

pentoxycaprinsäure aufzufassen; der Lävulose aber muss endgiltig die Constitutionsformel:



zuerkannt werden.

Hiermit stehen völlig im Einklange die Resultate, welche ich früher bei der Oxydation dieser Zuckerart gewonnen hatte, und welche durch die kürzlich erfolgte Publication von Börnstein und Herzfeld¹⁾ eine sehr erfreuliche Vervollkommnung und Bestätigung fanden.

Ueber das Verhalten der Lävulosecarbonsäure zu Oxydationsmitteln werde ich später Bericht erstatten.

München, im Februar 1866.

54. Heinrich Kiliani: Ueber Aethyl-*n*-propyllessigsäure.

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

Behufs Gewinnung dieser Säure wurde zunächst Aethylacetessigester nach der Methode von Conrad und Limpach²⁾ in Aethyl-*n*-propylacetessigester verwandelt, letzterer durch Zusatz von Wasser bezw. Ausschütteln mit Aether isolirt, durch Natriumsulfat getrocknet und im Fractionskolben erhitzt, bis das Thermometer 145° zeigte. Das im Kolben verbliebene Oel wurde von gleichzeitig ausgeschiedenem Jodnatrium abfiltrirt, mit 2 Theilen Kalihydrat, $\frac{1}{3}$ Theil Wasser und $\frac{1}{3}$ Theil absolutem Alkohol versetzt und 4 Stunden am Rückflusskühler über freier Flamme erwärmt. Dabei fand anfangs eine äusserst heftige Reaction statt. Schliesslich wurde die Masse mit Wasser vermischt, durch Schütteln mit Aether eine ziemliche Menge von braunem Oel entfernt, die wässrige Lösung mit concentrirter Salzsäure angesäuert, das ausgeschiedene Oel abgehoben, zuerst mittelst Natriumsulfats und endlich durch Phosphorpentoxyd entwässert. Die bei der darauffolgenden Destillation erhaltene Hauptfraction 200—218° wurde abermals durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Sie lieferte dann bei abermaliger Destillation in der Hauptsache ein bei 209.2° (corr. für 760 mm) übergehendes, farbloses, in Kältemischung nicht erstarrendes

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3353.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 153.

Oel, welches sich durch die Analyse als reine Aethyl-*n*-propylessig-säure charakterisirte:

0.2449 g lieferten 0.5805 g Kohlensäure und 0.2366 g Wasser.

Ber. für $C_7H_{14}O_2$		Gefunden
C	64.62	64.64 pCt.
H	10.77	10.74 »

Das Kalksalz wurde durch Digestion der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat, darauf folgende Neutralisation mittelst Kalkwassers und Verdunstenlassen der filtrirten Lösung über Schwefelsäure in Form von weichen Nadeln erhalten. Die kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen.

I. 0.2894 g des trocken gepressten Salzes verloren im Vacuum langsam 0.031 g Wasser.

II. 0.2959 g desselben Salzes lieferten 0.05 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	10.77	10.71 pCt.
CaO	16.77	16.89 »

III. 0.251 g im Vacuum getrocknetes Salz enthielten 0.0466 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca$		Gefunden
CaO	18.79	18.56 pCt.

IV. 2.1548 g der von den Krystallen bei $19.5^\circ C.$ abfiltrirten Mutterlauge lieferten 0.0415 g Calciumoxyd.

Also lösen 100 Theile Wasser von 19.5° 11.4 Theile wasserfreies Salz.

Das Strontiumsalz, bereitet durch Neutralisation der Säure mittelst Strontianhydrats, krystallisirt bei langsamer Verdunstung der Lösung in kleinen, farblosen, stark glänzenden Prismen aus, welche ihr Krystallwasser im Vacuum sehr langsam verlieren.

I. 0.1943 g trocken gepresstes Salz lieferten 0.0928 g Strontiumsulfat.

Ber für $(C_7H_{13}O_2)_2Sr + 2H_2O$		Gefunden
Sr	22.89	22.73 pCt.

