

augenblicklich, wenn nach dem Einbringen der Salzsäure 5 ccm einer $n/10$ -AgNO₃-Lösung zugesetzt wurden, unter Entwicklung der entsprechenden Menge Chlor. Weniger ausgeprägt war die Chlor-Entwicklung — selbst nach Zusatz von Silber-Lösung —, wenn an Stelle der salpetersauren Cerisalzlösung eine schwefelsaure angewendet wurde.

Hierdurch wurde gezeigt, daß Silberchlorid sowohl die Reaktion zwischen den höheren Wertigkeitsstufen des Mangans und Salzsäure als auch die zwischen Cerisalz und Salzsäure unter geeigneten Bedingungen dermaßen beschleunigt, daß diese in kürzester Zeit praktisch quantitativ verläuft. Offenbar ist die katalytische Wirkung von Silberchlorid durch keinerlei verständlich erscheinende Zwischenwirkung zu erklären und muß in das noch dunkle Gebiet der heterogenen oder Kontakt-Katalyse eingereicht werden, bei der Adsorptionswirkungen eine bedeutende Rolle spielen.

Wie die beschriebenen Reaktionen analytisch wertvoll angewendet werden können, soll an anderer Stelle beschrieben werden.

250. J. Seib: Beiträge zur Kenntnis der Holzverkohlungs-Erzeugnisse, I.: Die Säuren des Roh-Holzeßigs.

[Aus d. Forschungs-Laborat. d. Holzverkohl.-Industr. A.-G., Konstanz.]

(Eingegangen am 4. Mai 1927.)

Bei der Verkohlung von Buchenholz erhält man bekanntlich ein wäßriges Destillat, den „Roh-Holzeßig“¹⁾, der gegen 10% organische Säuren enthält, von denen über 90% Essigsäure und der kleine Rest höhere gesättigte und ungesättigte Fettsäuren sind. Bei der Weiterverarbeitung des „Roh-Holzeßigs“, der seit Jahrzehnten der chemischen Industrie das Ausgangsmaterial für die Essigsäure liefert, wird bekanntlich durch Neutralisation des destillierten „Roh-Holzeßigs“ sog. „Graukalk“ gewonnen, der neben Calciumacetat noch die Calciumsalze der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren enthält. Durch Zersetzung des „Graukalks“ mit konz. Schwefelsäure erhält man dann die „Roh-Essigsäure“, welche durch fraktionierte Destillation auf Eisessig aufgearbeitet wird. Im Vorlauf erscheint Ameisensäure-haltige, wäßrige Essigsäure, dann folgt als Mittellauf Eisessig, und in der Blase bleiben die höhersiedenden Säuren, die sog. „Rückstandssäure“ oder der „Essig-Rückstand“ zurück. Diese „Rückstandssäure“ war das Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen. Sie stellt eine dunkelbraune, unangenehm und stechend riechende Flüssigkeit dar, mit einem Gehalt von 40–60% an titrierbaren Säuren, gerechnet als Essigsäure, und siedet von 115° bis über 200°. Die Säuren des Holzeßigs — von Hart-, sowie von Nadelholz-Verkohlungen — wurden schon wiederholt untersucht. Es waren jedoch neue Untersuchungen notwendig, da nur ein verhältnismäßig kleiner Teil der „Rückstandssäure“ erforscht und die vorhandene Literatur, wie so vieles in der Holz-Chemie, sichtlich ungenau war.

¹⁾ Bunbury-Elsner: Die trockne Destillation des Holzes, Berlin 1925, S. 109. — Hawley-Schreiber: Holzdestillation, Berlin 1926, S. 60. — Klar: Technologie der Holzverkohlung, 2. Aufl., Berlin 1921, S. 50. — Hawley und Wise: The Chemistry of Wood, New York 1926, S. 198.

Die Reindarstellung der Säuren durch fraktionierte Destillation zum Zweck der Identifizierung versagt bei den höhersiedenden Säuren vollständig. Fraktioniert man beispielsweise 20—30 kg „Rückstandssäure“ mit guter Kolonne 10-mal und nimmt von einer großen Fraktion nur eine kleine Menge vom Mittellauf, so wird dieses Destillat etwa innerhalb 2^o sieden und enthält dann noch immer 3—4 und — wenn man in die Gegend der Capronsäure kommt — noch mehr Säuren. Es befremdet daher die Art und Weise, wie K. Ström²⁾ die Säuren eines Nadelholz-Teeres zu identifizieren versucht. Diese Methode ist bei so komplizierten Gemischen vollkommen abzulehnen; es ist dem Fachmann ohne weiteres klar, daß von der Buttersäure an nicht eine einzige Säure rein war. Der Siedepunkt und die Bestimmung eines Silbersalzes sagen so ziemlich nichts aus. Es muß eine Reihe von Salzen, zum mindesten noch ein charakteristisches (meistens das Calciumsalz mit einem bestimmten Wasser-Gehalt), dargestellt und analysiert werden, und es empfiehlt sich, außer den Salzen auch noch andere Derivate, wie Amide, Anilide und Toluidide herzustellen. Die Berechtigung dieser Forderungen und die experimentellen Schwierigkeiten, die hierbei oft auftreten können, werden besonders klar, wenn man beispielsweise die interessanten Arbeiten über die isomeren Valeriansäuren³⁾ nachliest.

