

lassen ist. Wird der Apparat mit weniger als 4 Flaschen beschickt, so werden die leerbleibenden Oeffnungen mit gut schliessenden Deckeln versehen.

Die beschriebenen Apparate gestatten ein sehr reinliches und sicheres Arbeiten. Ich benutze sie bereits seit einem halben Jahr ununterbrochen, und sie haben sich mir in dieser Zeit so bewährt, dass ich sie nicht mehr entbehren könnte. Sie können bezogen werden von der Firma Rohrbeck's Nachfolger in Wien, welche sie genau nach meinen Angaben anfertigt.

Klausenburg, im Februar 1885.

126. Carl Hell und G. Schüle: Ueber Normalpentylmalonsäure, eine isomere Korksäure.

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

Von Säuren, welche die Zusammensetzung der Korksäure besitzen, sind ausser der schon lange bekannten, bei der Oxydation der Korkrinde und der Fette durch Salpetersäure entstehenden Normalkorksäure, mit Hilfe der Monobromsubstitutionsprodukte der Normal- und Isobuttersäure 4 weitere isomere Korksäuren dargestellt worden, von denen eine als Diäthyl-, die zweite als Tetramethylbernsteinsäure betrachtet werden können, während die Konstitution der beiden übrigen Säuren noch unaufgeklärt ist¹⁾.

Die schwierige Beschaffung grösserer Mengen dieser Säuren hat bis jetzt eine eingehendere Untersuchung besonders ihrer Oxydationsprodukte unmöglich gemacht, und wir haben daher versucht, durch Darstellung anderer Isomeren der Korksäure und ein vergleichendes Studium der Eigenschaften derselben Aufschluss über die Konstitution der oben genannten ihrer Bildungsweise wegen merkwürdigen Säuren zu erhalten.

Wie aus der im vorigen Jahrgang dieser Berichte²⁾ mitgetheilten Synthese einer Pimelinsäure hervorgeht, ist der schon zur Darstellung der Malonsäure und isomerer Brenzweinsäuren eingeschlagene Weg, durch Einwirkung von Cyankalium auf den halogenirten Fettsäureester zu dem Cyansubstitutionsprodukt und daraus durch Behandeln mit

¹⁾ Diese Berichte VI, 28; VII, 319; X, 2229; XIII, 479.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2217.

Alkalien zu der zweibasischen Säure zu gelangen, auch bei den höheren Homologen der Fettsäuren mit Erfolg durchführbar.

Wenn auch nach den bei der Capronsäure gemachten Erfahrungen die nach dieser Methode aus der Oenanthylsäure zu erhaltende Dicarbonsäure als eine Pentylmalonsäure mit keiner der vier in Frage stehenden Korksäuren sich identisch erweisen durfte, so bot die Darstellung einer neuen isomeren Korksäure auf diesem Wege auch noch das weitere Interesse, als bezüglich der Konstitution der durch direkte Bromirung erhaltenen Monobromönanthylsäure, welche, entgegen der gewöhnlichen Ansicht, nach Helms¹⁾ das Bromatom an der am Ende der Kette stehenden Methylgruppe enthalten sollte, Aufklärung geschafft werden konnte.

Zur Darstellung der Oenanthylsäure diente käufliches Oeanthol, welches nach wiederholter Rektifikation nach den Angaben von Schorlemmer durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt wurde. Durch Digestion mit Kalihydrat wurde Chromoxyd und unverändert gebliebenes Oeanthol entfernt, und die aus dem Kaliumsalz durch Zusatz von Schwefelsäure wieder abgeschiedene Oenanthylsäure fraktionirt destillirt. Der zwischen 215—219° übergehende Theil wurde mit gleichviel Molekeln Brom in zugeschmolzenen Glasröhren auf 120—125° solange erhitzt, bis die Farbe des Broms verschwunden war und der Röhreninhalt eine weingelbe Farbe angenommen hatte. Um die einerseits entstandenen höher gebromten Substitutionsprodukte, andererseits die noch unverändert gebliebene Oenanthylsäure zu entfernen, wurde derselbe Weg eingeschlagen, der auch bei der Reinigung der Monobromcapronsäure zum Ziele geführt hatte, nämlich Ueberführung der gebromten Säure in den Aethylester und Destillation desselben im Wasserdampfstrom. Solange noch das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel auf Wasser schwamm, wurde es für sich aufgefangen, und die Vorlage erst gewechselt, wenn die Tropfen in Wasser unterzusinken begannen. Im Destillationskolben blieb schliesslich ein braunes, schweres Oel zurück, das wohl aus höher gebromten Oenanthylsäureestern bestand, während aus der zuerst mit Wasserdämpfen übergehenden auf Wasser schwimmenden Portion durch Wiederholung dieser Operation eine neue, wenn auch bedeutend geringere Menge von Monobromönanthylsäureester gewonnen werden konnte.

