

Zur Kenntniss der Methyl-2-Pentansäure-5 und der Löslichkeit ihrer Calcium-, Baryum- und Silbersalze

von

Josef König.

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

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1893.)

Über Krystallwassergehalt und Löslichkeit des Calcium- und Baryumsalzes der Methyl-2-Pentansäure-5 (Isocaprinsäure) liegen ziemlich widersprechende Angaben vor. Ein Theil dieser Widersprüche mag wohl darin seine Erklärung finden, dass die am häufigsten zur Darstellung der Säure angewandte Methode, nämlich aus Gährungsamylcyanid, ein unreines Product liefert, das, je nach der Beschaffenheit des Gährungsamylalkohols, von dem man ausging, in seiner Zusammensetzung (aus zwei oder mehreren isomeren Säuren) und daher in seinen Eigenschaften wechselt; aber auch die von Mielck aus Brenzterebinsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff und die von Rohn aus Isobutylacetessigäther gewonnenen Isocaprinsäuren haben Calcium- und Baryumsalze geliefert, die in Krystallwassergehalt und Löslichkeit sich von einander und von den Salzen der Säure aus Gährungsamylcyanid unterscheiden. Die folgende Zusammenstellung lässt dies erkennen und zeigt zugleich, dass trotz dieser Differenzen der Siedepunkt der Säure immer sehr annähernd gleich befunden wurde.

Darstellung	Beobachter	Siedepunkt der Säure	Calciumsalz		Baryumsalz	
			Krystallwasser	Löslichkeit	Krystallwasser	Löslichkeit
Aus Isoamylcyanid	Lieben und Rossi ¹	199°7 (corr.)	3 H ₂ O	11·30% (bei 18°5)	2 H ₂ O	34·65% (bei 18°5)
dto.	Mielck ²	199°5—200° (corr.)	3 H ₂ O	6·27% (bei 3°) 5·95% (bei 6°) 5·82% (bei 20°)	zweifelhaft 1—2 H ₂ O	18·97% (bei 3½°) 17·63% (bei 6°)
Aus Brenzterebinsäure	dto.	199—199°5 im Dampf	3 H ₂ O	5·48% (bei 21°)	1 H ₂ O	19·11% (bei 17°5) 18·4% (bei 22°)
Aus Isobutylacetessigester	Rohn ³	198°6—199°6	krystallwasserfrei	9% (bei 19°)	krystallwasserfrei	19·95% (bei 14°) 20·3% (bei 19°)

Obige Löslichkeitsangaben beziehen sich nicht auf 100 Theile Wasser, sondern auf 100 Theile Lösung.

Über Aufforderung des Herrn Hofrathes Prof. Lieben habe ich die Löslichkeit des Calcium- und Baryum-, sowie auch des Silbersalzes mit Anwendung der im hiesigen Laboratorium für solche Bestimmungen eingeführten Methode einer neuerlichen Untersuchung unterworfen und habe dabei für die Darstellung der Isocaprinsäure mich der Malonsäureester-Methode bedient, die bisher für Bereitung dieser Säure nicht in Anwendung gekommen ist.

Darstellung der Säure.

Zu einem Gemenge von 120 g Malonsäureäthylester und 150 g Isobutyljodid wurde die entsprechende Menge Natrium-

¹ Lieb. Ann., 165, S. 123.

² Lieb. Ann., 180, S. 59.

³ Lieb. Ann., 190, S. 318.

alkoholat in concentrirter absolut alkoholischer Lösung successive zugefügt; das Ganze erwärmte sich stark und nach kurzer Zeit schied sich Jodnatrium ab. Zur Vervollständigung der Reaction wurde der Inhalt auf dem Wasserbade einige Zeit unter Rückflusskühlung erhitzt (bis zur neutralen Reaction); nach Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand mit der zur Lösung des Jodnatriums eben ausreichenden Menge Wasser versetzt; die über dem Wasser sich abscheidende ölige Schichte wurde der Fractionirung unterworfen. Ich erhielt auf diese Art eine bei 225—226° siedende Hauptfraction, die, wie die Elementaranalyse zeigte, als Isobutylmalonsäureester anzusprechen ist. Die Ausbeute des nicht fractionirten Esters betrug 80%.