Verdienstlich wäre es auch gewesen, wenn Ström die „Renardsche Valeriansäure“⁴⁾ identifiziert hätte. Aus seiner Arbeit gewinnt man eigentlich den Eindruck, als gäbe es außer den vier bekannten Valeriansäuren noch eine fünfte. Vermutlich ist die „Renardsche Valeriansäure“ ein Gemisch von Methyl-äthyl-essigsäure und Isovaleriansäure, das überdies noch Crotonsäure enthalten dürfte. Ström schreibt zwar: „Im rohen Holzessig finden sich nach Krämer und Grodzki zwei Crotonsäuren und eine Säure C₅H₈O₂. In meinem Teer konnte ich diese Säure nicht nachweisen; ich fand überhaupt keine ungesättigten Säuren“. Es ist aber eigentlich nicht einzusehen, weshalb die ungesättigten Säuren, die im Hartholz-Essig und demzufolge auch im Hartholz-Teer vorkommen, in den Destillaten der Nadelholz-Verkohlung vollkommen fehlen sollen. Leider gibt es noch keine systematische Untersuchung über die Säuren, welche bei der Nadelholz-Verkohlung entstehen.

Günstiger als Rektifizierung der Säuren erweist sich ihre Veresterung und die nachfolgende Trennung der Ester. Es wurden neben den Äthylestern auch Methylester hergestellt, welche manche kleinere Vorteile bieten. Doch war auch auf diese Art trotz schärfster Trennung und reichlichem Ausgangsmaterial vom Buttersäure-ester aufwärts nicht eine Fraktion zu erhalten, die als reiner Ester anzusprechen war. Im günstigsten Falle erreicht man eine 70—80-proz. Anreicherung einer Substanz, in der Regel ist sie aber unter 50%. Es muß daher die Identifizierung der einzelnen Säuren aus den Estern, ausgenommen dort, wo man krystallisierte Säuren abscheiden kann, noch durch besonders ausgearbeitete, meist individuelle Methoden erfolgen; beispielsweise versagt eine Methode, welche ein Ester-Gemisch

²⁾ K. Ström, Arch. Pharmaz. **237**, 525 [1899]; C. **1899**, II 905.

³⁾ Erlenmeyer und Hell, A. **160**, 257 [1871]; Saur, A. **188**, 261 [1877]; Pagenstecher, A. **195**, 117 [1879]; Conrad und Bischoff, A. **204**, 148 [1880]; Schmidt, A. **208**, 256 [1881].

⁴⁾ Renard, Ann. Chim. Phys. [6] **1**, 253 [1884]; Compt. rend. Acad. Sciences **94**, 1652 [1882]; B. **15**, 2257 [1882].

aufzuarbeiten gestattet, oft dann, wenn sie bei einem um 10^0 höhersiedenden Ester angewendet wird.

Die Isolierung der Propionsäure und Buttersäure soll hier nicht behandelt werden, da sie von mehreren Seiten einwandfrei durchgeführt worden ist. Bei der Fraktionierung der Rückstandssäure-äthylester wurde zwischen Propionsäure und Buttersäure eine Fraktion erhalten, aus der Isobuttersäure isoliert werden konnte. Es ist damit das Vorkommen der Isobuttersäure zum erstenmal nachgewiesen. Krämer und Grodzki⁵⁾ haben diese Säure ebenso wie isomere Valeriansäuren in ihren Arbeiten über die Säuren des Holzessigs nicht finden können und schließen daraus, daß bei der Verkohlung keine Isosäuren auftreten. In Wirklichkeit finden sich aber im Holzessig zahlreiche Isosäuren, und zwar nehmen sie mit steigendem Molekulargewicht mengenmäßig zu, so zwar, daß die normale Capronsäure gegenüber der isomeren Capronsäure nur einen kleinen Prozentsatz ausmacht. Unbewiesen in der gleichen Arbeit ist das Vorkommen von Angelicasäure. Sie wurde als Gemisch von Tiglinsäure und α, β -Pentensäure erkannt. Gleichfalls unrichtig ist die Vermutung, daß „neben der festen Crotonsäure auch noch die bei 173^0 siedende Crotonsäure zugegen ist“, welche flüssig ist. Wird die Crotonsäure-ester-Fraktion verseift, so erhält man aus den Salzen krystallisierte Crotonsäure und eine ölige Mutterlauge, welche Krämer und Grodzki als Isocrotonsäure ansehen. Die Aufarbeitung der Crotonsäure-ester-Fraktion erfolgt so, daß zunächst die getrockneten Natriumsalze mit absol. Alkohol behandelt werden. Ein großer Teil der Salze bleibt ungelöst, und aus diesen erhält man beim Ansäuern die Crotonsäure vom Schmp. 72^0 sofort vollkommen rein ohne irgendeine ölige Abscheidung. Die in Alkohol löslichen Natriumsalze werden in die Silbersalze übergeführt, die man durch fraktionierte Krystallisation trennen kann. Man erhält zunächst ein in Blättchen krystallisierendes, später als zweite Fraktion ein in Nadeln krystallisierendes Silbersalz. Aus dem ersteren läßt sich die Isovaleriansäure, aus dem letzteren die Methyl-äthyl-essigsäure darstellen, so daß also die von Krämer und Grodzki angenommene „Isocrotonsäure“ ein Gemisch von fester Crotonsäure, Methyl-äthyl-essigsäure und Isovaleriansäure ist.

