

Über die Darstellung von Normalvalerian- und Dipropylelessigsäure aus Malonsäureäthylester und die Löslichkeit einiger Salze derselben

von

Ernst Fürth.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1888.)

In einer jüngst von Sedlitzky¹ veröffentlichten Arbeit sind die Löslichkeitsverhältnisse einiger Salze zweier isomeren Valeriansäuren, der Isovalerian- und Methyläthylelessigsäure einer Untersuchung unterzogen, welche ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Lieben für die Salze der Normalvaleriansäure fortgesetzt habe.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden nach der von Raupenstrauch² beschriebenen Methode und mit Hilfe derselben Apparate ausgeführt, und zwar stets abwechselnd nach der Abkühlungs- und Erwärmungsmethode. Als Löslichkeitszahlen sind jene Gewichtsmengen wasserfreien Salzes angegeben, welche von 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst werden. Das Gewicht der Lösung ist immer auf den luftleeren Raum reducirt.

Normalvaleriansäure.

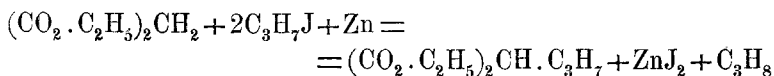
Als Ausgangsproduct für die Darstellung dieser Säure benützte ich den käuflichen Malonsäureäthylester, auf welchen ich, analog dem von Daimler³ für die Darstellung der Äthyl-

¹ Monatshefte für Chemie, 1887, S. 746.

² Monatshefte für Chemie, 1885, S. 563.

³ Berichte der d. ch. G. XX, S. 203.

malonsäure beschriebenen Verfahren, Normalpropyljodid und Zink einwirken liess, und zwar in den der Gleichung:



entsprechenden Mengen.

Die Einwirkung beginnt beim Erhitzen auf dem Wasserbade und ist nach 8—10 Stunden beendet. Das beinahe fest gewordene Reactionsproduct wird mit Wasser und Salzsäure behandelt, der Propylmalonsäureäthylester im Scheidetrichter von der wässrigen Schichte getrennt, wiederholt mit Salzsäure und Wasser gewaschen, über Chlorealcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging von 218—225° über. Es ist mir selbst durch mehrmaliges Fractioniren nicht gelungen, den Propylmalonsäureester vollkommen rein, d. h. frei von Malonsäureester und Spuren Dipropylmalonsäureester darzustellen, wovon mich das Ergebniss zweier Verbrennungen überzeugte.

I. 0·3624 g Substanz gaben 0·7478 g CO₂ und 0·2907 g H₂O
 II. 0·2030 g Substanz gaben 0·4172 g CO₂ und 0·1608 g H₂O.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₁₀ H ₁₈ O ₄
C.	56·27%	56·06%	59·40%
H.	8·91	8·80	8·91

Nichtsdestoweniger ist es mir gelungen, von diesem rohen Producte zu reiner Propylmalonsäure zu gelangen. Ersteres wurde mit alkoholischem Kali verseift, die alkalische Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt, so vom Alkohol befreit und hierauf mit Salzsäure genau neutralisirt. Aus dieser Lösung schied sich auf Zusatz von Chlorealcium unreiner propylmalonsaurer Kalk als weisser Niederschlag ab, welcher nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst wurde. Hiebei blieb in der Regel ein kleiner, in Salzsäure unlöslicher Rückstand auf dem Filter, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform durch den Schmelzpunkt von 158°, sowie durch die Analyse mit der weiter

unten zu beschreibenden Dipropylmalonsäure identificirt werden konnte. Die Entstehung geringer Mengen dieser Substanz lassen sich, selbst wenn man die für die Bildung des Monopropylmalonsäureesters berechneten Mengenverhältnisse der Ingredienzien genau einhält, nicht verhindern, und einmal entstanden, lässt sich der Dipropylmalonsäureester von den anderen Producten durch fractionirte Destillation nicht trennen.

