Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Zürich.

X. Ueber die Beta-Oxybuttersäure;

von Johannes Wislicenus.

Die allgemeine Oxybuttersäureformel $C_4H_6O_3$ läßt sich in fünf verschiedene Structurformeln auflösen, von welchen drei die einfache Kohlenstoffkette enthalten und als Derivate der gewöhnlichen Buttersäure erscheinen :

während zwei andere von der Isobuttersäure abzuleiten sind :

Von diesen fünf Oxybuttersäuren sind mit Sicherheit zwei schon früher dargestellt worden, und zwar zuvörderst durch Städeler *) die krystallinische luftbeständige Acetonsäure oder α -Oxyisobuttersäure. Nach der Entdeckung der bivalenten Fettalkohole wandelte A. Wurtz **) das Butylenglycol in Butylactinsäure um und characterisirte dieselbe genau in ihrem Zinksalz. Einige Jahre darauf erhielten

*) Diese Annalen CXI, 320.

**) Daselbst CVII, 197.

Friedel u. Machuca *) und Naumann **) gleichzeitig eine ebenfalls krystallinische, aber zerfließliche Oxybuttersäure aus der Brombuttersäure, welche die beiden erstgenannten Forscher für durchaus verschieden von der Butylactinsäure von Wurtz erklären, jedenfalls auf eigene Anschauung hin, während Naumann sie für identisch mit letzterer hält. Im Jahre 1865 gelangten Frankland und Duppa ***) von der Oxalsäure aus zu einem von ihnen Dimethoxalsäure genannten Gliede der Milchsäurereihe, von welchem neuerdings Morkownikoff †) die Identität mit seiner schon früher dargestellten ††) Oxyisobuttersäure und der Acetonsäure nachwies.

Der Acetonsäure kommt nach ihrer Entstehung aus Aceton und aus Oxalsäure jedenfalls die Formel der α -Oxyisobuttersäure zu, für welche wir, mit der von Morkownikoff gefundenen, gegenwärtig schon drei Entstehungsweisen mit Sicherheit kennen. Ist die Butylactinsäure von Wurtz, wie Friedel und Machuca meinen, ebenfalls Acetonsäure, so käme dadurch noch eine vierte hinzu und es würde sich für

das Butylenglycol die Formel
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \cdot \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$$
 ergeben.

Die atomistische Constitution der Oxybuttersäure von Friedel u. Machuca und Neumann läßt sich vorläufig nicht mit absoluter Sicherheit feststellen; doch scheint die durch die Formel der α -Oxybuttersäure aus mehreren Gründen die wahrscheinlichste zu sein. Neuere zahlreiche Untersuchungen ergeben fast bis zur Gewissheit, daß bei der Ein-

*) Diese Annalen CXX, 279.

**) Daselbst CXIX, 115.

***) Daselbst CXXIII, 90.

†) Daselbst CXLVI, 339.

††) Zeitschrift für Chemie 1866, S. 502.

wirkung von Chlor und Brom auf schon negative Elemente enthaltende organische Molecule die Wasserstoffvertretung wenigstens anfänglich in nächster Nachbarschaft zu dem schon vorhandenen negativen Atome stattfindet. So werden die Aldehyde in die Säurechlorüre, Aethylchlorür $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ in Aethylidendichlorür $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$, Propionsäure in α -Chlor- und α -Brompropionsäure ($\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$) u. s. w. verwandelt. Ganz ähnlich wird der Proceß auch bei der Bildung der Brombuttersäure verlaufen, d. h. α -Brombuttersäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ entstehen, welche dann α -Oxybuttersäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ liefern muß. Es kommt zu diesem noch der weitere Grund des Ausschlusses der Formel der β -Oxybuttersäure hinzu, deren Darstellung mir auf Grund folgender Betrachtung gelang.

Kommt der Brenztraubensäure, deren Umwandlung in gewöhnliche Milchsäure ich früher *) ausgeführt habe, wirklich, wie Wichelhaus **) glaubt und ich nicht bezweifle, die Ketonsäureformel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ zu, so sollte die von Geuther in ihrem Aether dargestellte Acetylo-Essigsäure ***) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ durch Wasserstoffaddition die β -Oxybuttersäure liefern.