Wenn man Buttersäure, die aus „Rückstandssäure“ durch wiederholte Fraktionierung innerhalb möglichst hoher und enger Siedegrenzen ($159-162^0$) hergestellt worden ist, lange im Sonnenlicht stehen läßt, fällt ein amorpher, weißer Körper aus, der als polymere Methacrylsäure erkannt wurde. Sie ist aus der monomeren Säure, welche fast den gleichen Siedepunkt wie die Buttersäure hat, durch Einwirkung des Lichtes entstanden. Es zeigte sich nun, daß die von Albo⁶⁾ aus Kahlbaumscher Buttersäure erhaltene polymere Säure, $C_{13}H_{22}O_8$ bzw. $[C_{13}H_{22}O_8]_x$, die gleichen Eigenschaften aufweist, wie die von mir aus „Rückstandssäure“ erhaltene. Albo hat angenommen, daß die Kahlbaumsche Buttersäure aus Gärungs-Buttersäure stammte und die daraus isolierte Substanz durch Kondensation von Buttersäure mit darin vorhandenen Verunreinigungen entstanden wäre. Es ist nun aber wahrscheinlich, daß Kahlbaum „Rückstandssäure“ verarbeitet, so daß man für die später von mir beschriebene polymere Säure

⁵⁾ Krämer und Grodzki, B. **11**, 1356 [1878].

⁶⁾ A. Albo, Gazz. chim. Ital. **31**, II 473 [1901]; Beilstein, Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., II 270; C. **1902**, I 178.

und die Albosche Säure das gleiche Ausgangsmaterial und die gleiche Bildungsweise annehmen kann.

Was die Aufklärung der abweichenden Analysen anbetrifft, so ist aus der Arbeit von Engelhorn⁷⁾ bekannt, daß man von der polymeren Methacrylsäure keine analytisch brauchbaren Salze erhalten kann. Auch Mjöen⁸⁾ hat Salze hergestellt, diese aber nicht analysiert. Die Salze sind auch gar nicht einladend für eine Analyse. Albo sagt selbst vom Silbersalz, daß es „getrocknet auf dem Wasserbade, kompakt und hart wird und unter dem Mikroskop wie in kleine Stückchen zerschlagenes Glas erscheint“. Dasselbe erwähnt er auch von seinem Kupfersalz. Bei der Analyse der freien Säure erhält man ungefähr dieselben Zahlen (51% Kohlenstoff und 7.4% Wasserstoff), wenn man die Säure nach den Angaben Albo aufarbeitet, also die über dem Niederschlag stehende Buttersäure abgießt, die weiße Masse mit Äther wiederholt behandelt und schließlich bei 100° trocknet. Der Körper hat alle von Albo angegebenen Eigenschaften und gibt bei der Verbrennung auch fast dieselben Resultate. Wird er aber in absol. Alkohol gelöst, mit wasser-freiem Äther gefällt und bei 140° getrocknet, dann erhält man bei der Verbrennung die richtigen, auf Methacrylsäure stimmenden Werte. Die Albosche Säure ist demnach als polymere Methacrylsäure identifiziert.

Von den Capronsäuren konnten vorläufig zwei nachgewiesen werden. Aus der Methylester-Fraktion 146–150° und Äthylester-Fraktion 159–164° konnte über das Zinksalz die *n*-Capronsäure abgeschieden werden. Hier ist zu erwähnen, daß die von Barré⁹⁾ erhaltene Capronsäure ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Säuren mit 5 und 6 C-Atomen gewesen sein dürfte, unter denen nur am wenigsten *n*-Capronsäure gewesen sein wird. Von einem Nachweis kann also nicht gesprochen werden. Aus der Äthylester-Fraktion 156–159° wurde nach vergeblichen Trennungsversuchen mit Salzen die Isocapronsäure durch fraktionierte Krystallisation der Amide rein abgeschieden. Dabei wurde eine Säure mit 5 und eine mit 6 C-Atomen beobachtet. Beide konnten aber nicht identifiziert werden. Die Ester-Fraktion 183–188° enthält als Hauptbestandteile eine Säure mit 7 und eine ungesättigte mit 6 C-Atomen, von denen die erstere über das Zinksalz isoliert und in Derivate der Önanthsäure übergeführt wurde. Aus der gleichen Fraktion erhält man beim Verseifen ein indifferentes Öl, in welchem ein Bestandteil durch das Brom- und Nitroderivat als Durol nachgewiesen werden konnte. In den bei 200° siedenden Anteilen kommen fast keine Ester vor, die Öle sind größtenteils wasser-löslich und bestehen aus Lactonen. Aus diesen wurde mit Phenyl-hydrazin das γ -Butyrolacton und durch fraktionierte Krystallisation der Silbersalze das schon von Grodzki in der „Rückstandssäure“ aufgefundene γ -Valerolacton erhalten¹⁰⁾.

Es sei noch erwähnt, daß man in diesen und den höhersiedenden Destillaten kleine Mengen von Phenolen findet, welche auch Methoxyl enthalten und — neben Kresolen und Xylenolen — Guajacol und dessen Homologe enthalten dürften, die im Holzkalk als Calciumsalze vorhanden sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß als Bestandteile des Holzessigs zum erstenmal Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Methyl-äthyl-essig-

⁷⁾ Engelhorn, A. **200**, 70 [1880]. ⁸⁾ Mjöen, B. **30**, 1227 [1897].