Der letztere, welcher bis jetzt noch nicht näher beschrieben ist, bildet eine farblose, lichtbrechende angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit. Eine Probe davon wurde für sich destillirt, wobei sie unter theilweiser Zersetzung und schwacher Bromwasserstoffentwicklung zwischen 220—225° überdestillirte.

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 1167.

Eine Brombestimmung von dem gegen 220° siedenden Theil ergab 31.70 pCt. Br.

Eine zweite von dem zuletzt gegen 225° siedenden Theil 33.10 pCt. Br.

Die Formel $C_7H_{12}BrO_2.C_2H_5$ verlangt 33.7 pCt. Darnach liegt der Siedepunkt des reinen Esters näher gegen 225° als gegen 220°.

Das spec. Gew. dieser gegen 225° siedenden Fraktion wurde bei 19.4° zu 1.211 bezog. auf Wasser von gleicher Temperatur bestimmt.

Die Hauptmenge des mit Wasserdampf überdestillirten Bromönanthylsäureesters wurde in Alkohol gelöst und mit etwas überschüssigem Cyankalium, das vorher in derartig verdünntem Weingeist aufgelöst war, dass beim Zusammenbringen der beiden alkoholischen Flüssigkeiten keine Ausscheidung stattfand, zwei Tage am aufsteigenden Kühler gekocht. Nachdem hierbei die Einwirkung unter Abscheidung von Bromkalium und starker Braunfärbung stattgefunden hatte, wurde unter wiederholtem Zusatz von Kalihydrat so lange gekocht, bis keine Ammoniakentwicklung mehr zu bemerken war, was am Ende des dritten Tages der Fall war. Aus der braun gefärbten Flüssigkeit wurde der Alkohol durch Destillation, zuletzt durch Abdampfen auf dem Wasserbad, entfernt, hierauf dieselbe mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Ammoniak wieder alkalisch gemacht und durch Abdampfen mit Chlorcalciumlösung die entstandene Dicarbonsäure grösstentheils ausgefällt. Durch wiederholtes Lösen des Calciumsalzes in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak gelang es die färbenden humusartigen Nebenprodukte fast vollständig zu beseitigen, so dass nach nochmaligem Wiederansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether nach dem Verdunsten des letzteren fast farblose Pentylmalonsäure herauskrystallisirte. Den Krystallen noch anhaftende, wahrscheinlich aus unveränderter Oenanthylsäure bestehende braungefärbte ölige Verunreinigungen lassen sich durch wiederholtes Absaugen und Umkrystallisiren vollständig beseitigen.

Die Pentylmalonsäure bildet schöne farblose wasserhelle Prismen, welche wahrscheinlich wie die der Butylmalonsäure, bei welchen inzwischen genauere Messungen angestellt worden sind, dem triklinen System angehören, bei 82° schmelzen und bei 69—68.5° wieder erstarren. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, und wird analog den alkylirten Malonsäuren beim Erhitzen glatt in Kohlen- und Oenanthylsäure gespalten. Genauere Beobachtungen der Temperatur, bei welcher diese Zersetzung stattfindet, ergeben dass schon bei 129° die Abspaltung der Kohlensäure beginnt und bei 140° beendet ist. Da die Temperatur, bei welcher die Kohlensäureabspaltung bei der Butylmalonsäure eintritt, ein wenig höher liegt, so gewinnt es den Anschein als ob mit der Zunahme der Molekulargrösse des in

die Malonsäure eintretenden Alkoholradikals eine Abnahme der Stabilität des Malonsäuremoleküls verbunden ist.

Von Salzen der Pentylmalonsäure wurden folgende dargestellt.

Das Silbersalz, durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat zu erhalten, ist ein rein weisser, flockiger Niederschlag, der am Licht sich bald violett färbt. 100 Theile Wasser lösen bei 180° 0.089 g Salz. Silbergehalt gefunden: 55.61 pCt.; berechnet für $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = 55.66$ pCt. Ag. Das Bleisalz wird gleichfalls als sehr schwer löslicher weisser feinkörniger Niederschlag durch Fällen erhalten. 100 Theile Wasser von 20° lösen 0.008 Theile Bleisalz. Bleigehalt gefund.: 54.15 pCt.; berechn. für $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 54.33$ pCt. Pb.