In der That gelingt diese Ueberführung außerordentlich leicht, wenn der Acetyloessigsäureäther †) bei Gegenwart

*) Diese Annalen CXXVI, 227.

**) Daselbst CXLIII, 13.

***) Geuther's Aethyldiessigsäure, Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 6.

†) Den Acetyloessigäther stellte ich mir theilweise nach dem von Geuther angegebenen Verfahren dar, nämlich durch Zersetzung des festen Einwirkungsproductes von Natrium auf überschüssigen Essigäther mit der gerade hinreichenden Menge Eisessigsäure oder Salzsäure; theilweise jedoch bereitete ich ihn nach einer neuen Methode, welche die Existenz des einfachen Natracetsäureäthers voraussetzt. Dieselbe giebt unter Einhaltung folgender Angaben eine gute Ausbeute. Ich löste viel Natrium in reinem Essigäther

von Wasser mit Natriumamalgam in Berührung gebracht wird. Ich wendete zweckmäßig so viel Wasser an, daß etwa der vierte Theil des Acetyloessigäthers sich darin auflöste, und setzte so lange Natriumamalgam hinzu, bis die ätherische Schicht und ihr Geruch vollkommen verschwunden waren. Die Reaction geht sehr energisch vor sich: ohne jede Gasentwicklung zerfließt das feste Natriumamalgam Anfangs in kurzer Zeit unter so beträchtlicher Erhitzung der Flüssigkeit, daß besondere Sorgfalt auf die Vermeidung wesentlicher Temperaturerhöhung verwendet werden muß. Läßt man dieselbe unbeachtet, so vermindert sich die Ausbeute in hohem Grade, da das entstehende Natriumhydrat in der Wärme den Aether in kohlensaures Salz, Aceton und Alkohol zersetzt. Sobald der Vorgang der Wasserstoffaddition beendet ist, tritt langsame Wasserstoffentwicklung ein; ihr Beginn ist daher das beste Kriterium für die vollende Reaction.

auf, bis das Metall auch bei 100° kaum mehr angegriffen wurde, und setzte dann, der heftigen Einwirkung wegen nur sehr allmählig, die dem gebrauchten Natrium äquivalente Menge Chloracetyl hinzu. Nach vollendeter Reaction, bei welcher sich viel Chlornatrium abgeschieden hatte, wurde eine zur Lösung desselben genügende Menge Wasser zugegeben, die Aetherschicht abgehoben und der fractionirten Destillation unterworfen. Zunächst ging viel Essigäther über. Das Thermometer stieg darauf schnell auf 165° an. Zwischen dieser Temperatur und 180° wurde eine beträchtliche Menge einer Flüssigkeit gesammelt, aus welcher durch fractionirte Destillation der reine, bei 180° (corrig.) siedende Acetyloessigäther gewonnen wurde, dessen Analyse genau zu der Formel $C_6H_{10}O_3$ führte und der alle von Genther angegebenen Eigenschaften besaß. Ueber 180° blieb noch eine beträchtliche Menge eines Aethers zurück, welcher sich nicht unzersetzt destilliren ließ; wahrscheinlich hauptsächlich das Product der Einwirkung von Acetylchlorür auf die Verbindung $C_6H_9NaO_3$. Durch trockene Destillation desselben wurde eine Flüssigkeit erhalten, aus welcher sich beim Erkalten Krystalle ausschieden, die bei der Verbrennung die Formel C_6H_8O ergaben, also Genther's *Dehydracetsäure* waren.

Die stark alkalische Flüssigkeit wurde jetzt mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Natriumcarbonat wieder übersättigt und im Wasserbade möglichst eingedunstet. Sie wurde dabei syrupdick und schied viel Chlornatrium ab, während sich gleichzeitig an der Oberfläche eine weiche Krystallhaut bildete. Die vollständige Austrocknung gelingt im Wasserbade nicht, kann aber im Luftbade bei 110 bis 120° in einiger Zeit erreicht werden. Der schwach-gelbliche Rückstand wurde hierauf mit absolutem Alkohol bis zur Erschöpfung ausgekocht und die Lösung von restirendem Kochsalz und Natriumcarbonat heifs abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich reichlich gelbe undeutlich krystallinische Krusten aus, welche von der Mutterlauge abgepresst und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem absolutem Alkohol gereinigt wurden. Durch Verdampfen der vereinigten Mutterlaugen, Austrocknen und Wiederholung der Behandlung mit heifsem Alkohol konnten weitere Mengen des schneeweissen, von Chlor und Kohlensäure freien Natriumsalzes erhalten werden.