Die stark salzsaure Lösung des propylmalonsauren Kalkes wurde nun wiederholt mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Abdestilliren des Äthers blieb die freie Säure als Syrup zurück, welcher im Vacuum über Schwefelsäure alsbald krystallinisch erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol wurde die Substanz in Form von feinen, schmalen Tafeln erhalten vom constanten Schmelzpunkt 96° . Die Analyse lieferte die für die Formel der Propylmalonsäure berechneten Zahlen.

0·1914 g Substanz gaben 0·3431 g CO_2 und 0·1129 g H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$
C	48·88%	49·31%
H	6·91	6·84

Rudzinsky,¹ welcher die Propyl- und Isopropylmalonsäure zuerst dargestellt hat, beobachtete bei beiden auffallender Weise denselben Schmelzpunkt, nämlich 86° , und auch sonst dieselben Eigenschaften. Es ist demnach anzunehmen, dass entweder die von ihm dargestellten Producte nicht isomer, sondern identisch oder vielleicht beide nicht genügend rein waren.

Zur Umwandlung der Propylmalon- in Propylessigsäure wurde die reine Verbindung in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf 180° erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet war, und dann mit abwärts gerichtetem Kühler destillirt. Die erhaltene Valeriansäure² siedete bei einem Drucke von 750mm constant bei $186-186\cdot4^{\circ}$ corr. (Fadencorrectur $3\cdot4^{\circ}$).

¹ Inaugural-Dissertation, Würzburg 1879.

² Lieben und Rossi, Annalen, 159, S. 58.

Normalvaleriansaures Silber.

Ich erhielt dasselbe durch Kochen verdünnter Valeriansäure mit Silberoxyd bis zur neutralen Reaction. Beim Erkalten der heissfiltrirten Lösung schied sich das Salz in Form glänzender „wolliger Nadeln“¹ aus.

0·2928 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz hinterliessen einen Glührückstand von 0·1510 g Ag.

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₉ O ₂ Ag
Ag	51·57%	51·65%

Über die Löslichkeit dieses Salzes liegen keine Angaben vor. Dieselbe ist sehr gering, wesshalb, um genaue Resultate zu erhalten, bis zu drei Stunden geschüttelt, und eine grössere Quantität abfiltrirt werden musste.

Dieser letztere Umstand bewirkte aber während des Filtrirens ein Sinken der Temperatur der Lösung um 1·5—2°. Dem habe ich vorgebeugt, indem ich das die Lösung enthaltende Gefäss mit einem seiner Form angepassten, eng anliegenden, dicken Filze umgab, welcher die Temperatur während der 1½—2 Minuten in Anspruch nehmenden Manipulation des Filtrirens constant erhielt.

Die Menge des gelösten Silbervalerats konnte ich nicht, wie Sedlitzky² gethan, durch Verdampfen zur Trockne und Wägen des geglühten Silberrückstandes bestimmen, da sich die Lösung des normalvaleriansauren Silbers beim Erhitzen auf dem Wasserbade mit einem feinen Häutchen überzieht, welches schliesslich platzt, und Verspritzen der Flüssigkeit veranlasst. Dies konnte selbst bei grösster Vorsicht nicht vermieden werden, wesshalb ich die Lösung unter Zusatz von Königswasser verdampfte; der trockene Rückstand wurde bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und als Silberchlorid gewogen.

¹ Schorlemmer, *Annalen*, 161, S. 270.

² Monatshefte für Chemie, 1887, S. 748.

Die in Tabelle I mit * bezeichneten Zahlen haben für das normalvaleriansaure Silber folgende Löslichkeitsformel ergeben:

$$L = 0.2294 + 0.002668(t - 0.3) + 0.00004543(t - 0.3)^2.$$

Die aus derselben berechneten Zahlen sind in Tabelle I und II neben die gefundenen gesetzt. Tabelle III zeigt die für je 10° berechnete Löslichkeit.

T a b e l l e I.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Silberchlorids	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0.3°*	78.0525	0.1227	0.2294	—
13.8	82.7270	0.1541	0.2721	0.2737
38.8	44.8319	0.1235	0.4029	0.3994
43.0 *	38.7593	0.1129	0.4262	—
52.3	51.1031	0.1719	0.4926	0.4926
70.5 *	19.8412	0.0867	0.6406	—

T a b e l l e II.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Silberchlorids	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0.5°	32.4564	0.0517	0.2328	0.2299
13.4	69.4399	0.1291	0.2714	0.2721
50.5	52.1534	0.1698	0.4764	0.4778
69.0	45.3612	0.1943	0.6278	0.6271

T a b e l l e III.

