

# Über die Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Malon- und Cyanessig-Säure

von

Ludwig Braun.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1896.)

## I. Isobutyraldehyd und Malonsäure.

Seit Komnenos im Jahre 1883<sup>1</sup> durch Condensation von Acet- und Propionaldehyd mit Malonsäure zu ungesättigten einbasischen Säuren gekommen war, wurde nur noch der letztere Aldehyd<sup>2</sup> wiederholt derselben Einwirkung unterworfen; zur Gewinnung höherer Homologer ist jedoch dieser Weg nicht weiter betreten worden.

Einer Anregung des Herrn Hofrathes Lieben folgend, liess ich Isobutyraldehyd auf Malonsäure einwirken, um so zu Isohexensäuren zu gelangen.

Ich erhitzte zunächst 10 g Isobutyraldehyd, der durch Polymerisation gereinigt war, 10 g Malonsäure und 5 g Eisessig am Rückflusskühler im Wasserbade auf 100°. Die Malonsäure ging unter Kohlensäureentwicklung in Lösung. Nachdem letztere aufgehört hatte, was nach 10 Stunden der Fall war, wurde das gesammte Reactionsgemisch der fractionirten Destillation unterworfen. Es ging zuerst unveränderter Aldehyd, sodann Essigsäure und zum Schlusse in ganz geringer Menge zwischen 203 und 220° ein dickflüssiges Öl über, das sauer reagirte.

<sup>1</sup> Komnenos, Annalen, 218, S. 166.

<sup>2</sup> Zinke und Küster, Berichte, 22, S. 494; 24, S. 260 und 908; 26, S. 2104. — Viefhaus, Berichte, 26, S. 915. — Fittig, Annalen, 283, S. 82.

Durch Kochen mit Bariumcarbonat und Wasser am Rückflusskühler wurde die Säure ins Bariumsalz überführt. Beim Abdunsten der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb ein amorphes, gelb gefärbtes Salz. Dasselbe wurde zwischen Filtrirpapier ausgepresst und bei  $105^{\circ}$  zum constanten Gewichte getrocknet.

0.508 g gaben 0.320 g  $\text{BaSO}_4$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_3\text{Ba}$
Ba . . . . .	37.03	37.74

Da dieser Versuch schlechte Ausbeuten an hochsiedender Säure ergab, modificirte ich denselben nach der Angabe Komnenos'<sup>1</sup> dahin, dass ich unter einem Überdrucke von 760 *mm* im Wasserbade auf  $100^{\circ}$  erhitzte. Dabei bemerkte ich eine langsamere Kohlensäureentwicklung, die nach 60—70stündigem Erhitzen beendet war. Ich bekam auf diese Weise aus 100 g Isobutyraldehyd, 100 g Malonsäure und 50 g Eisessig nach mehrfachem Fractioniren 30 g hochsiedendes Öl.

Wesentlich besser gestaltete sich die Ausbeute dadurch, dass ich abweichend von Komnenos der Essigsäure 10% Essigsäureanhydrid zusetzte. Ich erhielt hiebei aus 150 g Isobutyraldehyd, 150 g Malonsäure, 68 g Eisessig und 7 g Essigsäureanhydrid nach oftmaligem Fractioniren 90 g zwischen  $203$  und  $220^{\circ}$  übergehendes Öl.

Da durch Fractioniren kein constanter Siedepunkt zu erreichen war, destillirte ich das Öl anhaltend mit Wasserdämpfen. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis das Destillat, das im Anfange milchig trübe war, nicht mehr sauer reagirte. Der Destillationsrückstand, der mit Ausnahme der auf ihm schwimmenden harzigen Producte ganz klar war, reagirte noch stark sauer.