0·215 g des Esters gaben 0·180 g H₂O und 0·486 g CO₂.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₁ H ₂₀ O ₄
C	61·6	61·1
H	9·3	9·2

Behufs Zerlegung des Esters wurde die zwischen 225° bis 226° constant übergegangene Fraction mit einer concentrirten wässerigen Kalilösung, die partienweise zugesetzt wurde, verseift. Der anfangs entstandene Niederschlag, vermuthlich die Natriumverbindung, löste sich unter Erwärmen der Reactionsmasse auf, wobei der freiwerdende Alkohol ins Sieden gerieth. Die mit Salzsäure neutralisirte Flüssigkeit wurde in der Wärme mit einer gesättigten Chlorcalciumlösung gefällt, der voluminöse, gallertartig aussehende Niederschlag gesammelt und von der anhaftenden Lauge durch Absaugen befreit. Das zwischen Fließpapier getrocknete Salz wurde in verdünnter Salzsäure behufs Zerlegung aufgelöst und die Isobutylmalonsäure durch mehrmalige Ausschüttelung mit Äther der wässerigen Lösung entzogen. Nach dem Verdunsten der gesammelten ätherischen Auszüge hinterblieb eine krystallinische, weisse Masse, welche nach dem Umkrystallisiren mit Wasser schöne prismatische, drusenartig angeordnete Krystalle bildete. Die bei 100° getrocknete Säure zeigte den Schmelzpunkt 107° C.

0·195 g bei 100° getrocknet gaben bei der Verbrennung 0·131 g H₂O und 0·375 g CO₂.

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₂ O ₄
C	52·41%	52·5%
H	7·48	7·5

Die Isobutylmalonsäure wurde zum Zwecke der Überführung in Isobutylelessigsäure im Ölbad bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung am Rückflusskühler erhitzt und die gewonnene Säure durch einen trockenen Luftstrom in der Siedehitze von Feuchtigkeit befreit.

Bei der Rectificirung ging die Hauptmenge bei 195° bis 200° C. über, aus der ich die reine Säure bei 197—198° erhielt, wodurch sich ihre Übereinstimmung mit der auf anderen Wegen dargestellten Isobutylelessigsäure ergibt.

Die Reinheit der Säuren folgt aus den Analysen der aus ihr dargestellten, nachstehend beschriebenen Salze.

Löslichkeitsbestimmungen.

Hiebei bediente ich mich des im hiesigen Laboratorium dafür eingeführten, von Raupenstrauch näher beschriebenen Apparates mit der von Deszáthy angebrachten kleinen Modification.

Die Bestimmungen wurden nach der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode durchgeführt. Die graphische Darstellung der Löslichkeit eines jeden Salzes ist am Schlusse angefügt.

I. Calciumsalz.

Darstellung. Isobutylelessigsäure wurde mit Wasser und überschüssigem Calciumcarbonat geschüttelt. Nach Aufhören der Kohlensäureentwicklung wurde das Ganze bis zur Trockene abgedampft, der Rückstand nochmals in Wasser aufgenommen, die heisse Lösung des Salzes von überschüssigem Calciumcarbonat abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut eingeengt. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirten feine Nadeln aus.

0·154 g zwischen Filtrirpapier rasch und völlig getrockneten Salzes gaben beim Trocknen im Toluolbade bis zur Gewichtskonstanz 0·037 g H₂O. Der Rückstand hinterliess beim starken Glühen 0·0245 g Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
Wasser . . .	24·03	25·00
Calcium ..	11·36	11·11

Demnach krystallisirt das Calciumsalz mit 5 Molekülen Wasser.

Die quantitative Bestimmung des in Lösung gegangenen Salzes wurde in der Art ausgeführt, dass die abfiltrirte gewogene Menge der gesättigten Lösung in einem Platintiegel vorsichtig bis zur Trockene abgedampft und endlich stark bis zur Gewichtskonstanz geblüht wurde.

In der nachstehenden Tabelle sind meine Analysen niedergelegt und die Umrechnung des Calciumoxyds auf Capronat durchgeführt.

Tabelle I.