Zunahme der Löslichkeit von 10 zu 10°.

Temperatur	Löslichkeit	Zunahme für je 1°
0°	0·2286	0·00309
10	0·2595	0·00401
20	0·2996	0·00491
30	0·3487	0·00592
40	0·4079	0·00663
50	0·4742	0·00774
60	0·5516	0·00844
70	0·6360	—

Normalvaleriansaurer Kalk

wurde nach der Vorschrift von Lieben und Rossi¹ dargestellt und zeigte die von denselben angegebenen Eigenschaften.

0·3183 g bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisirten, zwischen Filtrirpapier sorgfältig getrockneten Salzes, verloren beim Erhitzen auf 130° 0·0227 g H₂O und hinterliessen einen Glührückstand von 0·0682 g CaO.

Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₈ O ₄ Ca+H ₂ O
H ₂ O.... 7·13%	6·92%
CaO.... 21·43	21·53

Über die Löslichkeit des Calciumvalerats haben Lieben und Rossi folgende Angaben gemacht: „100 Theile einer bei 20° gesättigten Lösung enthalten 8·0809 Theile wasserfreies Calciumvalerat.² Die kaltgesättigte Lösung scheidet beim Erhitzen reichlich Krystallblättchen ab und scheint das Calcium-

¹ Annalen, l. c.

² Demnach lösen 100 Theile Wasser 8·7913 Theile wasserfreies Salz.

valerat ein Unlöslichkeitsmaximum zwischen 60° und 70° zu haben.“ Damit stimmen die von mir bei den betreffenden Temperaturen ausgeführten Bestimmungen befriedigend überein.

Aus drei nach der Erwärmungsmethode ermittelten und in Tabelle IV durch * hervorgehobenen Zahlen ergibt sich für die Löslichkeit des Calciumvalerats folgende Formel:

$$L = 10 \cdot 238 - 0 \cdot 07643(t - 0 \cdot 3) + 0 \cdot 0006293(t - 0 \cdot 3)^2.$$

Tabelle IV.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Calciumsulfats	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0·3°*	5·1489	0·2689	10·238	—
10·9	4·5934	0·2242	9·507	9·4985
41·5 *	7·8987	0·3343	8·157	—
55·0	7·4022	0·3049	7·905	7·9396
68·7 *	11·8512	0·4902	7·954	—
75·3	7·4557	0·3122	8·047	8·0455

Tabelle V.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Calciumsulfats	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0·8°	5·3578	0·2763	10·098	10·1998
10·5	4·7802	0·2338	9·529	9·5378
39·8	6·9094	0·2964	8·260	8·201
55·7	5·1708	0·2131	7·911	7·935
66·3	5·1881	0·2147	7·946	7·9348
75·8	7·4406	0·3126	8·077	8·0546

Tabelle VI.

Zunahme der Löslichkeit von 10 zu 10°.

Temperatur	Löslichkeit	Zunahme für je 1°
0°	10·2667	—0·07120
10	9·5547	—0·05802
20	8·9745	—0·05515
30	8·423	—0·02275
40	8·1955	—0·02017
50	7·9938	—0·00758
60	7·9180	+0·005
70	7·9680	+0·01759
80	8·1439	—

Normalvaleriansaurer Baryt.

Über dieses Salz fand ich in der Literatur insoferne differierende Angaben vor, als Lieben und Rossi¹ dasselbe durch Verdunstung der Lösung wasserfrei erhielten, während es nach Schorlemmer² 1½ Moleküle Krystallwasser enthält. Die Eigenschaften des Bariumvalerats, welches ich durch Sättigen der verdünnten Säure mit Bariumcarbonat und Verdunsten des Filtrates erhielt, stimmten mit den Angaben der ersteren Beobachter überein, wie folgende Analyse zeigt.

