Ueber Fumarsäure und optisch-unwirksame Äpfelsäure aus Glycerinsäure;

von *A. Werigo* und *Tanalar*.

(Eingelaufen den 9. October 1874.)

Durch vorhergehende Untersuchungen hat einer von uns mit den Herren Okulitsch und Werner gezeigt, daß bei Einwirkung von PCl_5 auf Glycerinsäure sich Producte bilden, deren Entstehung auf Grund der existirenden Analogieen zu erwarten war, daß nämlich bei Einwirkung von 3 Mol. PCl_5 hauptsächlich Bichlorpropionsäure entsteht, deren Zersetzungsproduct Chloracrylsäure in allen ihren Eigenschaften mit der von *Wichelhaus* als β -Chlorpropionsäure bezeichneten Säure vollständig übereinstimmt. Obgleich es als sicher betrachtet werden konnte, daß die β -Chlorpropionsäure von *Wichelhaus* nichts anderes ist als Chloracrylsäure, so hielten wir es doch nicht für überflüssig, seine Angabe über die Umwandlung von β -Chlorpropionsäure in gewöhnliche Bernsteinsäure einer genauen Untersuchung zu unterwerfen. Man könnte nämlich noch einwenden, daß neben der aus Bichlorpropionsäure entstehenden Chloracrylsäure doch noch eine β -Chlorpropionsäure in den aus Glycerinsäure mittelst PCl_5 erhaltenen Producten existire, die in ihren Eigenschaften sich so nahe an die Chloracrylsäure anschliesse, daß sie erst durch die Einführung der Carboxylgruppe unterschieden werden könnte. Um diesem Einwande zu begegnen, haben wir die obengenannte Reaction sowohl auf reinen Bichlorpropionsäureäther, als auch auf die bei 150° siedenden ätherischen Producte angewandt und die dabei entstehenden Säuren genau studirt. Da wir aber keine Unterschiede im Verhalten zwischen Bichlorpropionsäureäther und dem bei 150° siedenden Antheil bemerkt

haben, so werden wir in dieser Abhandlung nur von Bichlorpropionsäureäther sprechen.

Wichelhaus hat nichts über den von ihm befolgten Gang der Abscheidung der vermeintlichen Bernsteinsäure mitgetheilt; um so genauer werden wir die von uns angewandten Methoden beschreiben.

Durch Ersetzen der beiden Chloratome im Bichlorpropionsäureäther durch Carboxyl könnte eine Säure von der Zusammensetzung $C_3H_4(COOH)_2O_2$ entstehen. Zieht man aber die Leichtigkeit, mit welcher ein Molecul Salzsäure vom Bichlorpropionsäureäther sich abspaltet, in Betracht, so ist die Bildung von Fumarsäure möglich. Faßt man am Ende ins Auge noch den leichten Uebergang von Bichlorpropionsäure und von Chloracrylsäure in eine Milchsäure, so ist auch die Bildung von einer Säure von der Zusammensetzung der Aepfelsäure wahrscheinlich. In Wirklichkeit ist es uns bis jetzt gelungen, zwei von den drei erwähnten Säuren zu finden, nämlich Fumarsäure und die optisch-unwirksame Aepfelsäure, von Bernsteinsäure findet sich unter den Producten der Reaction nicht eine Spur. Wir begnügten uns nicht mit einmaliger Ausführung des Experiments, sondern wir haben die Reaction mehrere Male wiederholt und haben dabei bedeutende Mengen von Material gebraucht, da wir für jedes Experiment nicht weniger als 50 Grm. des Aethers benutzt haben.

Wir behandelten den Aether mit 2 Mol. Cyankalium in wässriger und schwach alkoholischer Lösung. In alkoholischer Lösung geht die Zersetzung leichter und schneller vor sich, die Producte, welche man durch nachherige Zersetzung mit Kalihydrat bekommt sind dieselben, wie bei wässriger Lösung. Die rothbraune Flüssigkeit wurde mit Kalihydrat gekocht, bis die Entwicklung von Ammoniak aufhörte, was 10 bis 15 Stunden dauerte. Die alkalische Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelsäure oder Essigsäure neutralisirt, mit kleinem Ueber-

schußs von Säure versetzt und dann sechs Mal mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers aus den ätherischen Auszügen bleibt eine kleine Menge eines braun gefärbten krystallinischen Productes, das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, leichter aber in heißem Wasser, Alkohol und Aether sich auflöst.