Das Baryumsalz ist ebenfalls schwer löslich und wird beim Erwärmen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbaryum in undeutlich krystallinischen Flocken ausgefällt. Dieselben enthalten kein Krystallwasser.

100 Theile Wasser von 16° lösen 0.603 Theile Salz.

100 Theile » » 100 » 0.660 Theile »

Baryumgehalt gefunden 43.95 pCt.; berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 44.33$ pCt. Ba.

Das Strontiumsalz verhält sich dem Baryumsalz ähnlich.

100 Theile Wasser von 18° lösen 0.091 Theile Salz.

100 Theile » » 100° » 0.074 Theile »

Strontiumgehalt gefunden 33.51; berechnet für $\text{Sr}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 33.71$ pCt. Sr.

Das Calciumsalz wird aus einer heissen Lösung der Säure in Ammoniak durch Chlorcalcium als weisses krystallinisches Pulver gefällt.

100 Theile Wasser von 18° lösen nur 0.044 Theile Salz.

Calciumgehalt: gefunden 18.90 pCt.; berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 18.86$ pCt. Ca.

Das Cadmiumsalz wird ebenfalls als weisser schwer löslicher Niederschlag gefällt.

100 Theile Wasser lösen bei 18° 0.0173 Theile Salz.

Cadmiumgehalt: gefunden 39.32 pCt.; berechnet für $\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 39.45$ pCt. Cd.

Aus den Analysen der dargestellten Salze ergibt sich die Zusammensetzung der Säure gleich einer Korksäure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ als zweifellos und ebensowenig wird schon wegen ihres Verhaltens beim Erhitzen gegen ihre Auffassung als Pentylmalonsäure $(\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2)\text{CH}(\text{COOH})_2$ ein Einwand erhoben werden können. Ihr niedriger

Schmelzpunkt, sowie ihr ganzes übriges Verhalten lässt sie als verschieden von den bis jetzt bekannten **Korksäuren** erscheinen.

Die Bildung der Pentylmalonsäure auf dem angegebenen Wege ist ferner ein weiterer Beweis für die allgemein bekannte Erfahrung, dass die substituierende Einwirkung des Broms auf Fettsäuren in der Weise erfolgt, dass das zuerst eintretende Bromatom an dem der Carboxylgruppe zunächst liegenden Kohlenstoffatom sich festsetzt, und dass das so entstehende Monobromsubstitutionsprodukt der Oenanthylsäure als α -Bromönanthylsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH Br} \cdot \text{COOH}$ betrachtet werden muss.

Die von Helms¹⁾ aus der von ihm beobachteten Thatsache, dass die durch Austausch von Brom gegen Hydroxyl entstehende Oxyönanthylsäure bei der Oxydation eine bei 130^0 schmelzende Dicarbonsäure (nach Helms Pimelinsäure) geben soll, gefolgerte Ansicht, dass hier eine ζ -Bromönanthylsäure $\text{CH}_2 \text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ sich bilde, kann unter keinen Umständen richtig sein. Sie ist unvereinbar: 1) mit der Bildung der Pentylmalonsäure und 2) mit den Eigenschaften der inzwischen aufgefundenen Normalpimelinsäure²⁾, welche einen viel niedrigeren Schmelzpunkt besitzt. Die Säure, welche Helms bei der Oxydation der Oxyönanthylsäure erhalten hat, war wahrscheinlich unreine Adipinsäure oder Bernsteinsäure und steht in keinem Zusammenhang zu der Steilung der Hydroxylgruppe in der von ihm beschriebenen Oxyönanthylsäure.

Stuttgart, Chem. Laborat. der techn. Hochschule (organisch-synth. Abtheil.). Februar 1885.

1) Diese Berichte VIII, S. 1167.

2) Ich ziehe es vor, statt α -Pimelinsäure die treffendere Bezeichnung Normalpimelinsäure zu gebrauchen, um so mehr als die Anwendung des griechischen Buchstaben zur Unterscheidung der Stellung, welche substituierende Atome oder Atomgruppen in dem Molekül der Muttersubstanz einnehmen, immer mehr in Gebrauch kommt, und daher die Benutzung derselben Unterscheidungszeichen für Isomerieverhältnisse anderer Art leicht zu Verwirrungen Anlass geben könnte.