0·3466 g zwischen Filtrirpapier sorgfältig abgepressten Salzes blieben beim Erhitzen auf 135° gewichtconstant und lieferten 0·2367 g BaSO₄.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₈ O ₄ Ba
BaO . . .	44·85%	45·14%

¹ Annalen, l. c.² Annalen, l. c.

Die nachstehend angeführten Löslichkeitsbestimmungen führten zu folgender Löslichkeitsformel des valeriansauren Baryts:

$$L = 21 \cdot 658 - 0 \cdot 12348(t - 0 \cdot 3) + 0 \cdot 001767(t - 0 \cdot 3)^2.$$

Tabelle VII.
Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Bariumsulfats	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0·3°*	2·1540	0·2637	21·658	—
10·8	2·3671	0·2777	20·568	20·5561
40·3 *	5·1002	0·5733	19·546	—
57·0	2·8936	0·3376	20·431	20·3373
74·4 *	2·3346	0·2916	22·207	—

Tabelle VIII.
Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Bariumsulfats	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0·2°	2·6854	0·4775	21·632	21·6702
13·0	3·1492	0·3679	20·469	20·374
32·0	3·8823	0·4359	19·518	19·5212
39·5	4·6849	0·5267	19·549	19·5327
56·5	3·0089	0·3497	20·346	20·2993
77·5	2·4442	0·3099	22·614	22·6562

T a b e l l e IX.

Zunahme der Löslichkeit von 10 zu 10°.

Temperatur	Löslichkeit	Zunahme für je 1°
0°	21·693	—0·10664
10	20·6266	—0·07154
20	19·9112	—0·03619
30	19·5493	—0·00087
40	19·5408	+0·03449
50	19·8857	+0·06982
60	20·5839	+0·10518
70	21·6357	+0·14404
80	23·0761	—

Nach Lieben und Rossi enthalten 100 Theile Lösung bei 10° 16·906 Theile Bariumvalerat,¹ eine Beobachtung, die nach den obigen Tabellen mit den meinigen ziemlich gut übereinstimmt.

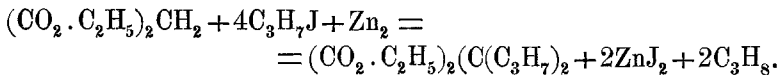
Dipropylessigsäure.

Bei der Darstellung der Propylmalonsäure machte ich, wie bereits bemerkt, die Beobachtung, dass bei der Auflösung des propylmalonsauren Kalkes in Salzsäure fast jedesmal ein unlöslicher Körper zurückblieb, dessen Natur und Zusammensetzung mir anfangs unbekannt war, bis ich durch die Vermuthung, es könnte Dipropylmalonsäure sein, veranlasst, diese darstellte, und so in die Lage kam, ihre Identität mit jenem Rückstande nachweisen zu können.

Einmal in den Besitz dieser noch nicht dargestellten und untersuchten Säure gelangt, habe ich auch ihre Spaltung in Kohlendioxyd und Dipropylessigsäure, sowie die Löslichkeit

¹ Oder 100 Theile Wasser lösen 20·333 Theile Bariumvalerat.

einiger Salze dieser isomeren Caprylsäure zu bestimmen versucht. Wie bei der Valeriansäure ging ich auch hier vom Malonsäureäthylester aus. 130 g desselben wurden mit einer vier Molekülen entsprechenden Menge Normalpropyljodid und einem Überschuss von Zink zusammengebracht, gemäss der Gleichung:



Die Reaction geht hier ganz ähnlich vor sich wie beim Propylmalonsäureester, nur beansprucht sie etwas mehr Zeit. Nach dem Erkalten der beinahe fest gewordenen Reactionsmasse scheidet sich der Ester auf Zusatz von Wasser und Salzsäure ab, wird abgehoben, mit Salzsäure und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt. Die Hauptmenge, welche von 248—250° übergang, wurde dann mit alkoholischem Kali verseift, die Seife vom Alkohol befreit, hierauf mit Salzsäure angesäuert und dadurch die Dipropylmalonsäure als krystallinischer Niederschlag gefällt. Behufs weiterer Reinigung wurde sie aus Chloroform, worin sie in der Hitze löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält sie so in kleinen, körnigen Krystallen von rein weisser Farbe. Die Dipropylmalonsäure schmilzt unzersetzt bei 158° und giebt in neutraler Lösung mit Chlorcalcium und Silbernitrat schwer lösliche krystallinische Niederschläge.