Aus dieser Verbindung wurde die freie Säure durch Zersetzung mit Schwefelsäure, Ausschütteln der Lösung mit Aether und Verdampfen desselben dargestellt.

Die nach der Gleichung

entstandene β -Oxybuttersäure ist ein kaum gefärbter, zäher Syrup, der an der Luft schnell Wasser anzieht. Es war bisher unmöglich, sie krystallinisch zu erhalten. Nachdem sie im Vacuum über Schwefelsäure völlig entwässert worden war, wurde sie der Analyse unterworfen.

0,4142 Grm. gaben 0,2819 Wasser und 0,7031 Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden
C ₄	48	46,15	46,30
H ₈	8	7,69	7,56
O ₃	48	46,16	46,14
	104.		

Mit den Dämpfen siedenden Wassers verflüchtigt sich die β -Oxybuttersäure ziemlich leicht und beginnt beim Erhitzen auf 120 bis 130° sich unter Wasserabgabe zu zersetzen. Da mir nach Untersuchung der Salze keine große Menge der Substanz mehr zu Gebote stand, wendete ich für diese Umwandlung ein in ein Oelbad eingesenktes kleines Retörtchen an und sog zur leichteren Ueberführung der flüchtigen Producte einen Luftstrom durch den Apparat. Im Anfang ging eine dickliche wässerige, stark saure Flüssigkeit über, welche wohl größtentheils aus unveränderter Säure bestand. Später schieden sich beim Erkalten aus ihr schneeweiße, lactidartige Krystalle aus.

Der Rückstand im Retörtchen hatte sich schwach gebräunt, war in der Hitze zähflüssig, nach dem Erkalten harzartig spröde, und sank im Wasser ohne sich zu lösen unter. Bei längerem Zusammenstehen mit diesem, schneller beim Kochen, verschwand er unter starker Säuerung der Flüssigkeit. Alle diese Eigenschaften lassen ihn als vollkommenes Analogon der sogenannten wasserfreien Milchsäure erscheinen.

Bei erneuertem Erhitzen im Luftstrome auf 150° verschwand er sehr schnell, lieferte ein bei gelinder Wärme flüssiges und beim Erkalten lactidartig erstarrendes Destillat, dessen Menge zu näherer Untersuchung nicht ausreichte.

Natrium- β -Oxybutyrat. — Der Weg zur Gewinnung dieses Salzes ist in Vorstehendem beschrieben worden. Nach völliger Reinigung krystallisirt dasselbe in wasserfreien Krusten, aus denen zahlreiche, gut ausgebildete, platte, stark zugespitzte prismatische und sehr weiche Krystalle hervor-

ragen. An der Luft zerfließt es außerordentlich leicht, und kann, einmal in Wasser gelöst, aus Alkohol nicht wieder krystallinisch erhalten werden, wenn es nicht vorher bei 110 bis 120° vollständig ausgetrocknet war.

Es wurde, bei 110° getrocknet, wobei es noch nicht 1 pC. an Gewicht verlor, zur Elementaranalyse verwendet.

- I. 0,3566 Grm. wurden im Platintiegel verköhlt, der Rückstand mit reiner Schwefelsäure übergossen, diese abgeraucht und bis zur völligen Umwandlung in reines Natriumsulfat gelüht. Von letzterem wurden 0,2006 erhalten.
- II. 0,2068 Grm. Substanz, ebenso behandelt, lieferten 0,1166 Sulfat.
- III. 0,2973 Grm. gaben bei möglichst vollkommener Verbrennung 0,1473 Wasser, 0,3514 Kohlensäure und 0,1278 einer kohlehaltigen Asche von Natriumcarbonat. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, die Kohle auf bei 110° getrocknetem Filter gesammelt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, wieder getrocknet und gewogen. Es wurden so 0,0025 Kohle erhalten, so daß das Gewicht des Natriumcarbonates 0,1253 betrug.
- IV. 0,2303 Grm. wurden möglichst vollkommen verbrannt. Nach Ueberführung des Wassers und der Kohlensäure in die Absorptionsapparate wurde zur kohlehaltigen Asche ein bedeutender Ueberschuß von frisch geschmolzenem Kaliumbichromat gesetzt und das Ganze im wieder geschlossenen Verbrennungsapparate bis zu ruhigem Fluß der Schmelze im Schiffchen erhitzt. Es resultirten 0,1135 Wasser und 0,3173 Kohlensäure.

