

Umwandlung des Aethylens zu complicirteren organischen Säuren;

von A. Wurtz *).

Nachdem es mir gelungen war, das Glycol zu Glycolsäure und Oxalsäure, das Propylglycol zu Milchsäure umzuwandeln, habe ich die Ansicht ausgesprochen, dafs die Glycole als die den zweiatomigen Säuren entsprechenden Alkohole betrachtet werden können.

Die hier mitzutheilenden Thatsachen bieten für diese Anschauungsweise eine neue Bestätigung und unerwartete Erweiterung. Ich hoffe, dafs sie einstens auf die Constitution der complicirteren Pflanzensäuren, deren synthetische Bildung bisher lediglich im Pflanzenorganismus statt hatte, einiges Licht werfen werden.

Die Glycolsäure, die Milchsäure und die Oxalsäure, welche Säuren aus den Glycolen bei ähnlichen Vorgängen entstehen wie die den Alkohol zu Essigsäure umwandelnden sind, können als Säuren von einfacherer Constitution betrachtet werden. Diefs gilt nicht mehr für die Säuren, welche ich durch Oxydation der complicirteren, von mir als *Polyäthylenalkohole* benannten Glycole erhalten habe.

Durch Oxydation des Diäthylenalkohols $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \Theta_3$ erhielt ich eine mit der Aepfelsäure isomere Säure; auf dieselbe

Weise liefs sich der Triäthylenalkohol $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \Theta_4$ zu einer noch complicirteren Säure umwandeln.

*) Compt. rend. LI, 162.

Die Oxydation des *Diäthylalkohols* geht leicht, durch Behandlung desselben mit Platinschwarz oder mit Salpetersäure, vor sich. Bei Anwendung der letzteren Säure ist die Einwirkung sehr heftig und es findet eine stürmische Entwicklung rother Dämpfe statt. Die saure Flüssigkeit wird bei dem Verdampfen zur Trockene zu einer krystallinischen Masse. Ich habe diese Krystalle wieder in Wasser gelöst, die saure Flüssigkeit mit Kalkmilch gesättigt, sie dann zum Kochen erhitzt und durch Filtriren eine Ausscheidung von oxalsaurem Kalk, der sich gebildet hatte, beseitigt. Aus dem Filtrat krystallisirte bei dem Erkalten desselben ein Kalksalz in langen glänzenden Nadeln, welche nach dem Trocknen bei 170° die Zusammensetzung des wasserfreien neutralen äpfelsauren Kalks ergaben; sie sind $C_4H_4Ca_2O_5 + 6 \text{ At. Krystallwasser}$, welche sie erst gegen 160° hin vollständig verlieren. Diese Krystalle sind fast unlöslich in kaltem Wasser und lösen sich nur schwierig in siedendem Wasser. Die bei Siedehitze gesättigte Lösung giebt mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber einen reichlichen weissen körnigen Niederschlag, dessen Menge bei dem Erkalten noch zunimmt und dessen Zusammensetzung die des äpfelsauren Silbers, $C_4H_4Ag_2O_5$, ist.

Wird dieses Silbersalz in Wasser zertheilt und mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man eine stark saure Flüssigkeit, aus welcher sich bei angemessener Concentration große Krystalle abscheiden. Die auf diese Art isolirte neue Säure bildet dicke rhombische Prismen, welche deutlich sauer schmecken; sie ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol; ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_4H_6O_5 + H_2O$. An der Luft verwittern die Krystalle langsam unter Verlust des einen Atoms Krystallwasser, welches in dem leeren Raum oder bei 100° rasch entweicht. Die getrocknete Säure schmilzt bei etwa 148° und erstarrt dann

bei dem Abkühlen krystallinisch. Bei höherer Temperatur, zwischen 250 und 270°, zersetzt sie sich unter Entwicklung eines Gasgemenges, das nur wenig Kohlensäure enthält und mit blauer Farbe brennt; der Rückstand giebt bei der Destillation über freiem Feuer ein dicke, stark saure, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, eine wahre Brenzsäure.

Die Krystallform der neuen Säure, ihr Gehalt an Krystallisationswasser, welches sie unter Verwitterung verliert, und ihr Verhalten beim Erhitzen unterscheiden sie hinreichend von der Aepfelsäure, deren Zusammensetzung und Molecular-complication sie übrigens hat. Aber in folgender Eigenschaft nähert sich die neue Säure der Aepfelsäure: beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sie Wasserstoff und spaltet sie sich zu Essigsäure und Oxalsäure:



Theilt man eine concentrirte Lösung der neuen Säure in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen mit Kali und setzt den anderen zu, so entsteht sofort eine dem Weinstein ähnliche Ausscheidung eines in Wasser wenig löslichen sauren Salzes. Dieses ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_5\text{K}\text{O}_5$; in einem Proberöhrchen erhitzt schwärzt es sich unter Ausstofsung des Geruches nach gebranntem Zucker; bei dem Stehen seiner Lösung an der Luft tritt Schimmelbildung ein.