I. 0·3227 g Substanz gaben 0·6787 g CO₂ und 0·2468 g H₂O
 II.¹ 0·3323 g Substanz gaben 0·6976 g CO₂ und 0·2557 g H₂O.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₉ H ₁₆ O ₄
C	57·36 ⁰ / ₁₀₀	57·25 ⁰ / ₁₀₀	57·45 ⁰ / ₁₀₀
H	8·49	8·56	8·51

Schon einige Grade über dem Schmelzpunkte beginnt die Dipropylmalonsäure sich zu zersetzen, und zerfällt bei längerem

¹ Die zu dieser Analyse verwendete Substanz wurde als Nebenproduct bei der Darstellung der Monopropylmalonsäure erhalten. Siehe oben.

Erhitzen auf 180—200° glatt und quantitativ in Kohlendioxyd und Dipropyllessigsäure. Aus 130 g Malonsäureester gewann ich 25 g reines Product.

Die von mir bereitete Säure stimmt in ihren Eigenschaften mit der von Burton¹ nach der Acetessigesterreaction dargestellten Dipropyllessigsäure vollkommen überein. Sie siedet wie diese bei 218—220°, ist in Wasser schwer löslich und gibt in neutraler Lösung mit Silbernitrat, Kupfersulfat und Bleiacetat Niederschläge.

Dipropyllessigsäures Silber.

Mit Wasser verdünnte Säure wurde mit chlorfreier Natronlauge neutralisirt, aus der Lösung das Silbersalz mit Silbernitrat als voluminöser Niederschlag gefällt und sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, wobei sich nur ganz unbedeutende Mengen lösen.

0·2187 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben einen Glührückstand von 0·0939 g Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{15}O_2Ag$
Ag	42·94%	43·00%

Bei der äusserst geringen Löslichkeit des dipropyllessigsäuren Silbers, welche selbst mit steigender Temperatur nur wenig zunimmt, war es mir von vornherein gewiss, dass ich bei den Löslichkeitsbestimmungen nicht jene Genauigkeit der Resultate erzielen werde, wie sie für die Aufstellung einer Löslichkeitsformel nothwendig ist. Ich habe mich daher bei diesem Salze auf zwei Bestimmungen beschränkt.

I. Temperatur 11·7°. Lösung 85·5225 g Silberchlorid 0·0601 g
II. Temperatur 72·0°. Lösung 66·1363 g Silberchlorid 0·0718 g.

Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
I	II
0·1231	0·1904

¹ American Chemical Journal Vol. III, 389.

Dipropyllessigsaurer Kalk.

Dieses Salz ist das charakteristischste der Dipropyllessigsäure, wurde aber von Burton nicht beschrieben. Ich erhielt es durch Neutralisiren der freien Säure mit Calciumcarbonat. Aus der kaltgesättigten Lösung scheidet sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade ein dicker Krystallbrei von glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, welche sich beim Erkalten wieder vollkommen auflösen. Das Salz krystallisirt mit zwei Molekülen Krystallwasser.

0·2315 g sorgfältig zwischen Filtrirpapier abgepressten Salzes verloren beim Erhitzen auf 135° 0·0237 g H₂O und ergaben einen Glührückstand von 0·0355 g CaO.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₃₀ O ₄ Ca + 2H ₂ O
H ₂ O	10·24%	9·93%
CaO	15·33	15·46

Die mit * bezeichneten Bestimmungen der Tabelle X haben zu folgender Löslichkeitsformel geführt:

$$L = 9·530 - 0·12516(t - 0·3) + 0·0003358(t - 0·3)^2.$$

Tabelle X.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Calciumsulfats	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0·3°*	3·3387	0·1212	9·530	—
10·3 *	4·7964	0·1536	8·312	—
38·5	10·1533	0·2106	5·230	5·2389
60·2 *	6·2700	0·0821	3·238	—
73·9	13·4594	0·1181	2·148	2·1372

Tabelle XI.
Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Calciumsulfats	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0·1°	4·7870	0·1745	9·572	9·5549
11·4	3·2790	0·1033	8·168	8·1821
35·8	7·3978	0·1603	5·478	5·5100
56·0	5·0681	0·0730	3·574	3·6004
73·0	8·7340	0·0791	2·216	2·2057

Tabelle XII.
Zunahme der Löslichkeit von 10 zu 10°.