Die Krystalle wurden in kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle (Blutkohle) entfärbt. Beim Abkühlen der farblosen Lösung schieden sich kleine weiße Krystalle der Säure, welche in allen ihren Eigenschaften vollständig mit Fumarsäure übereinstimmt, aus. Wir haben die Fumarsäure aus Aepfelsäure dargestellt und die Vergleichung der Eigenschaften und Reactionen der Säuren beiderlei Abkunft liefs keinen Zweifel über ihre Identität.

Wir haben ferner die Fumarsäure aus Glycerinsäure in Silbersalz umgewandelt und dieses analysirt. Die Umwandlung geschah in der Art, daß wir die Säure in heißem Wasser lösten, die Lösung genau mit Kalihydrat neutralisirten und mit salpetersaurem Silber versetzten. Die Analyse gab folgende Resultate :

0,127 Grm. Substanz gaben 0,1098 AgCl oder 0,0826369 Ag, was 65,07 pC. Ag entspricht.

0,59 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,3108 Kohlensäure und 0,0487 Wasser.

	Berechnet für Silbersalz der Fumarsäure	Gefunden
C	14,54	14,36
H	0,60	0,91
Ag	65,45	65,07

Die Menge der sich bildenden Fumarsäure ist sehr gering, doch haben wir so viel davon gewonnen, daß wir verschiedene Salze dieser Säure darstellen konnten. Wir müssen bemerken, wenn man hauptsächlich Fumarsäure darstellen will, so muß man die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure

und nicht mit Essigsäure übersättigen, sonst zieht nachher der Aether Essigsäure und auch ein wenig Aepfelsäure aus; die Anwesenheit dieser Säuren hindert das HerauskrySTALLISIREN der Fumarsäure.

Die nach dem Ausziehen mit Aether gebliebene saure, von Aether durch Kochen befreite Lösung wurde mit Bleizuckerlösung so lange versetzt, bis bei weiterem Zusatze kein Niederschlag mehr entstand. Der voluminöse amorphe, im Wasser fast unlösliche Niederschlag wird gut ausgewaschen, mit Wasser vermischt und mit Schwefelsäure zersetzt, aber so, daß keine Schwefelsäure in die Lösung übergeht. Diese Lösung enthält eine freie organische Säure, ist aber noch stark gefärbt und muß einige Male mit Blutkohle gekocht werden, bis sie farblos ist. Dann wird die Lösung genau mit Kalihydrat neutralisirt und mittelst essigsaurem Blei das Bleisalz und mit salpetersaurem Silber das Silbersalz der Säure niedergeschlagen. Die freie Säure krySTALLISIRT beim Abdampfen ihrer Lösung in kleinen Nadeln, ist sehr leicht löslich in Wasser, aber nicht zerfließlich und hat alle Eigenschaften der optisch-unwirksamen Aepfelsäure.

Die Analyse des Blei- und Silbersalzes gab folgende Resultate :

0,4245 Grm. Bleisalz gaben 0,42 PbSO_4 oder 60,45 pC. Pb.

0,8425 Grm. Bleisalz gaben 0,805 PbSO_4 oder 60,88 pC. Pb.

0,6478 Grm. Bleisalz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,342 Kohlensäure oder 14,40 pC. Kohlenstoff und 0,075 Wasser oder 1,26 pC. Wasserstoff.

0,585 Grm. Bleisalz gaben 0,2985 Kohlensäure oder 13,91 pC. Kohlenstoff und 0,0665 Wasser oder 1,29 pC. Wasserstoff.

0,405 Grm. Bleisalz gaben 0,1925 Kohlensäure oder 14,10 pC. Kohlenstoff und 0,0405 Wasser oder 1,2 pC. Wasserstoff.