Das Destillat wurde mit Calciumcarbonat neutralisirt, und da zeigte es sich, dass noch immer Öltröpfchen auf der Flüssigkeit schwammen. Daher wurde letztere der Destillation unter-

<sup>1</sup> Annalen, 218, S. 166.

worfen, bis kein Öl mehr überging. Dieses bestand zum Theile, wie später gezeigt werden wird, aus Isocaprolacton. Nachdem vom überschüssigen Calciumcarbonat in der Wärme filtrirt worden war, wurde die Flüssigkeit bis zur Hautbildung am Wasserbade eingedampft und dann im Vacuum über Schwefelsäure abdunsten gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich rein weisse, seidenglänzende Krystalle ab. Es wurden durch fractionirte Krystallisation drei Fractionen Kalksalz bereitet. Dieselben wurden bei 105° zum constanten Gewichte getrocknet und behufs Calciumbestimmung geglüht.

Fraction I. 0·1760 g Salz gaben 0·037 g CaO.

Fraction II. 0·5953 g Salz gaben 0·124 g CaO.

Fraction III. 0·3565 g Salz gaben 0·0788 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$(C_6H_9O_2)_2Ca$
Ca.....	14·93	14·86	15·77	15·03

Die erste Fraction wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die freie Säure mit Äther ausgezogen und nach Verjagung des Lösungsmittels im Vacuum destillirt. Die gesammte Menge ging bei einem Drucke von 20 *mm* bei 116° über. Die Analyse ergab:

0·138 g gaben 0·112 g H<sub>2</sub>O und 0·32 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_{10}O_2$
H.....	9·01	8·77
C.....	63·40	63·15

Die zweite und dritte Fraction wurden wie oben zerlegt und behandelt. Die freie Säure destillirte bei 20 *mm* Druck zwischen 110 und 116° über.

Da vermuthet wurde, dass die Säure ein Gemisch von  $\alpha\beta$  und  $\beta\gamma$ -Isohexensäure wäre, wurde die freie Säure von jeder der drei Fractionen genau nach der Angabe Fittig's<sup>1</sup> mit

<sup>1</sup> Annalen, 283, S. 51.

Schwefelsäure (1 Theil  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 Theil  $\text{H}_2\text{O}$ ) behandelt, um die letztere Säure in Isocaprolacton zu verwandeln. In der That bildete sich bei jeder der drei Fractionen eine Menge hiervon, bei der ersten wenig, bei der zweiten und dritten bedeutend mehr, und als die unverändert gebliebene Säure nochmals in gleicher Weise behandelt wurde, bildeten sich noch Spuren von Lacton.

### $\beta$ -Oxyisocapronsäure.

Wie oben erwähnt wurde, reagirte der Rückstand der Destillation mit Wasserdämpfen stark sauer. Um die harzigen Producte zu entfernen, wurde derselbe mit Natriumcarbonat gesättigt, filtrirt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Säure der Lösung mit Äther entzogen. Nach dem Verjagen des letzteren hinterblieb die Säure als eine dicke farblose Flüssigkeit. Sie konnte trotz monatelangem Stehen über Schwefelsäure und Ätzkali im Vacuum nicht krystallinisch erhalten werden. Beim Abkühlen mit fester Kohlensäure und Äther erstarrte sie zu einer gelatinösen Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wurde.

Es wurde zunächst durch Absättigung mit Calciumcarbonat das Kalksalz dargestellt, das aber nach dem Verdunsten der Lösung im Exsiccator als syrupöse Masse zurückblieb. Daher wurde durch Fällen des Kalksalzes mit Silbernitrat das Silber-salz dargestellt, das als voluminöser Niederschlag ausfiel. Nach Absaugung desselben und Waschen mit kaltem Wasser wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt. Im trockenem Zustande hält es sich recht gut an der Luft.

0·330 g gaben 0·1487 g Ag.

0·265 g gaben 0·111 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0·2915 g  $\text{CO}_2$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Ag}$
C.....	30·00	30·02
H.....	4·65	4·7
Ag.....	45·06	45·18





**Isocaprolacton.**

Wie schon früher bemerkt wurde, entstanden beim Fractioniren der ungesättigten Säuren, sowie beim Behandeln derselben mit verdünnter Schwefelsäure bedeutende Mengen Lactons. Dasselbe zeigte im Vacuum bei 20 *mm* Druck einen Siedepunkt von 95°, bei gewöhnlichem von 207°.