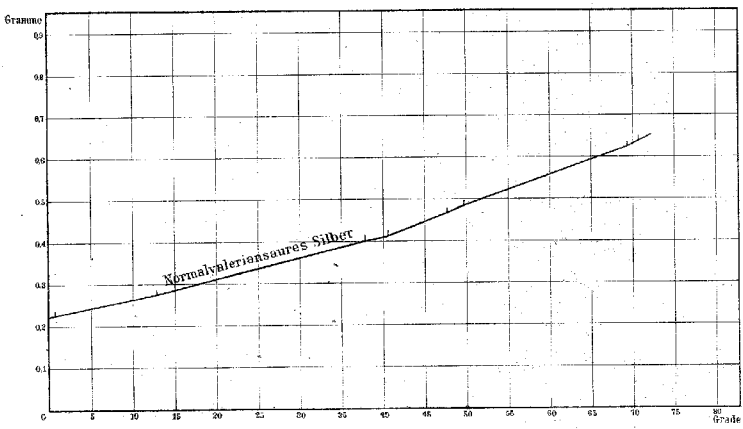
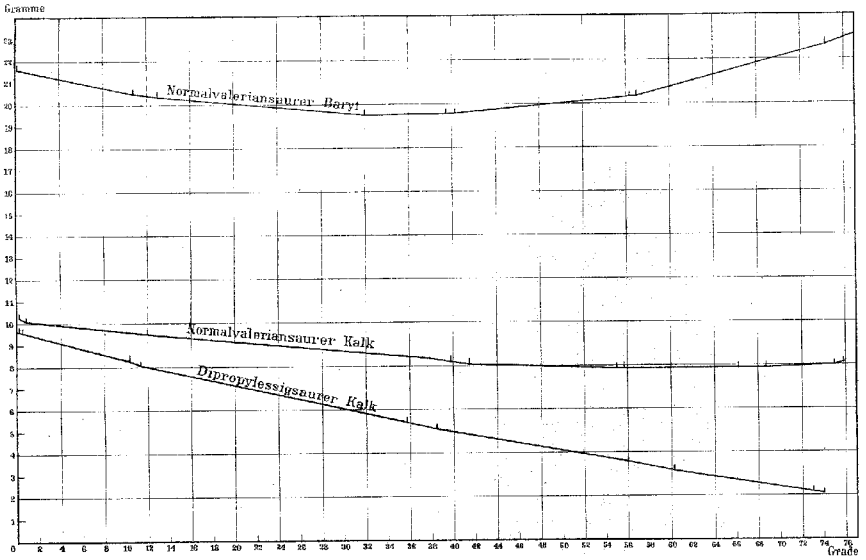
Temperatur	Löslichkeit	Zunahme für je 1°
0°	9·5672	—0·12197
10	8·3475	—0·11530
20	7·1945	—0·10856
30	6·1089	—0·10158
40	5·0904	—0·09514
50	4·1390	—0·08843
60	3·2547	—0·08163
70	2·4384	—0·07845
80	1·6539	—

Dipropylessigsaurer Baryt.

Über dieses Salz macht Burton nur die Angabe, es sei leicht löslich in Wasser. Ich neutralisirte freie Säure mit Bariumcarbonat und engte das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure ein. Es blieb schliesslich eine farblose klebrige Masse zurück, die nicht krystallisirbar war, wesshalb ich von den Löslichkeitsbestimmungen dieses Salzes Abstand nehmen musste.

Der besseren Übersicht halber sind auf der beiliegenden Tafel die Löslichkeitscurven der von mir untersuchten Salze entworfen.

E. Firth: Normalvalerian- und Dipropyllessigsäure.



Photogr. v. J. Bachm. Wien.