Nach allem zu schliessen ist die hier beschriebene Säure identisch oder isomer mit einer Säure, welche Heintz*) als Nebenproduct bei der Bereitung der Glycolsäure mittelst Monochloressigsäure und Natronhydrat erhalten hat. Für eine Entscheidung in dieser Beziehung sind die weiteren

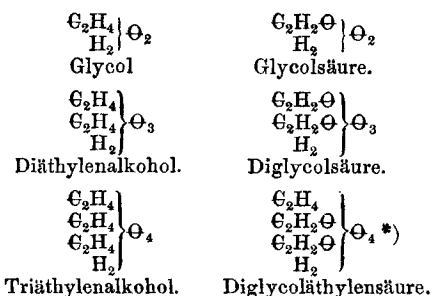
*) Pogg. Ann. CIX, 482 (1860, Nr. 3).

Versuche von Heintz abzuwarten, welcher seine Säure noch nicht im freien Zustande untersucht hat.

Die Oxydation des *Triäthylenalkohols* durch Salpetersäure geht unter denselben Erscheinungen vor sich, wie die des Diäthylenalkohols. Durch Neutralisation der gebildeten Säuren und angemessenes weiteres Verfahren erhielt ich zwei Kalksalze: ein in kaltem Wasser wenig lösliches, mit dem im Vorstehenden beschriebenen Kalksalz identisches, und ein in Wasser bei Weitem löslicheres, in amianthähnlichen seidenartigen Büscheln krystallisirendes. Die Zusammensetzung des letzteren Salzes, nach dem Trocknen desselben, ist meinen Analysen zufolge ausgedrückt durch die Formel $C_6H_8Ca_2O_6$; seine wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, und durch Zersetzung dieses Silber-salzes mittelst Schwefelwasserstoff erhält man eine die neue Säure einschließende Flüssigkeit; diese Säure krystallisirt nicht, sondern bleibt nach dem Eindunsten der Lösung als syrupartige Masse zurück.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Polyäthylenalkohole mit der der Säuren, welche bei Oxydation der ersteren entstehen, so zeigen sich zwischen diesen Körpern Beziehungen, welche sehr einfach und den zwischen dem Alkohol und der Essigsäure bestehenden analog sind: eine gewisse Quantität Wasserstoff tritt aus und wird durch eine äquivalente Menge Sauerstoff ersetzt. Bei dem Uebergang des Glycols (Aethylenalkohols) durch Oxydation in Glycol-säure läßt sich eine Umwandlung des Radicals Aethylen C_2H_4 zu Glycolyl C_2H_2O annehmen. Eben so kann man für die Oxydation des Diäthylenalkohols annehmen, daß die beiden in ihm enthaltenen Atome Aethylen zu Glycolyl werden und der Diäthylenalkohol somit zu *Diglycolsäure* wird. Die aus dem Triäthylenalkohol entstehende Säure bildet sich aus diesem in einer nicht weniger einfachen Weise: zwei Atome

Aethylen werden zu Glycolyl, während das dritte Atom Aethylen unverändert bleibt, und es entsteht auf diese Weise *Diglycoläthylensäure*. Die folgenden Formeln lassen diese Beziehungen hervortreten :



Man sieht ein, daß noch andere Säuren durch Oxydation der Polyäthylenalkohole entstehen können. Wie dem auch sei, die hier von mir beschriebenen Säuren besitzen die Molecularcomplication und die Eigenschaften der eigentlich als Pflanzensäuren bezeichneten Säuren. Ich mache schliesslich noch darauf aufmerksam, daß diese Säuren auf synthetischem Wege aus dem Aethylen erhalten wurden, welches nach einander zu Bromäthylen, Glycol und Aethylenoxyd umgewandelt wurde. Durch Condensation aller ihrer Elemente wurden das Aethylenoxyd und das Glycol zu Polyäthylenalkoholen umgewandelt, und diese endlich in Diglycolsäure und Diglycoläthylensäure übergeführt.

*) Diese Formeln sind nicht die einzigen, mittelst deren man die Bildungsweise der fraglichen Säuren repräsentiren kann. An der Stelle von 2 At. Glycolyl könnten diese Säuren auch 1 At. Oxalyl und 1 At. Aethylen enthalten. Ihre Constitution wäre dann auszudrücken durch die Formeln :