Die Elementaranalyse ergab:

0·204 g gaben 0·1585 g H<sub>2</sub>O und 0·4705 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
H . . . . .	8·63	8·77
C . . . . .	62·9	63·1

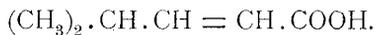
Das Lacton wurde mit Barytwasser gekocht, mit Kohlensäure abgesättigt, filtrirt und aus dem Filtrate durch Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz hergestellt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ergab die Analyse:

0·2015 g gaben 0·0914 Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> Ag
Ag . . . . .	45·36	45·18

In seinen übrigen Eigenschaften stimmt das Lacton mit dem von Fittig<sup>1</sup> beschriebenen überein.

**α,β-Isohexensäure.**

Um aus dem Gemenge der α,β- und β,γ-Isohexensäure erstere zu isoliren, wurde jenes, wie schon früher bemerkt wurde, wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Nachdem die letzten Spuren des Lactons durch Destillation der mit Natriumcarbonat gesättigten Lösung entfernt waren,

<sup>1</sup> Annalen, 200, S. 58, 94; Annalen, 208, S. 37, 111.

wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Säure im Dampfströme überdestillirt, das Destillat ausgeäthert und die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und nach Verjagung des Äthers das farblose Öl für sich destillirt. Die gesammte Menge ging bei 211—212° über. Die Elementaranalyse ergab:

0·239 g gaben 0·552 g CO<sub>2</sub> und 0·189 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
H . . . . .	8·78	8·77
C . . . . .	62·98	63·15

Die Säure ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von schweissähnlichem Geruche; sie ist specifisch leichter als Wasser und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist sie sehr leicht löslich. Mit geringen Mengen Wasser ist sie mischbar; fügt man jedoch weiter Wasser hinzu, so scheiden sich Öltröpfchen aus, die erst bei Zugabe von viel Wasser verschwinden.

Kühlt man die wasserfreie Säure mit fester Kohlensäure ab, so erstarrt sie krystallinisch, zerfließt jedoch wieder bei Zimmertemperatur.

$\alpha, \beta$ -Isohexensaures Calcium. Es wurde durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat und Wasser dargestellt. Die kalt gesättigte Lösung des Salzes trübte sich beim Erwärmen. Beim Abdunsten der Lösung im Exsiccator schieden sich weisse, seidenglänzende, zu gitterförmigen Gebilden vereinigte Krystalle ab. Die Analyse ergab:

0·7675 g zwischen Filtrirpapier ausgepresstes Salz verloren im Toluolbade 0·250 g H<sub>2</sub>O; daraus berechnen sich 32·57%, während sich für 7 Moleküle 32·14% berechnen.

0·5175 g im Toluolbade getrocknetes Salz ergab 0·1095 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca
Ca . . . . .	15·11	15·03

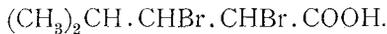
$\alpha, \beta$ -Isohexensaures Silber. Es wurde durch Kochen der Säure mit Silberoxyd und Wasser dargestellt; es ist in heissem Wasser löslicher als in kaltem und scheidet sich beim langsamen Erkalten in Nadelchen aus, die sich an der Luft gut halten. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheidet es sich hingegen in sandähnlichen Wärzchen aus. Die Analyse ergab:

0·243 g gaben 0·1185 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9O_2Ag$
Ag . . . . .	48·76	48·86

**$\alpha, \beta$ -Dibromisocapronsäure.**



Zu einer abgewogenen Menge der Säure, die in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst war, wurde unter Eiskühlung aus einer gewogenen Pipette Brom zufließen gelassen. Die addirte Menge Brom entsprach ziemlich genau der berechneten. Der Schwefelkohlenstoff wurde sodann im Vacuum abdunsten gelassen, wobei sich das Dibromid in fester Form abschied. Dasselbe war schwach gelb gefärbt. Es wurde zwischen Filtrirpapier ausgepresst und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, wobei es sich in farblosen Krystallen abschied. Es zeigte den Schmelzpunkt von 127°.

0 2505 g gaben 0·3435 g AgBr.