⁹⁾ Barré, Compt. rend. Acad. Sciences **68**, 1222 [1869].

¹⁰⁾ Grodzki, B. **17**, 1369 [1884].

säure, *n*-Capronsäure, Isocapronsäure, Önanthsäure, Methacrylsäure, Tiglinsäure, α,β -Pentensäure, γ -Butyrolacton und Durol nachgewiesen werden konnten. Unbekannt bleibt somit nur ein kleiner Teil der „Rückstands-säure“ mit einigen ungesättigten, 5 und 6 C-Atome enthaltenden Säuren und einigen Isosäuren mit 6 und 7 C-Atomen, dann noch höhere Lactone, darunter wahrscheinlich auch ungesättigte. Bemerkenswert ist die Feststellung, daß die im Holzessig gefundenen ungesättigten Säuren sämtlich α,β -ungesättigt sind. Von den Säuren, von denen Stereoisomere möglich sind, wurden bisher stets die *trans*-Formen (z. B. Tiglinsäure und feste Crotonsäure) aufgefunden; offenbar sind die *cis*-Formen — als die unbeständigeren — nicht im Holzessig enthalten.

Beschreibung der Versuche.

Isobuttersäure.

Zwischen Propionsäure- und Buttersäure-äthylester wurden zwei Fraktionen mit den Sdpp. 102—108° und 108—115° erhalten. Die aus der Fraktion 102—108° (die Hauptmenge destilliert von 105—108°) erhaltene Säure wird in das Calciumsalz übergeführt, das aus der heißen gesättigten Lösung in 1 cm langen Nadeln auskrystallisiert und nach einmaliger Umkrystallisation vollkommen rein ist.

0.3535 g Salz (lufttrocken): 0.1044 g H₂O. — 0.2833 g Salz: 0.0828 g H₂O. — 0.2491 g Salz (wasser-frei): 0.1597 g CaSO₄. — 0.2005 g Salz (wasser-frei): 0.1270 g CaSO₄.

(C₄H₇O₂)₂Ca + 5 H₂O. Ber. H₂O 29.60. Gef. H₂O 29.54, 29.23.

(C₄H₇O₂)₂Ca. „ Ca 18.72. „ Ca 18.87, 18.64.

Aus dem Calciumsalz wurde mit Silbernitrat das Silbersalz in charakteristischen Nadeln erhalten.

0.2385 g Salz: 0.1322 g Ag. — 0.3571 g Salz: 0.1975 g Ag.

C₄H₇O₂Ag. Ber. Ag 55.34. Gef. Ag 55.43, 55.30.

Durch Mineralsäuren wurde aus dem Calciumsalz die freie Isobuttersäure (Sdp. 152—154°) erhalten und aus dieser über das Chlorid das Amid (Schmp. 128—129°), Anilid (Schmp. 105.5°) und *p*-Toluidid (Schmp. 109°) dargestellt. Schließlich wurde die freie Säure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung nach R. Meyer¹¹⁾ in α -Oxyisobuttersäure (Schmp. 78—79°) übergeführt.

Als zweiten Bestandteil kann man neben der eben gefundenen Isobuttersäure Propionsäure dadurch feststellen, daß man die Säure, die man durch Verseifen des Esters erhält, ohne sie über das Calciumsalz zu reinigen, einige Stunden mit *p*-Toluidin kocht. Man erhält dann das bei 106° schmelzende Propionsäure-*p*-toluidid, während sich das Isobuttersäure-*p*-toluidid nur in Spuren vorfindet.

Aus der Fraktion 108—115° erhält man auf gleiche Art isobuttersäures Calcium.

0.4125 g Salz (lufttrocken): 0.1213 g H₂O. — 0.2912 g Salz (wasser-frei): 0.1873 g CaSO₄.

(C₄H₇O₂)₂Ca + 5 H₂O. Ber. H₂O 29.60. Gef. H₂O 29.40.

(C₄H₇O₂)₂Ca. „ Ca 18.72. „ Ca 18.93.

Polymere Methacrylsäure.

Aus einer Buttersäure-Fraktion (Sdp. 159—162°) setzte sich im Sonnenlicht ein weißer, schleimiger Niederschlag ab, der nach längerer Zeit hart

¹¹⁾ Rich. Meyer, A. 219, 240 [1883].

und porzellan-artig wurde. Man saugt zunächst die Buttersäure ab und wäscht mit Äther gründlich nach. Dann wird das so erhaltene weiße Pulver in absol. Alkohol gelöst und mit wasser-freiem Äther ausgefällt, und diese Operation nochmals wiederholt. Man erhält so ein leichtes, weißes Pulver, welches an Stärke erinnert und in Wasser unter vorherigem Aufquellen langsam unter saurer Reaktion in Lösung geht. Es ist unlöslich in Äther, Essigsäure, Benzol, Chloroform, leicht löslich in Alkohol. Über 200° erhitzt, beginnt es sich zu bräunen und zersetzt sich bei weiterer Temperatursteigerung unter starkem Aufblähen. Das Silbersalz ist weiß, das Kupfersalz grünlich, beide amorph. Die Substanz zeigt alle Eigenschaften der polymeren Methacrylsäure und alle der von Albo beschriebenen polymeren Säure $C_{13}H_{22}O_8$ bzw. $[C_{13}H_{22}O_8]_x$.