Erwärmungsmethode				Abkühlungsmethode			
Temperatur	Gewicht			Temperatur	Gewicht		
	der Lösung	des Calciumoxydes	des Calciumcapronates		der Lösung	des Calciumoxydes	des Calciumcapronates
0·8	4·8331	0·069	0·3318	0·9	5·0821	0·072	0·3462
21·5	8·4991	0·094	0·453	22·0	6·4222	0·0725	0·3469
33·0	7·4972	0·078	0·376	36·0	8·8732	0·091	0·4386
49·5	9·3404	0·105	0·5062	47·0	2·5861	0·027	0·1304
59·0	7·9931	0·096	0·4627	61·0	9·0185	0·115	0·5544
76·0	6·7716	0·108	0·5207	75·0	7·4019	0·116	0·5578

Unter Löslichkeitszahl habe ich im Anschlusse an die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen die Zahl verstanden, welche angibt, wie viel Gramm wasserfreies Salz von 100 g Wasser in Lösung gehalten werden.

Aus den mit * bezeichneten drei Löslichkeitszahlen habe ich folgende Formel für die Löslichkeit des methyl-2-pentansäuren-5 Calciums berechnet:

$$L = 7.38 - 0.12402(t - 0.8) + 0.00182(t - 0.8)^2.$$

Tabelle II.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temperatur	Löslichkeitszahl für 100 Th. Wasser		Temperatur	Löslichkeitszahl für 100 Th. Wasser	
	Gefunden	Berechnet		Gefunden	Berechnet
0°8	*7.38	7.38	0°9	7.31	7.37
21.5	5.63	5.59	22.0	5.71	5.56
33.0	*5.28	5.28	36.0	5.20	5.28
49.5	5.73	5.66	47.0	5.31	5.33
59.0	6.41	6.33	61.0	6.55	6.56
76.0	*8.33	8.33	75.0	8.15	8.20

Zur leichteren Übersicht diene nachstehende Tabelle:

Tabelle III.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Ab- oder Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0°	7.48	
10	6.38	—0.108
20	5.66	—0.072
30	5.31	—0.035
40	5.31	+0.000
50	5.68	+0.036
60	6.41	+0.073
70	7.51	+0.109
80	8.97	+0.146
90	10.79	+0.182

II. Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde analog dem Calciumsalz aus Baryumcarbonat dargestellt. Aus der kalten wässerigen Lösung krystallisiert beim Abdunsten über Schwefelsäure das Salz in feinen Nadeln, welche an der Luft rasch verwittern. Die Analyse stimmt gut auf 4 Moleküle Krystallwasser.

0·388 g des sehr rasch zwischen Filtrirpapier getrockneten Salzes verloren im Toluolbade 0·063 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 4H_2O$
H ₂ O.....	16·23	16·40

Der Rückstand von 0·325 g hinterliess beim Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure 0·205 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ba$
Ba.....	37·09	37·02

Die quantitative Bestimmung des Salzes wurde in der Weise vorgenommen, dass die abfiltrirte gewogene Menge der gesättigten Lösung mit Ammoniumsulfat gefällt wurde. Das Baryumsulfat findet sich in der nachstehenden Tabelle auf das Capronat umgerechnet.

Tabelle IV.

Erwärmungsmethode				Abkühlungsmethode			
Temperatur	Gewicht			Temperatur	Gewicht		
	der Lösung	des Baryumsulfates	des Capronates		der Lösung	des Baryumsulfates	des Baryumcapronates
0·5	4·493	0·355	0·5589	0·5	8·013	0·636	1·001
24·5	6·2142	0·441	0·6944	24·5	6·688	0·4711	0·7416
36·0	11·597	0·812	1·2785	40·0	6·651	0·467	0·735
47·0	9·6741	0·688	1·0833	47·0	11·269	0·806	1·269
64·0	12·244	0·871	1·3714	64·5	8·071	0·630	0·9919
79·0	5·337	0·467	0·7353	78·0	6·6278	0·559	0·880
81·0	6·201	0·557	0·8774				

Mit Hilfe der mit * bezeichneten Löslichkeitszahlen der folgenden Tabelle lässt sich folgender Ausdruck für die Löslichkeit des Bariumcaponates ausrechnen:

$$L = 14 \cdot 28 - 0 \cdot 11648(t - 0 \cdot 5) + 0 \cdot 00176(t - 0 \cdot 5)^2.$$

Tabelle V.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temperatur	Löslichkeit in 100 Theilen Wasser		Temperatur	Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
	Gefunden	Berechnet		Gefunden	Berechnet
0°5	14·21	14·28	0°5	*14·28	14·28
24·5	12·58	12·50	24·5	12·47	12·50
36·0	12·39	12·36	40·0	*12·43	12·43
47·0	12·61	12·67	47·0	12·69	12·67
64·0	13·89	13·98	64·5	14·01	14·04
79·0	15·98	15·98	78·0	*15·31	15·31
81·0	16·48	16·30			

Zur leichteren Übersicht habe ich nachstehende Tafel entworfen.