In 100 Theilen:

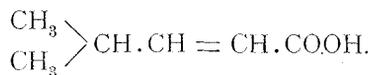
	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}Br_2O_2$
Br . . . . .	58·35	58·39

**Constitutionsbeweis der  $\alpha, \beta$ -Isohexensäure.**

Wenn der Säure thatsächlich die beigelegte Constitutionsformel zukommt, das heisst wenn sie die doppelte Bindung zwischen dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatome enthält, so darf sie

nach Fittig<sup>1</sup> erstens bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen werden, zweitens muss sie bei schonender Oxydation eine gut krystallisierende, nicht in Oxy-lacton umwandelbare Dioxysäure geben, und endlich drittens darf ihr Hydrobromid beim Kochen mit Wasser und Natriumcarbonat kein Lacton liefern.

Dass die Säure der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure widersteht, wurde schon früher gezeigt; da auch die beiden anderen Kriterien, wie im Folgenden gezeigt werden soll, dafür sprechen, so kann ihr nur folgende Constitutionsformel zukommen:



#### Oxydation.

10 g der Säure wurden in 1 l Wasser mit Natriumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und dazu unter Kühlung auf 0° und fortwährendem Umschütteln 13.8 g Kaliumpermanganat in 2% Lösung langsam zutropfen gelassen. Jeder eingefallene Tropfen entfärbte sich sofort und alsbald trat Geruch nach Isobutyraldehyd auf. Nachdem vom Braunstein abfiltrirt war, wurde die Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirte, mit verdünnter Schwefelsäure fast neutralisirt und hierauf auf ein kleines Volum eingedampft. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Noch beim zehnten Male hinterliess der Äther eine nicht unerhebliche Menge einer festen Säure. Nach Verjagung des Äthers wurde das Reactionsgemisch zur Entfernung der flüchtigen Säuren im Dampfströme destillirt, wobei unverändert gebliebene Isohexensäure mit den Wasserdämpfen überging.

Der Destillationsrückstand wurde behufs Entfernung der entstandenen Oxalsäure, die qualitativ nachgewiesen wurde, mit Calciumcarbonat in der Hitze gesättigt und die filtrirte Lösung eingeengt.

Um zu prüfen, ob etwa eine zu Lactonbildung geneigte Säure entstanden war, wurde mit Salzsäure stark angesäuert

<sup>1</sup> Annalen, 283, S. 47.

und aufgeköcht. Die abgekühlte Lösung wurde sodann mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess beim Verdunsten nichts. Es war mithin keine derartige Säure entstanden.

Die schwach alkalische Lösung wurde daher wieder stark angesäuert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verjagung des letzteren hinterblieb ein Krystallbrei, der zwischen Filtrirpapier abgepresst und aus einem Gemenge von Äther und Petroleumäther, in welchem letzterem die entstandene Säure schwer löslich ist, umkrystallisirt. Nach langsamem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieben kleine, farblose, zu Rosetten vereinigte Nadelchen, die im Vacuum getrocknet wurden. Sie zeigten den Schmelzpunkt von  $108^{\circ}$ . Ich bekam aus 10 g Hexensäure 1 g reine Dioxysäure.

0·1925 g gaben 0·140 g  $H_2O$  und 0·3435 g  $CO_2$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_4$
C . . . . .	48·66	48·65
H . . . . .	8·08	8·11

Durch Erwärmen mit Calciumcarbonat und Wasser wurde das Kalisalz dargestellt. 0·131 g im Toluolbade zum constanten Gewichte getrocknetes Salz gaben beim Glühen 0·0225 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_4)_2Ca$
Ca . . . . .	12·26	12·03

Als ich das Silbersalz durch Erwärmen der Säure mit Wasser und Silberoxyd darstellen wollte, wurde alsbald ein Silberspiegel sichtbar und es trat deutlicher Geruch nach Isobutyraldehyd auf. Da mir keine weiteren Mengen  $\alpha, \beta$ -Dioxy-capronsäure zur Verfügung standen, um das Silbersalz durch Fällen der Säure mit Silbernitrat darzustellen, musste ich auf die Bereitung desselben verzichten.