II. 2.3044 g der von den Krystallen bei 18.5° abfiltrirten Lösung ergaben 0.2674 g Strontiumsulfat. Folglich lösen 100 Theile Wasser von 18.5° 27.9 Theile wasserfreies Salz.

Das Baryumsalz krystallisirt erst aus fast syrupdicker Lösung in dendritisch verzweigten Nadeln.

Kocht man die wässrige Lösung der Säure mit kohlenurem Silber und filtrirt kochend heiss, so krystallisirt aus dem Filtrate das Silbersalz in sehr feinen, vielfach verfilzten Nadeln aus.

8.2761 g der bei $14^\circ C.$ abfiltrirten Mutterlauge enthielten 0.0118 g Silber. 100 Theile Wasser von 14° lösen also 0.312 g Salz.

Das Bleisalz wurde durch 12stündige Digestion der Säure mit aufgeschlämmtem Bleicarbonat und Verdunstenlassen der Lösung über Schwefelsäure in 1—2 cm langen, farblosen Nadeln gewonnen, welche nach dem Trockenpressen 39.6 pCt. Blei enthielten, während für $(C_7H_{13}O_2)_2Pb + 3H_2O$ sich 39.8 pCt. Blei berechnen würden. Trotzdem möchte ich aber bezweifeln, ob dem Salze die angeführte Formel zukommt, da dasselbe deutlich nach freier Säure riecht und schon beim Stehen über Schwefelsäure erweicht. Eine Verbindung von der Formel $2(C_7H_{13}O_2)_2Pb + C_7H_{14}O_2$ würde 39.0 pCt. Blei erfordern. Das in Wasser sehr schwer lösliche Salz löst sich übrigens auch in Alkohol und krystallisirt aus diesem in gleicher Form.

Bringt man zu Aethylpropylelessigsäure aufgeschlämmtes, kohlen-saures Kupfer, so wird letzteres sehr leicht zersetzt, doch gehen nur Spuren von Kupfer in die Lösung über, d. h. das Kupfersalz ist in Wasser fast unlöslich. Giesst man aber das Wasser ab und fügt zum Rückstande ca. 95procentigen Alkohol, so entsteht alsbald eine intensiv blaugrün gefärbte Lösung, bei deren freiwilliger Verdunstung das Salz in dunkelgrünen, zu Krusten vereinigten, wasserfreien Warzen auskrystallisirt.

0.2364 g trocken gepresstes Salz ergaben 0.0588 g Kupferoxyd ¹⁾.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Cu$	Gefunden
CuO 24.65	24.87 pCt.

Vergleicht man nun die oben mitgetheilten Eigenschaften der Salze der Methyl-*n*-butyl-, sowie der Aethyl-*n*-propylelessigsäure mit den Beobachtungen, welche Hecht an den Salzen seiner Isoheptylsäure machte, so kann man die letztere vorläufig mit keiner der beiden von mir dargestellten Heptylsäuren identificiren, wenn auch die Identität mit Aethylpropylelessigsäure die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat. Uebrigens beabsichtigt Hr. Prof. Hecht, wie er mir mittheilte, die Differenzen in den beiderseitigen Beobachtungen durch neue Versuche aufzuklären.

München, im Februar 1886.

¹⁾ Beim directen Glühen versprüht das Salz. Deshalb wurde die abgewogene Substanz zuerst mit concentrirter Oxalsäurelösung versetzt, die Lösung verdampft und der Rückstand geglüht. — Der vorherige Zusatz von Oxalsäure erweist sich auch sehr vortheilhaft bei der Analyse von Salzen, welche sich bei directem Erhitzen sehr stark aufblähen, wie z. B. gluconsaurer, lävuloseccarbonsaurer Kalk, ferner bei Löslichkeitsbestimmungen von Salzen, welche beim directen Eindampfen ihrer Lösungen amorphe, häutige oder gallertartige Ausscheidungen geben, durch welche sehr leicht die Bildung von Dampfblasen und in Folge dessen ein Verlust durch Verspritzen veranlasst wird.