Berechnet			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₄	48	38,10	—	—	37,85	37,58
H ₇	7	5,55	—	—	5,51	5,48
Na	23	18,25	18,22	18,26	18,29	—
O ₃	48	38,10	—	—	—	—

Silber-β-Oxybutyrat. — Beim Vermischen der concentrirten Lösungen des Natriumsalzes und Silbernitrates scheidet sich dasselbe in schneeweißen, haarförmigen und verfilzten Krystallen aus. Sie wurden auf dem Filter gesammelt, stark abgepresst, in lauwarmem Wasser gelöst und durch Erkalten wieder abgeschieden. Auch hier wurde das Salz nur in

langen, aber selbst bei starker Vergrößerung wie die dünnsten Haare erscheinenden Krystallen gewonnen. In der gleichen Form setzte es sich reichlich aus der Mutterlauge ab, als dieselbe mit dem gleichen Volum starken Alkohols vermischt wurde.

0,1982 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,0613 Wasser, 0,1644 Kohlensäure und 0,1011 Silber.

Berechnet			Gefunden
C ₄	48	22,75	22,62
H ₇	7	3,32	3,44
Ag	108	51,18	50,93
O ₈	48	22,75	—

Andere Salze der β -Oxybuttersäure auf ähnlichem Wege zu erhalten, war ihrer Leichtlöslichkeit wegen unmöglich. Dieselben wurden daher durch Kochen der Säure mit den Carbonaten der betreffenden Metalle, Filtriren und Verdunsten dargestellt.

Calcium- β -Oxybutyrat. — Die Lösung trocknet auf dem Wasserbade zu einem steifen Syrup ein, welcher sich in wasserfreiem Alkohol leicht löst. Bei vollständigem Austrocknen, ziemlich schnell im Luftbade bei 100°, verwandelt er sich in eine feste krystallinische Masse, welche nun von absolutem Alkohol kaum mehr aufgenommen wird.

0,5432 Grm. gaben verbrannt und bis zu constantem Gewichte in heftigem Gebläsefeuer geglüht 0,1251 Grm. Kalk oder 16,45 pC. Calcium, während die Formel $C_8H_{14}CaO_6$ 16,26 pC. verlangt.

Zink- β -Oxybutyrat. — Es gelang mir bisher nicht, dasselbe krystallinisch zu erhalten. Auch bei mehrtägigem Erhitzen im Luftbade auf 100°, ja bis auf 130° blieb es vollkommen amorph und syrupförmig, erstarrte aber beim Erkalten zu einer glasspröden Masse, welche an feuchter Luft wieder zerfloß.

0,3511 Grm. bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet, hinterließen nach der Verbrennung 0,1055 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 24,11 pC. Zink, während sich aus der Formel $C_3H_7ZnO_2$ 23,98 pC. berechnen.

In diesem Zinksalze vorzugsweise ist die β -Oxybuttersäure als neue Modification vollständig characterisirt, da die bisher bekannten Isomeren schwerlösliche, leicht krystallisirende Zinksalze geben.

Das *Kupfer- β -Oxybutyrat* bleibt bei völligem, nur schwierig erreichbarem Austrocknen als amorphe, dunkelgrüne, äußerst leicht lösliche Masse zurück, von welcher 0,3343 Grm. beim Verbrennen 0,0970 Kupferoxyd hinterließen. Es berechnen sich daraus 23,17 pC. Kupfer, in ziemlicher Uebereinstimmung mit der Formel $C_3H_7CuO_2$, welche 23,53 pC. verlangt.

Bei mehrere Monate langem Stehen haben sich gegenwärtig in dem amorphen Salze einzelne kleine Gruppen strahliger Krystalle gebildet, deren Menge aber im Vergleich zur ganzen Masse eine sehr unbedeutende ist.