$\beta$ -Bromisocapronsäure.

$\alpha, \beta$ -Isohexensäure wurde mit ungefähr der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Volummenge bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure über-gossen. Es bildete sich eine klare Lösung. Nach etwa 24 stün-digem Stehen bei Zimmertemperatur waren zwei Schichten sichtbar. Unter häufigem Umschütteln wurde weitere sieben Tage stehen gelassen, bis beide Schichten sich deutlich trennten. Sodann wurde das Öl mit Eiswasser gewaschen und im Ex-siccator über Schwefelsäure und Ätzkali stehen gelassen. Weder hiebei, noch beim Abkühlen erstarrte es.

Nun wurde es in wässriges Natriumcarbonat eingetragen; es trat zunächst Kohlensäureentwicklung ein, und bei gelindem Erwärmen war der Geruch nach Isopropyläthylen bemerkbar. Das entweichende Gas condensirte sich in einer gut gekühlten Vorlage zu einer beweglichen, stark lichtbrechenden Flüssig-keit, die begierig Brom addirte. Das Bromadditionsproduct zeigte bei 20 mm Druck den Siedepunkt von  $74-76^\circ$ .

Die Analyse ergab:

0.3865 g gaben 0.6203 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$
Br . . . . .	68.29	69.56

Um zu sehen, ob bei der Wechselwirkung des Hydro-bromids und der Natriumcarbonatlösung nicht auch Lacton entstanden sei, wurde nach dem Abdestilliren des Amylens noch einige Zeit am Rückflusskühler gekocht und dann destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging nichts über. Es war also kein Lacton entstanden.

## II. Cyanessigsäure und Isobutyraldehyd.

Fiquet<sup>1</sup> und Bechert haben bereits durch Condensation von aromatischen Aldehyden und Cyanessigsäure, ersterer

<sup>1</sup> Berichte, 25, Ref. S. 207; Berichte, 27, Ref. S. 262 und 575.

auch von Acetaldehyd Körper erhalten, die aus ihren Componenten durch Austritt eines Moleküls Wasser entstehen und so Halbnitrile ungesättigter zweibasischer Säuren darstellen. Die Reaction verläuft demnach ebenso wie bei der Einwirkung von Malonsäure, nur dass die wahrscheinlich vorübergehend entstehende Oxysäure sich nicht isoliren lässt.

Ich erhitzte Cyanessigsäure und Isobutyraldehyd, der durch Polymerisation gereinigt war, in äquimolecularen Mengen im geschlossenen Rohre acht Stunden lang auf  $100^{\circ}$ . Das stark fluorescirende Gemisch roch nur schwach nach Isobutyraldehyd. Zur Entfernung der gebildeten harzigen Producte wurde jenes mit Wasser übergossen und mit Natriumcarbonat neutralisirt, wobei nur eine geringe Menge eines klebrigen Öles ungelöst blieb; letzteres wurde mit Äther ausgezogen. Die wässrige Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein gelbliches Öl ausschied. Dieses mit Äther der wässrigen Lösung entzogen, wurde einigemal mit Wasser gewaschen, um die überschüssige Cyanessigsäure, die viel löslicher ist als die neu entstandene Säure, zu entfernen. Nach Verjagung des Äthers wurde sodann das Öl unter Durchsaugen von Luft im Vacuum bei  $100^{\circ}$  getrocknet; beim nachherigen Abkühlen erstarrte es zu einem festen, schwach gelblich gefärbten Krystallkuchen. Die Säure wurde zwischen Filtrirpapier ausgepresst und aus einem Gemenge von Äther und Petroleumäther, in welchem letzterem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt. Beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels fielen herrliche centimeterlange Nadeln und Blättchen aus. Ich erhielt so aus 100 g Cyanessigsäure und 90 g Isobutyraldehyd 60 g der neuen Säure.