Tabelle VI.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Ab- und Zunahme der Löslichkeit für je 10°
0°	14·34	} } } } } } } } } } } }
10	13·33	
20	12·67	
30	12·37	
40	12·42	
50	12·83	
60	13·63	
70	14·68	
80	16·24	
90	17·95	

III. Silbersalz.

Die wässrige Lösung der Säure wurde mit überschüssigem Silbercarbonat gemischt und bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln stehen gelassen. Die heisse Lösung wurde vom überschüssigen Carbonat abfiltrirt, und beim Erkalten schieden sich weisse, federartig gruppirte Krystallbüschel ab, die sich am Lichte etwas bräunen.

Die quantitative Bestimmung der Lösung geschah in der Weise, dass eine abfiltrirte, gewogene Menge der gesättigten Lösung in einem Porzellantiegel bis zur Trockene eingedampft und der Inhalt hierauf vorsichtig zum Glühen erhitzt wurde; das hinterbliebene metallische Silber wurde auf Silbercapronat umgerechnet; wegen der geringen Löslichkeit des Silbersalzes im Wasser mussten grössere Mengen der Salzlösung zur Bestimmung genommen werden und wurde der Apparat von Deszáthy nicht angewendet.

Folgende Tabelle enthält die Analysenresultate.

T a b e l l e VII.

Erwärmungsmethode				Abkühlungsmethode			
Temperatur	Gewicht			Temperatur	Gewicht		
	der Lösung	des Silbers	des Silbercapronates		der Lösung	des Silbers	des Silbercapronates
1°	40·820	0·033	0·0682	0°7	105·051	0·0854	0·1764
26	60·071	0·049	0·1013	25·5	89·164	0·0730	0·1507
40	39·840	0·0355	0·07337	39·0	49·063	0·0428	0·0884
54	39·469	0·0405	0·08385	52·0	77·501	0·0780	0·1611
70	47·433	0·0405	0·1278	67·0	41·727	0·0515	0·1063
85	60·585	0·0945	0·1953	84·0	66·388	0·1025	0·2117

Mit Hilfe der mit * bezeichneten Löslichkeitszahlen der nachfolgenden Tabelle lässt sich folgende Formel für die Löslichkeit des Silbersalzes (L) bei verschiedenen Temperaturen ableiten

$$L = 0.1674 - 0.000849(t-1) + 0.0000322(t-1)^2.$$

Tabelle VIII.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temperatur	Löslichkeit in 100 Theilen Wasser		Temperatur	Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
	Gefunden	Berechnet		Gefunden	Berechnet
1°	0.1674	*0.1674	0.7	0.1682	0.1677
26	0.1689	0.1663	25.5	0.1693	0.1659
40	0.1845	0.1833	39.0	0.1805	0.1816
54	0.2128	*0.2128	52.0	0.2083	0.2079
70	0.2702	0.2621	67.0	0.2554	0.2516
85	0.3231	*0.3231	84.0	0.3199	0.3187

Übersichtshalber habe ich nachstehende Zahlen ausgerechnet.

Tabelle IX.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Ab- und Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0°	0.1683	
10	0.1623	—0.00060
20	0.1629	+0.00006
30	0.1699	+0.00070
40	0.1833	+0.00134
50	0.2031	+0.00198
60	0.2294	+0.00263
70	0.2621	+0.00327
80	0.3003	+0.00382
90	0.3465	+0.00462