0.2240 g Sbst.: 0.4573 g CO_2 , 0.1380 g H_2O . — 0.2024 g Sbst.: 0.4114 g CO_2 , 0.1304 g H_2O .

$C_4H_8O_2$. Ber. C 55.8, H 7.0. Gef. C 55.7, 55.5, H 6.9, 7.2.

0.3290 g Säure verbrauchen 37.9 ccm $n/_{10}$ -NaOH, 0.3743 g Säure verbrauchen 43.6 ccm $n/_{10}$ -NaOH zur Neutralisation¹²⁾.

$C_4H_8O_2$. Ber. Mol.-Gew. 86. Gef. Mol.-Gew. 86.8, 85.9.

Isovaleriansäure und Methyl-äthyl-essigsäure.

Die Crotonsäure-ester-Fraktion (Methylester: Sdp. 114—115.5°) wird verseift, das bei 120° getrocknete Natriumsalz mit absol. Alkohol (auf 50 g Salz 130 ccm absol. Alkohol) geschüttelt und das ungelöst gebliebene Natriumsalz mit einer Mineralsäure versetzt. Es fällt krystallisierte Crotonsäure (Schmp. 72°) aus, ohne ölige Säure. Die ölige Säure, welche Krämer und Grodzki als „Isobuttersäure“ ansprechen, erhält man aus den alkohol-löslichen Natriumsalzen; sie destilliert von 171.5—172.5°. Ein daraus hergestelltes Calciumsalz lieferte Werte für Valeriansäure; daß aber mindestens zwei Säuren vorhanden waren, zeigte sich bei der Krystallisation des Calciumsalzes, bei der immer ein Salz ohne wohldefinierten Wassergehalt erhalten wurde, während die wasser-freien Salze auf Valeriansäure stimmende Werte ergaben. Eine Trennung der Säuren war über das Silbersalz möglich.

Die in Alkohol löslichen Natriumsalze werden als 2—3-proz. wäßrige Lösung mit der berechneten Menge einer 10-proz. Silbernitrat-Lösung versetzt. Man erhält als voluminösen Niederschlag ein in Blättchen krystallisierendes Silbersalz (A). Das Filtrat wird auf die Hälfte eingengt und scheidet nochmals A aus. Wird dieses Filtrat nun weiter eingedunstet, so erhält man schon in der Wärme das in feinen Nadeln auskrystallisierende Silbersalz der zweiten Säure (B).

A. Isovaleriansäure: 0.2142 g Ag-Salz (Blättchen): 0.1098 g Ag.

$C_5H_9O_2Ag$. Ber. Ag 51.63. Gef. Ag 51.26.

Aus diesem Salz wurden über die Säure das Amid (Schmp. 137°) und Anilid (Schmp. 113°), sowie das in langen, farblosen Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisierende isovaleriansaure Calcium erhalten.

0.2803 g Ca-Salz (lufttrocken): 0.0508 g H_2O . — 0.2295 g Ca-Salz (wasser-frei): 0.1284 g $CaSO_4$.

$(C_5H_9O_2)_2Ca + 3 H_2O$. Ber. H_2O 18.23. Gef. H_2O 18.12.

$(C_5H_9O_2)_2Ca$. „ Ca 16.54. „ Ca 16.49.

¹²⁾ Mjöen, B. 30, 1227 [1897].

B. Methyl-äthyl-essigsäure: 0.2273 g Ag-Salz (Nadeln): 0.1177 g Ag.

$C_5H_9N_2Ag$. Ber. Ag 51.63. Gef. 51.47.

Aus dem Silbersalz wurde die freie Säure (Sdp. 173—174.5⁰) und aus dieser das Amid (Schmp. 111.7⁰) und das Ca-Salz mit 5 Mol. Krystallwasser dargestellt.

0.3327 g Ca-Salz (lufttrocken): 0.0900 g H₂O. — 0.2427 g Salz (wasser-frei): 0.1365 g CaSO₄.

$(C_5H_9O_2)_2Ca + 5 H_2O$. Ber. H₂O 27.10. Gef. H₂O 27.05.

$(C_5H_9O_2)_2Ca$. „ Ca 16.54. „ Ca 16.56.

Tiglinsäure und α,β -Pentensäure.

Nach dem *n*-Valeriansäure-methylester (die *n*-Valeriansäure wurde wie die meisten Säuren durch Ag- und Ca-Salz, Amid, Anilid und *p*-Toluidid identifiziert) kommt als nächste Fraktion die zwischen 133—138⁰ siedende in Betracht. Aus der Analyse der Ester und ihrem Brom-Additionsvermögen geht hervor, daß man es hauptsächlich mit ungesättigten Säuren der Formel C₅H₈O₂ zu tun hat.

3.4829 g Ester verbrauchen 30.8 ccm *n*/₁-NaOH, 2.3120 g Ester verbrauchen 20.1 ccm *n*/₁-NaOH zur Verseifung.

C₄H₇.CO₂CH₃. Ber. Mol.-Gew. 114. Gef. Mol.-Gew. 113, 115.