I. 0·360 g gaben bei  $18^{\circ}$  und 750 mm Druck 33  $cm^3$  N.

II. 0·214 g gaben 0·1245 g  $H_2O$  und 0·475 g  $CO_2$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_9O_2N$
C . . . . .	60·53	60·43
H . . . . .	6·46	6·47
N . . . . .	10·44	10·7

Im reinen Zustande zeigt die Nitrilsäure einen Schmelzpunkt von 87—88°. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroleumäther, leicht löslich; sie ist sehr hygroskopisch und zerfließt beim Liegen an feuchter Luft. Dieselbe addirt kein Brom; selbst bei eintägigem Stehen der Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff, in welchem ein Tropfen Brom eingetragen worden war, trat keine Entfärbung ein.

Wird die Säure mit einer 10% Kalilauge (4 KOH : 1 Säure) übergossen, so tritt klare Lösung ein, aber schon nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit und es tritt Geruch nach Isobutyraldehyd auf. Beim Kochen ist der Zerfall vollständig, und als Endproducte erhält man Isobutyraldehyd, Ammoniak, Malonsäure, etwas Kohlensäure und in ganz geringer Menge eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure, deren Silbersalz 47·56% Silber ergab, während sich für  $C_6H_9O_2Ag$  48·86% berechnen.

Das Kalksalz der Nitrilsäure wurde durch Erwärmen der Säure mit Calciumcarbonat und Wasser dargestellt. Dasselbe ist in kaltem, wie in warmem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus concentrirten kalten Lösungen in farblosen Nadeln.

0·34 g verloren im Toluolbade bis zum constanten Gewichte getrocknet 0·077 g  $H_2O$ . Daraus berechnen sich 22·7% Wasser, während sich für 5 Moleküle 22·1% berechnen.

0·2625 g trockenes Salz gaben 0·0455 g CaO.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $(C_7H_8O_2N)_2Ca$
Ca. . . . 12·38	12·65

Das Silbersalz, durch Erwärmen der Säure mit Silberoxyd und Wasser bereitet, ist in kaltem und heissem Wasser leicht löslich. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich rein weisse, zu Rosetten vereinigte Nadeln aus, die, in feuchtem Zustande an die Luft gebracht, sich sofort verfärben.

0 2015 g Salz gaben 0·088 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_8O_2NAg$
Ag. . . . .	44·06	43·82

Wird die Nitrilsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so tritt Kohlensäureabspaltung ein, und es destillirt zwischen 164 und 170° eine leicht bewegliche neutrale Flüssigkeit über, deren Geruch an Blausäure erinnert. Als Rückstand hinterbleibt eine schwarze zähe Masse, und man erhält gerade nur die Hälfte der berechneten Menge Nitrils.

Dieses siedet in reinem Zustande bei 166°, im Vacuum bei 20 *mm* bei 65°.

0·2305 g gaben bei 18° und 738 *mm* Druck 30·5 *cm*<sup>3</sup> N.

0·2965 g gaben 0·2505 H<sub>2</sub>O und 0·8205 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9N$
C . . . . .	75·47	75·78
H . . . . .	9·38	9·47
N . . . . .	15·15	14·73

Das Nitril addirt begierig Brom und liefert ein krystallisirendes Dibromid, das bei ungefähr 30° schmilzt. Die Analyse, durch Glühen mit Kalk ausgeführt, ergab:

0·2893 g gaben 0·4378 g Ag Br.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9Br_2N$
	61·6	62·7

### Verseifung des Nitrils.

I. Mit Kalilauge: Das Nitril wurde mit einer 10% Kalilauge (3 KOH: 1 Nitril) am Rückflusskühler gekocht. Obzwar es in Wasser unlöslich ist, geht die Verseifung doch rasch von

Statten. Als der Geruch nach dem Nitril verschwunden war, und kein Ammoniak mehr entwich, wurde erkaltet gelassen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach Verjagung des letzteren wurde die entstandene Säure anhaltend mit Wasserdämpfen destillirt, bis das Destillat, das im Anfange milchig trübe war, nicht mehr sauer reagirte. Demselben wurde die Säure mit Äther entzogen.

