefunden	
C	40.40	39.96	pCt.
H	6.06	6.14	»
Cu	21.21	21.26	»

Das blaugrün gefärbte Salz ist ziemlich schwer löslich in warmem und kaltem Wasser.

α -Oxyvaleriansäure aus normalem Butylaldehyd.

Roher Aldehyd durch trockene Destillation der Kalksalze der normalen Buttersäure und Ameisensäure nach Linnemann's¹⁾ Vorschrift dargestellt, wurde mit Natriumbisulfidlösung gut geschüttelt. Durch Extraktion mit Aether wurden die verunreinigenden Stoffe entfernt und aus der Lösung krystallisirte nach einigen Tagen das butylaldehydschweflige Natrium in wasserhellen, strahlförmig gruppirten Krystallen, die die ganze Flüssigkeit durchschossen. Bei Anwendung von stark concentrirter Bisulfidlösung krystallisirte das Salz sofort heraus.

Das umkrystallisirte Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für		Gefunden				
$\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CHO}\cdot\text{HCO}_3\text{Na}$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	27.27	27.16	—	—	—	— pCt.
H	5.11	5.29	—	—	—	»
S	18.18	—	17.76	—	—	»
Na	13.07	—	—	13.05	13.11	13.23 »

Die langen, atlasglänzenden Krystalle bleiben monatelang unverändert im Exsiccator. In Wasser sind sie ziemlich leicht, in Alkohol schwerer löslich, in Aether unlöslich.

Das Salz wurde mit einer concentrirten Sodalösung destillirt. Der reine Aldehyd wurde getrocknet und mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes wasserfreier Blausäure versetzt. Das Gemisch wurde im zugeschlossenen Rohr bei 70° erhitzt, wobei das Flüssigkeitsvolumen sich um $\frac{1}{9}$ ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 101, 186.

minderte. Das so erhaltene Nitril wurde mit dem dreifachen Volumen rauchender Salzsäure gekocht, die Säure abgedampft und die rückständige Masse mit Aether behandelt. Nach Abdunsten des Aethers blieb ein schwach gefärbtes, sauer reagirendes Oel zurück, welches im Exsiccator nicht krystallisirte.

Das Oel zeigte sich unlöslich in Wasser. Die Oxysäure hatte sich anhydridisirt. Durch Kochen mit Natronlauge, Zersetzen mit Schwefelsäure und Extraktion mit Aether wurde die Oxysäure erhalten, welche im Exsiccator tafelförmige Krystalle bildete, die bei 28—29° schmolzen. Die Krystalle der Oxysäure gehen von selbst nach und nach in Anhydrid über. Bei Untersuchung einer längeren Zeit im Exsiccator gestandenen Probe nach Wislicenus¹⁾ Methode wurde gefunden:

Esteranhydrid	73.60 pCt.
Unveränderte Säure	23.13 »
	96.73 pCt.

Baryumsalz:

Berechnet für		Gefunden			
$(C_5H_9O_3)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$		I.	II.	III.	
H ₂ O	2.73	2.47	2.41	—	pCt.
Ba	36.05	—	—	36.15	»

Das Salz stimmte in ihren Eigenschaften mit dem früher beschriebenen ganz überein.

Kupfersalz:

Ber. für $(C_5H_9O_3)_2Cu$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	40.40	39.90	40.52	40.26	pCt.
H	6.06	6.06	5.67	6.03	»
Cu	21.21	20.75	21.11	20.98	»

Silbersalz:

Ber. für $AgC_5H_9O_3$		Gefunden	
		I.	II.
Ag	48.0	47.94	47.87

pCt.

Das Salz krystallisirte in kleinen, drusenförmig zusammen geschmolzenen Schuppen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, von warmem wird es zersetzt.

Helsingfors, October 1884.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 182.