Die aus dem Ester erhaltene ölige Säure, welche von Krämer als „Angelicasäure“ angesprochen worden ist, wurde in das Ca-Salz umgewandelt. Beim Einengen der Lösung fallen anfangs klebrige Krystalle aus, von denen abfiltriert wird, dann seidenglänzende, kugelig gruppierte Nadeln. Aus diesen erhält man durch fraktionierte Krystallisation das reine tiglin-säure Calcium.

0.2644 g Ca-Salz: 0.0471 g H₂O. — 0.2848 g Salz: 0.0515 g H₂O. — 0.2173 g Salz (wasser-frei): 0.1231 g CaSO₄. — 0.2333 g Salz (wasser-frei): 0.1325 g CaSO₄.

$(C_5H_7O_2)_2Ca + 3 H_2O$. Ber. H₂O 18.49. Gef. H₂O 17.81, 18.08.

$(C_5H_7O_2)_2Ca$. „ Ca 16.82. „ Ca 16.69, 16.74.

Aus diesem Ca-Salz fällt beim Ansäuern sofort krystallisierte reine Tiglinsäure (Schmp. 64.5⁰) aus.

2.3495 g Säure verbrauchen 23.45 ccm *n*/₁-NaOH, 3.1004 g Säure verbrauchen 30.98 ccm *n*/₁-NaOH zur Neutralisation.

C₅H₈O₂. Ber. Mol.-Gew. 100. Gef. Mol.-Gew. 100.2, 100.1.

Aus der Säure wurde noch das Amid (Schmp. 76.5—77⁰) und das Anilid (Schmp. 77⁰) hergestellt.

0.2466 g Tiglinsäure-amid: 0.5470 g CO₂, 0.2022 g H₂O. — 0.1880 g Sbst.: 23.2 ccm N (21⁰, 730 mm).

C₅H₉ON. Ber. C 60.6, H 9.1, N 14.1. Gef. C 60.4, H 9.2, N 13.6.

Die Reindarstellung und Identifizierung der zweiten Säure, die in dieser Fraktion noch vorkommt, der α,β -Pentensäure, gelang nach langwierigen Versuchen über das Amid. Bei der Darstellung der Amide aus dem Ester und der fraktionierten Aufarbeitung dieser, konnte ein Amid (Schmp. 152⁰) abgeschieden werden.

3.509 mg Sbst.: 7.770 mg CO₂, 2.85 mg H₂O. — 3.668 mg Sbst.: 0.439 ccm N (17⁰, 732 mm).

C₅H₉ON. Ber. C 60.6, H 9.1, N 14.1. Gef. C 60.4, H 9.1, N 13.54.

Desgleichen wurde das Anilid (Schmp. 100.5⁰) und *p*-Toluidid (Schmp. 109.5⁰) hergestellt.

3.193 mg Anilid: 0.232 ccm N (21⁰, 737 mm). — C₁₁H₁₃ON. Ber. N 8.0. Gef. N 8.2. 2.540 mg *p*-Toluidid: 0.172 ccm N (23⁰, 736 mm). — C₁₂H₁₅ON. Ber. N 7.4. Gef. N 7.6.

Aus dem Amid wurde durch Verkochen mit NaNO_2 und H_2SO_4 die freie α, β -Pentensäure (Sdp. $199-201^\circ$, Schmp. $6-8^\circ$) erhalten. Das aus dieser Säure in Form von stark glänzenden Prismen gewonnene Calciumsalz, dessen Krystallisation ziemliche Mühe erforderte, gab folgende Werte:

0.5482 g Salz (lufttrocken): 0.1027 g H_2O . — 0.3226 g Salz (lufttrocken): 0.0601 g H_2O . — 0.4455 g Salz (wasser-frei): 0.2549 g CaSO_4 . — 0.2625 g Salz (wasser-frei): 0.1503 g CaSO_4 .

$(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 18.49. Gef. H_2O 18.74, 18.63.

$(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca}$. „ Ca 16.82. „ Ca 16.84, 16.85.

Silbersalz (kleine Krystalle): 0.2078 g Sbst.: 0.1086 g Ag. — 0.1994 g Sbst.: 0.1038 g Ag.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 52.14. Gef. Ag 52.26, 52.06.

Da angenommen wurde, daß diese ungesättigte Säure wie die bisher gefundenen ungesättigten Säuren α, β -ungesättigt sein könnte, wurde die letztere Säure synthetisch durch Einwirkung von Chinolin auf Brom-valeriansäure-ester (nach Rupe, Ronus und Lotz¹³) hergestellt und daraus das Amid (Schmp. 152°), das Anilid (Schmp. 100.5°) und das *p*-Toluidid (Schmp. 109.5°) gewonnen. Alle diese Substanzen zeigten die gleichen Schmelzpunkte wie die aus „Rückstandssäure“ gewonnenen Präparate und gaben, mit ihnen gemischt, auch keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Es ist somit nachgewiesen, daß die „Angelicasäure“ ein Gemisch von Tiglin- und α, β -Pentensäure ist.

Isobutyl-essigsäure (Isocaprinsäure).

Aus der Äthylester-Fraktion $156-159^\circ$ erhält man bei $197-203^\circ$ siedende Säuren. Die Ca-Salze sind immer Gemische, aber aus den Amidn läßt sich durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser ein bei 120° konstant schmelzendes Amid (Nadeln) und aus diesem das Anilid (Schmp. 111°) isolieren. Aus dem Amid wird nach Gattermanns Vorschrift die freie Säure und aus dieser ein in langen, feinen, farblosen Nadeln krystallisierendes Ca-Salz erhalten.