Das *Blei- β -Oxybutyrat* konnte nicht völlig rein und ebenfalls nur amorph erhalten werden. Eine Metallbestimmung ergab 55,20 pC. Blei, während die Formel $C_3H_7PbO_2$ 50 pC. verlangt. Es war daher dem neutralen Salze etwas basisches beigemengt.

Weiter oben wurde der bei höherer Temperatur erhaltenen Zersetzungsproducte der β -Oxybuttersäure Erwähnung gethan. Der erste, noch unveränderte Säure enthaltende Antheil des lactidartigen Destillationsproductes diente mir zu einem, nach dem Verhalten der Fleischmilchsäure naheliegenden Versuche über etwaige Ueberführbarkeit der β -Butylactinsäure in eine andere Modification.

Nach Strecker geht die Fleischmilchsäure beim Erhitzen auf 130° in das sogenannte Anhydrid der gewöhnlichen Milch-

säure über, aus welchem letztere sich durch Kochen mit Wasser gewinnen läßt. Dieser Umlagerung des Wasserrestes würde eine analoge Umwandlung der β -Oxybuttersäure in die α -Säure entsprechen :

Da das Zinksalz der letzteren in Wasser schwer löslich ist, so konnte voraussichtlich die Frage trotz des Vorhandenseins einer gewissen Menge von β -Oxybuttersäure nicht viel schaden. Der bezeichnete Destillatstheil wurde deshalb direct mit Wasser längere Zeit nahezu bis zum Sieden erhitzt, später mit Zinkcarbonat gekocht und heifs filtrirt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle *nicht* aus, ja die Lösung konnte bis zur Syrupconsistenz eingedampft werden, ohne dafs solche sich zeigten. Als indessen der Syrup im Luftbade einige Zeit bis auf 110 bis 120° erhitzt wurde, verwandelte er sich gröfstentheils in strahlige Krystalle, neben denen noch ziemlich viel amorphes Salz der ursprünglichen Säure vorhanden war. Danach mufs bei der trockenen Destillation der β -Oxybuttersäure irgend welche Umwandlung, vielleicht doch in dem angedeuteten Sinne, stattgefunden haben. Es wäre indessen auch denkbar, dafs die β -Butylactinsäure durch blofsen Verlust von Wasser direct in eine neue Säure, vielleicht Crotonsäure übergegangen wäre :

Für diese Vermuthung scheint ein Verhalten zu sprechen, welches ich an allen Salzen beobachtete. Werden dieselben

nämlich bis zum Schmelzen erhitzt, so schäumen sie unter Wasserabgabe, zunächst ohne alle Schwärzung stark auf. Ist das Aufschäumen zu Ende, so erscheint die Masse wieder fest und schmilzt dann bei weiterer Steigerung der Temperatur von Neuem, jetzt allerdings unter Bräunung und allmäliger Verkohlung.

Mit der Darstellung größerer Mengen von β -Oxybuttersäure beschäftigt, hoffe ich bald bestimmte Aufschlüsse über diese Verhältnisse geben zu können.

August 1868.

XI. Synthetische Untersuchungen über die Säuren der Reihe $C_nH_{2n}(CO.OH)_2$;

von Demselben.

Von den Alkylendicarbonsäuren *) sind bisher die drei ersten Glieder: die Malonsäure, Bernsteinsäure und Brenzweinsäure, aus einfacheren organischen Moleculen aufgebaut worden, und zwar die beiden letzteren aus den Alkylen-dicyanüren **), die Malonsäure und Bernsteinsäure aus der Cyanessigsäure ***) und den Cyanpropionsäuren †). Es sind damit zwei Methoden gewonnen, welche sich auch auf die höheren Glieder der Reihe werden anwenden lassen, und,

*) Unter *Alkyl* verstehe ich ein univalentes Alkoholradical C_nH_{2n+1} und bezeichne dem entsprechend die bivalenten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} als *Alkylene*.

**) Simpson, diese Annalen CXVIII, 373; Erlenmeyer, Zeitschr. für Chem. III, 593 und 673.

***) Kolbe, diese Annalen CXXXI, 348 und H. Müller, ebendas. 350.

†) H. Müller am obigen Orte; Wichelhaus, Zeitschr. f. Chem. 1867, 247; Eller und Wichelhaus, ebendaselbst 1868, 502; v. Richter, ebendaselbst 449.