Berechnet für		Gefunden		
Bleisalz der Aepfelsäure				
C	14,15	14,40	13,91	14,10
H	1,18	1,26	1,29	1,20
Pb	61,00	60,45	60,88	—

0,4183 Grm. Silbersalz gaben 0,841 Chlorsilber oder 61,84 pC. Ag.
 0,8004 Grm. Silbersalz gaben 0,2473 Chlorsilber oder 31,94 pC. Ag.
 0,4087 Grm. Silbersalz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd
 0,2103 Kohlenäure oder 14,0 pC. Kohlenstoff und 0,0485
 Wasser oder 1,18 pC. Wasserstoff.

	Berechnet für Silbersalz der Aepfelsäure	Gefunden	
C	13,79	14,00	—
H	1,14	1,18	—
Ag	62,07	61,94	61,84

Die Analyse zeigt also, daß die Säure die Zusammensetzung der Aepfelsäure hat, um aber die vollständige Ueberzeugung, daß sie eine optisch-unwirksame Aepfelsäure ist, zu gewinnen, haben wir diese letzte Säure aus gewöhnlicher Aepfelsäure nach der Methode von Pasteur dargestellt und die Eigenschaften einer Reihe von Salzen aus den Säuren beiderlei Abkunft genau verglichen, dabei constatirten wir die vollkommene Identität beider Säuren. Da die Salze von optisch-unwirksamer Aepfelsäure sehr wenig bekannt sind, so wollen wir hier kurz erwähnen, daß die leicht löslichen Alkalisalze schwer krystallisiren, sie werden sämmtlich aus wässriger Lösung durch Alkohol als flockige amorphe Niederschläge gefällt; ebenso verhalten sich Kupfer- und Nickelsalze. Die wässrige Lösung des Zinksalzes trübt sich beim Erhitzen, scheidet einen amorphen Niederschlag aus, der beim Abkühlen wieder verschwindet. Blei-, Silber- und Quecksilbersalze sind fast unlöslich in Wasser, die beiden letzten werden dadurch leicht zersetzt.

Fumarsäure und optisch-unwirksame Aepfelsäure sind also die Producte der oben beschriebenen Reaction, sie deriviren durch einfache Gleichungen von Bichlorpropionsäure und Chloracrylsäure. Von Bernsteinsäure ist keine Spur vorhanden, das was Wichelhaus dafür gehalten hat ist möglicherweise ein Gemisch von Fumarsäure und Aepfelsäure; die von

ihm angegebenen Eigenschaften der Säure lassen sich gut auf Fumarsäure beziehen.

Da diese Arbeiten in allen den Richtungen, welche in dieser und den vorhergehenden Abhandlungen angebahnt sind, fortgesetzt werden, so begnügen wir uns einstweilen, zu den schon gezogenen Schlüssen noch den vollständig berechtigten hinzuzufügen, daß die β -Chlorpropionsäure und der β -Chlorpropionsäureäther von Wichelhaus nicht existiren.

Odessa, Universitätslaboratorium, den 5. October 1874.

Ueber die Darstellung von Aethylchlorür und seinen Homologen; von *Charles E. Groves* *).

Zur Darstellung von Aethylchlorür werden hauptsächlich zwei Methoden angewendet :

1) Alkohol wird mit trockenem salzsaurem Gas gesättigt, einige Zeit stehen gelassen und dann aus dem Wasserbad destillirt;

2) Destillation einer Mischung von Alkohol, Schwefelsäure und Kochsalz.

Für die Bereitung größerer Mengen sind beide Verfahren wenig brauchbar; bei dem ersteren wird nur ein verhältnißmäßig kleiner Theil des Alkohols, etwa 15 pC., in Chlorür verwandelt, während Ströme von Salzsäure entweichen; das zweite hat neben dieser geringen Ausbeute noch den weiteren

*) Uebersetzung eines vom Verfasser eingesendeten Separatabdruckes aus Chem. Soc. Journ., Juli 1874.