0.2484 g Salz: 0.0626 g H_2O . — 0.1858 g Salz (wasser-frei): 0.0938 g CaSO_4 .

$(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5 \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 25.0. Gef. H_2O 25.2.

$(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca}$. „ Ca 14.83. „ Ca 14.86.

Silbersalz (aus Wasser in kleinen Tafeln): 0.1709 g Salz: 0.0827 g Ag. — 0.1872 g Salz: 0.0904 g Ag.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 48.38. Gef. Ag 48.39, 48.29.

n-Caprinsäure.

Der Isocaprinsäure-ester-Fraktion folgt eine kleine Fraktion (Methylester: Sdp. $146-150^\circ$, Äthylester: Sdp. $159-164^\circ$), aus der über das Zn-Salz *n*-Caprinsäure abgeschieden werden kann. 10 g aus dem Ester abgeschiedene Fettsäure werden mit einer fast gesättigten Lösung von 10 g Zinkacetat versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystall-Abscheidung von caprinsaurem Zink, die man zweckmäßig unter Zugabe von etwas Wasser anregt. Die Krystalle werden abgesaugt, auf Ton gestrichen und im Vakuum von den anhaftenden, fremden, freien Säuren befreit. Die aus diesem Salz erhaltene Caprinsäure wurde für die folgenden Identitäts-Reaktionen benutzt:

¹³) B. 35, 40 [1902].

0.1762 g Ca-Salz (Blättchen lufttrocken): 0.0106 g H₂O. — 0.1656 g Ca-Salz (wasserfrei): 0.0823 g CaSO₄.

(C₆H₁₁O₂)₂Ca + H₂O. Ber. H₂O 6.24. Gef. H₂O 6.02.

(C₆H₁₁O₂)₂Ca. „ Ca 14.83. „ Ca 14.64.

Amid (Schmp. 100°), Anilid (Schmp. 95°): Nadeln aus Petroläther; *p*-Toluidid: Schmp. 75°.

Önanthsäure und Durol.

Bei der Verseifung der Äthylester-Fraktion 183—188° erhält man neben den fettsauren Salzen kleinere Mengen eines indifferenten Öles vom Sdp. 190—210°. Werden aus der Fettsäure dargestellte Ca-Salze der fraktionierten Krystallisation unterworfen, so erhält man zwei Fraktionen:

I. 0.3696 g Ca-Salz (lufttrocken): 0.049 g H₂O. — 0.3206 g Salz (wasserfrei): 0.1473 g CaSO₄. — II. 0.1865 g Ca-Salz (lufttrocken): 0.0406 g H₂O. — 0.1459 g Ca-Salz (wasserfrei): 0.0698 g CaSO₄.

(C₆H₁₁O₂)₂Ca. Ber. Ca 14.83. — (C₇H₁₃O₂)₂Ca. Ber. Ca 13.61.

Gef. H₂O I 13.26, II 21.77. Gef. Ca I 13.53, II 14.08.

Die Analysen zeigen, daß man es mit mindestens zwei Säuren, einer mit 6 und einer mit 7 C-Atomen, zu tun hat. Die Säure mit 7 C-Atomen ist im Überschuß, die mit 6 C-Atomen ist ungesättigt. Eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation der Ca-Salze wäre möglich, aber sehr zeitraubend gewesen. Es wurde nun gefunden, daß die letzten Mutterlaugen, welche hauptsächlich Säuren mit 6 C-Atomen enthalten, mit verd. ZnSO₄-Lösung versetzt, fast klar bleiben, während die erste Krystallisation der Calciumsalze eine reichliche Zinksalz-Fällung gibt.

Man stellt aus dem Ester die Natriumsalze als 5-proz. Lösung her und gibt zu dieser die berechnete Menge einer 5-proz. Zinksulfat-Lösung hinzu. Das schwer lösliche Zinksalz wird mit Wasser bis zum Verschwinden der H₂SO₄-Reaktion gewaschen und getrocknet. Blättchen, Schmp. 131—132°.

0.1579 g Salz: 0.0402 g ZnO. — 0.2599 g Salz: 0.0653 g ZnO.

(C₇H₁₃O₂)₂Zn. Ber. Zn 20.23. Gef. Zn 20.45, 20.18.

Aus dem Zinksalz wurde die Önanthsäure in Freiheit gesetzt (Sdp. 119—123°). Aus ihr wurden die folgenden Verbindungen dargestellt:

Bariumsalz (wasserfrei, glänzende Blättchen): 0.4947 g Salz: 0.2904 g BaSO₄. — 0.3165 g Salz: 0.1862 g BaSO₄.

(C₇H₁₃O₂)₂Ba. Ber. Ba 34.73. Gef. Ba 34.54, 34.63.

Calciumsalz (farblose Nadeln): 0.3518 g Salz: 0.0196 g H₂O. — 0.2686 g Salz: 0.0148 g H₂O. — 0.3322 g Salz (wasserfrei): 0.1512 g CaSO₄. — 0.2538 g Salz (wasserfrei): 0.1153 g CaSO₄.

(C₇H₁₃O₂)₂Ca + H₂O. Ber. H₂O 5.82, Gef. H₂O 5.57, 5.51.