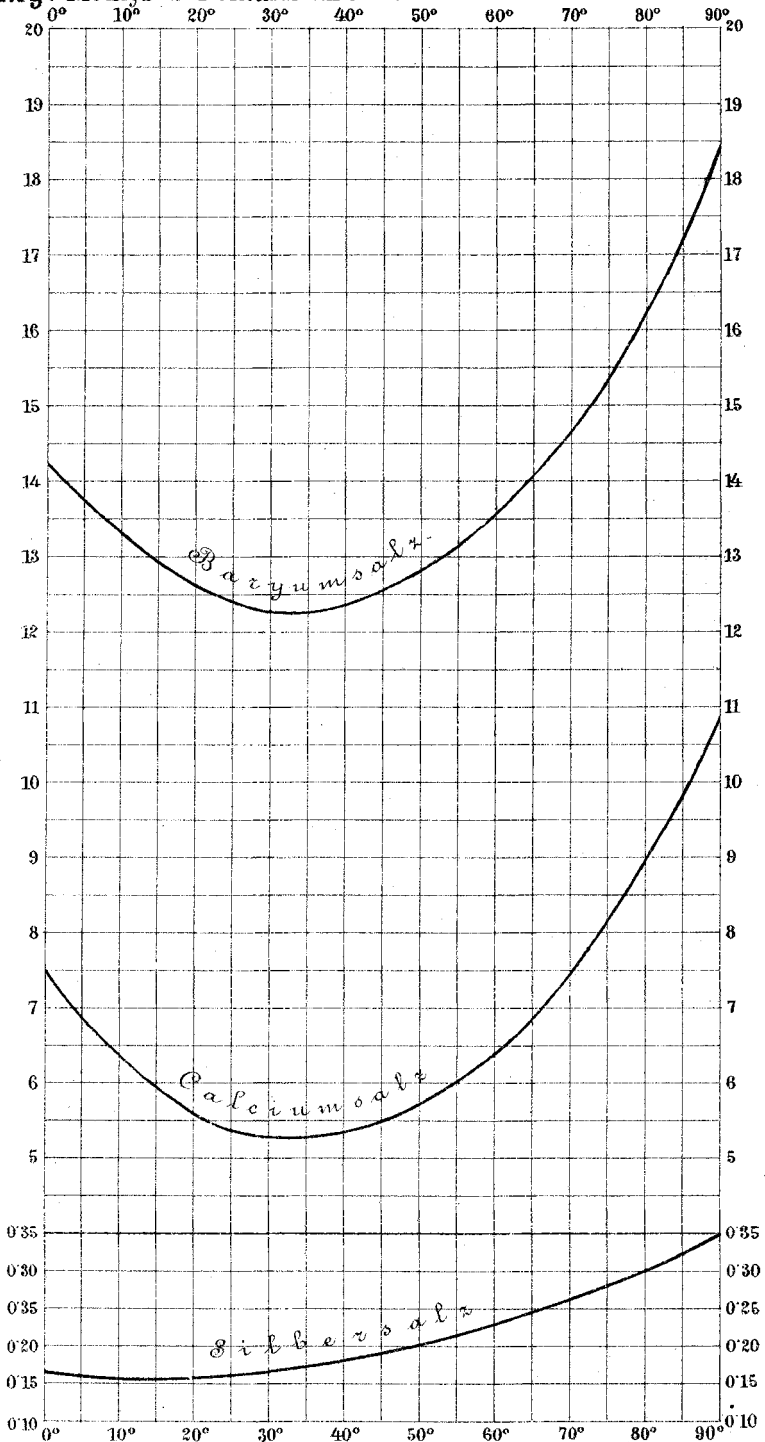
Vergleicht man die in vorstehender Abhandlung verzeichneten Resultate mit den von anderen Beobachtern erhaltenen eingangs angeführten, so ergeben sich für den Krystallwassergehalt des Calcium- wie des Baryumsalzes, ferner für die Löslichkeit des Baryumsalzes erhebliche Abweichungen. Die Löslichkeit des Calciumsalzes wurde in annähernder Übereinstimmung mit den Angaben von Mielck gefunden.

Was die abweichenden Angaben von Lieben und Rossi anbelangt, so kann vielleicht eine Erklärung dafür in der Schlussbemerkung dieser Forscher selbst gefunden werden, welche dahin lautet, dass ihre aus Gährungsamylalkohol dargestellte Capronsäure schwach optisch activ und daher gewiss nicht einheitlich war.

Schwieriger zu erklären sind die Differenzen zwischen meinen Befunden und denen Rohn's, der seine Isocapronsäure aus Isobutylacetessigester dargestellt und daher, wie man erwarten sollte, genau dieselbe Säure in Händen gehabt hat, wie ich. Es wird weiterer Versuche bedürfen, um diesen Mangel an Übereinstimmung aufzuklären.

Am Schlusse meiner Ausführung entbinde ich mich der angenehmen Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben für seine mir gegebenen Rathschläge im Verlaufe dieser Arbeit den tiefsten Dank auszusprechen.

J. König: Methyl-2-Pentansäure-5.



Lith. Anst. v. J. Barth, MW