Der Destillationsrückstand reagirte, wie zu erwarten war, stark sauer. Denn, wie Fittig<sup>1</sup> lehrte, entsteht beim Kochen mit 10% Kalilauge sowohl aus  $\alpha,\beta$ - als auch aus  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Säuren zum Theile  $\beta$ -Oxysäure, was auch die Analyse des aus dem saurem Rückstand dargestellten Silbersalzes zeigt:

0·325 g gaben 0·1445 Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ag$
Ag . . . . .	44·46	45·18

Aus einem Theile der mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure wurde durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser das Silbersalz dargestellt:

0·4035 g gaben 0·197 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9O_2Ag$
Ag . . . . .	48·82	48·87

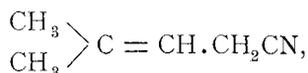
Der andere Theil der Säure wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und ging quantitativ in das Isocapro lacton über, das durch seinen Siedepunkt, durch seine Unlöslichkeit in wässriger Natriumcarbonatlösung und durch seine Überführbarkeit in  $\gamma$ -Oxysäure, die beim Kochen in saurer Lösung wieder ins Lacton übergeht, identificirt wurde.

II. Mit Salzsäure. Das Nitril wurde mit rauchender Salzsäure übergossen und unter Erwärmen auf 100° Salzsäuregas eingeleitet. Alsbald verschwand der Geruch des Nitrils, und beim

<sup>1</sup> Annalen, 283, S. 58.

Erkalten schieden sich Krystalle von Chlorammonium aus. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit mit Äther ausgezogen. Nach dem Verjagen desselben hinterblieb nur Isocapro lacton, welches wie oben identificirt wurde.

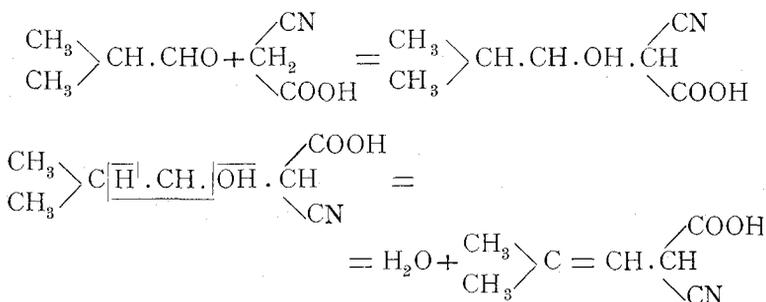
Darnach dürfte dem Nitrile folgende Constitutionsformel zukommen:



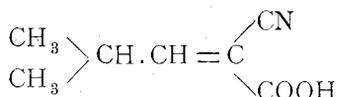
wornach es als das Nitril der Brenzterebinsäure anzusprechen wäre. Daraus könnte man für die Nitrilsäure auf die Formel



rückschliessen. Die Bildung einer so constituirten Säure durch Condensation von Isobutyraldehyd und Cyanessigsäure könnte man sich leicht erklären, wenn man, wie es bei der Condensation von Isobutyraldehyd und Malonsäure thatsächlich der Fall ist, die intermediäre Bildung einer Oxysäure annimmt, welche letztere erst Wasser abspaltet:



Mit dieser Formel im Widerspruche, wie ich glaube, scheint jedoch das Verhalten der Säure gegen Brom zu stehen. Die Unfähigkeit Brom zu addiren, würde sich bei einer Formel



dadurch erklären lassen, dass das eine doppelt gebundene Kohlenstoffatom mit den beiden anderen Valenzen an zwei so elektronegative Gruppen als Cyan und Carboxyl gebunden ist. Man müsste jedoch dann annehmen, dass beim Erhitzen der Säure unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung die doppelte Bindung gegen die Methylgruppen wandert, was mir jedoch unwahrscheinlich erscheint.

Welche dieser beiden Formeln der Säure zukommt, oder ob sie etwa ein Gemenge beider Isomeren ist, das müssen weitere Versuche lehren.

Schliesslich erfülle ich nur eine angenehme Pflicht, wenn ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath A. Lieben, für die zahlreichen, im Laufe meiner Arbeit mir ertheilten Rathschläge an dieser Stelle meinen innigsten Dank ausspreche.

---