(C₇H₁₃O₂)₂Ca. „ Ca 13.44. „ Ca 13.40, 13.37.

Silbersalz (kleine Nadeln): 0.1421 g Salz: 0.0642 g Ag.

C₇H₁₃O₂Ag. Ber. Ag 45.52. Gef. Ag 45.2.

Amid (Schmp. 95°), Anilid (Schmp. 71°), *p*-Toluidid aus verd. Alkohol in Tafeln (Schmp. 78.5—79°).

Das bei der Verseifung der Önanthsäure-ester-Fraktion erhaltene indifferente Öl wird rektifiziert: I. Sdp. 188—194°, II. Sdp. 194—215°. In I kann man das Durol durch die Bildung des Dibrom- und Dinitroderivates nachweisen, deren Darstellung sehr leicht und schön gelingt.

3.6-Dibrom-1.2.4.5-tetramethyl-benzol (große, glänzende Nadeln), sehr schwer löslich in Alkohol; Schmp. 200—201°.

3.468 mg Sbst.: 5.240 mg CO₂, 1.340 mg H₂O. — 3.587 mg Sbst.: 1.994 mg Brom.
C₁₀H₁₂Br₂. Ber. C 41.10, H 4.15, Br 54.75. Gef. C 41.22, H 4.32, Br 54.59.

3,6-Dinitro-1,2,4,5-tetramethyl-benzol: Zu einem Überschuß von konz. H₂SO₄ und rauchender HNO₃ läßt man Fraktion 188—194⁰ unter guter Kühlung zutropfen. Glänzende Prismen, sehr leicht löslich in Alkohol und Petroläther, leicht löslich in Aceton und Benzol, Schmp. 205⁰.

3.312 mg Sbst. (sublimiert): 6.490 mg CO₂, 1.580 mg H₂O. — 1.970 mg Sbst.: 0.226 ccm N (17⁰, 730 mm).

C₁₀H₁₂O₄N₂. Ber. C 53.60, H 5.40, N 12.50. Gef. C 53.46, H 5.34, N 12.97.

γ-Butyrolacton und γ-Valerolacton.

8 g Lactone, Sdp. 202—205⁰, werden mit 12 g Phenyl-hydrazin auf dem Wasserbade gekocht, dann mit dem doppelten Vol. Äther versetzt, worauf nach kurzer Zeit das γ-Oxy-*n*-buttersäure-Phenyl-hydrazid ausfällt. Aus Chloroform umkrystallisiert, glänzende Tafeln, Schmp. 93.7—94⁰, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Benzol, in Äther und Petroläther unlöslich.

3.226 mg Sbst.: 7.315 mg CO₂, 2.20 mg H₂O. — 3.125 mg Sbst.: 0.409 ccm N (18⁰, 732 mm).

C₁₀H₁₄O₂N₂. Ber. C 61.8, H 7.3, N 14.4. Gef. C 61.9, H 7.6, N 14.8.

Die Abscheidung des γ-Butyrolactons mit Phenyl-hydrazin ist fast quantitativ und gelingt sogar aus Fraktionen, die um 20⁰ tiefer sieden als das Lacton selbst, und dieses neben Ester nur in kleineren Mengen enthalten. Durch Erwärmen mit konz. Salzsäure erhält man aus dem Hydrazid das γ-Butyrolacton: farblose, wasser-lösliche Flüssigkeit, Sdp. 204⁰.

Ag-Salz: 0.1389 g Salz: 0.0709 g Ag. — 0.1350 g Salz: 0.0687 g Ag.

C₅H₉O₃Ag. Ber. Ag 51.14. Gef. Ag 51.04, 50.89.

Die Lactone, Sdp. 202—205⁰, werden mit NaOH verseift und mit Silbernitrat in die Silbersalze übergeführt, welche gallert-artig ausfallen. Werden sie zweimal aus größeren Mengen Wasser umkrystallisiert, so daß immer nur die schwerstlöslichsten Anteile auskrystallisieren, so bekommt man nach der zweiten Krystallisation γ-oxy-*n*-valeriansaures Silber in Form von glänzenden, prismatischen Nadeln.

0.1570 g Ag-Salz: 0.0751 g Ag. — 0.1502 g Ag-Salz: 0.0719 g Ag.

C₅H₉O₃Ag. Ber. Ag 47.96. Gef. Ag 47.83, 47.87.

251. L. Galatis: Über das Acetat des N-Methyl-p-amino-phenols.

(Eingegangen am 10. Mai 1927.)

Vor kurzem¹⁾ habe ich das Acetat des *p*-Amino-phenols beschrieben. Die reine Substanz hat sich als sehr beständig erwiesen und sich nun bereits monatelang ganz unverändert gehalten. Die direkte Acetylierung des *N*-Methyl-*p*-amino-phenols am Sauerstoff ist ebenso unmöglich, wie die des *p*-Amino-phenols selbst. Zur Darstellung des gesuchten Produktes wurde deshalb auch hier das Acetat des Benzal-*p*-amino-phenols herangezogen, nur daß vor der Hydrolyse 1 Mol. Halogenalkyl an den Stickstoff addiert wurde, gemäß der von Decker²⁾ aufgefundenen und studierten Alkylierungsmethode primärer aromatischer Basen. Zum Unterschied von Decker nahm ich aber

¹⁾ B. 59, 848 [1926].

²⁾ A. 395, 362 [1912].