

Ueber die Constitution einiger aus dem Oxalsäure-äther entstehenden Verbindungen;

von

A. Geuther *).

Frankland **) hat vor einiger Zeit durch die Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxalsäureäther und nachherigen Zusatz von Wasser die Aetherverbindung einer Säure erhalten, welche die Zusammensetzung der Leucinsäure besitzt. Er hat dieselbe auch Leucinsäure genannt, ohne jedoch die Identität beider Säuren nachgewiesen zu haben. Er hat dann weiter in Gemeinschaft mit Duppa gefunden **), dass die nämliche Verbindung entsteht, wenn man an Stelle des Zinkäthyls bei der Reaction ein Gemenge von Jodäthyl und amalgamirtem Zink anwendet, also so zu sagen das Zinkäthyl erst bei der Reaction entstehen lässt. Bei Anwendung von Jodmethyl und Oxalsäureäther erhielten sie den Aether einer von der vorigen um 2CH^2 abweichenden Säure, die sie „Dimethoxalsäure“ nannten. Wandten sie dagegen ein Gemisch von oxalsaurem Methyläther und Jodäthyl an, so entstand der Methyläther der zuerst erhaltenen Säure †), während dagegen bei der Anwendung von oxalsaurem Aethyläther und einem Gemisch von Jodäthyl und Jodmethyl die Aethylätherart einer Säure entstand, welche nur CH^2 weniger, als die sogen. Leucinsäure, und CH^2 mehr, als die Dimethoxalsäure enthielt: die „Aethomethoxalsäure“ nämlich.

Dieselben beiden Chemiker haben nun in neuester Zeit die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf die Aether dieser drei Säuren untersucht ††) und dabei die Aether

*) Als Abdruck aus der Jen. Zeitschrift, II. 4. (1865) vom Hrn. Verfasser gütigst mitgetheilt. D. Red.

**) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 126. p. 109.

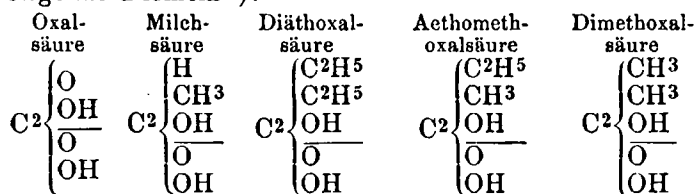
***) Ebend. Bd. 133. p. 80.

†) Ebend. Bd. 135. p. 25.

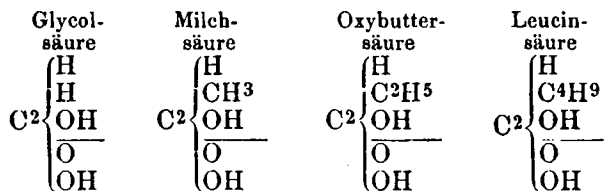
††) Ebend. Bd. 136. p. 1.

von drei neuen Säuren erhalten, welche durch Austritt von je 2 Mgt. Wasser aus jenen entstehen und demnach die Zusammensetzung der „Aethylcrotonsäure“, der „Methylacrylsäure“ und der „Methylcrotonsäure“ besitzen. Sie halten dafür, dass diese Säuren wirklich das sind, was die von ihnen für sie gewählten Namen ausdrücken. Bei dieser Gelegenheit haben sie auch ein Synonym für die von ihnen früher nur Leucinsäure benannte Säure eingeführt: „Diäthoxalsäure“.

Die genannten Chemiker sind der Ansicht, dass die Diäthoxalsäure (Leucinsäure), die Aethomethoxalsäure und die Dimethoxalsäure substituirte Oxalsäuren sind, in der Art, dass für 1 Mgt. Sauerstoff ($O = 16$) zwei Alkoholradicale eingetreten seien. Sie betrachten diese Säuren als „Säuren der Milchsäurereihe“ und geben ihnen folgende Formeln *):



Wenn man nun aber der Milchsäure (Oxypropionsäure) die obige Formel beilegt, wie Frankland und Duppa es thun, so müssen die wirklich homologen Säuren von dieser, nämlich die Glycolsäure (Oxyessigsäure), die Oxybuttersäure und die Leucinsäure (Oxyvaleriansäure) doch nothwendiger Weise (wenigstens nach Art der Glieder aller übrigen homologen Reihen) die folgenden Formeln erhalten:



*) $C = 12$, $O = 16$, $H = 1$.

Es kann demnach die Diäthoxalsäure oder sogen. Leucinsäure, wenn ihr die obige von Frankland und Duppa beigelegte Formel wirklich zukommen sollte, nicht identisch sein mit der wahren Leucinsäure, wie denn auch Frankland und Duppa den Beweis der Identität beider, obwohl sie den Namen Leucinsäure für die Diäthoxalsäure noch in ihrer letzten Publication beibehalten haben, schuldig geblieben sind *). Das ist der erste dunkle Punkt in ihrer Betrachtungsweise.

Die von ihnen für die Diäthoxalsäure gebrauchte Formel würde dieselbe vielmehr als eine von der Oxybuttersäure abgeleitete Säure, als eine Aethyloxybuttersäure darstellen, so wie die Aethomethoxalsäure und die Dimethoxalsäure als Abkömmlinge der Milchsäure, nämlich als eine Aethylmilchsäure und eine Methylmilchsäure zu betrachten sein würden. Da nun aber die Aethomethoxalsäure mit der von Wurtz **) dargestellten Aethylmilchsäure nur metamer und nicht identisch ist, weil der Aether der Aethylmilchsäure bei 156^o,5, der Aether der Aethomethoxalsäure aber bei 165^o,5 siedet, so müsste neben den gewöhnlichen Aethersäuren der Milchsäurereihe noch eine andere Reihe metamerer Verbindungen existiren, zu der eben die von Frankland und Duppa dargestellten Säuren gehören würden.

Gesetzt, dem wäre so, wie käme es aber dann, dass die Diäthoxalsäure, das hiesse ein Abkömmling der Oxybuttersäure, und die Aethomethoxalsäure, das hiesse ein Abkömmling der Milchsäure, bei der Behandlung mit Phosphorchlorür Säuren erzeugten, welche als Ab-

*) Wenn Frankland so fortfährt, wie er es schon bei anderer Gelegenheit gethan hat (vergl. Jen. Zeitschrift, Bd. II. p. 419), und die gleichen Namen bloss metameren Verbindungen beilegt, so wird eine babylonische Sprachverwirrung in unserer Nomenclatur nothwendige Folge sein. Dass solche Art der Benennung wissenschaftlich ungerechtfertigt und verwerflich ist, braucht wohl nur einfach ausgesprochen zu werden.

**) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 118. p. 326.

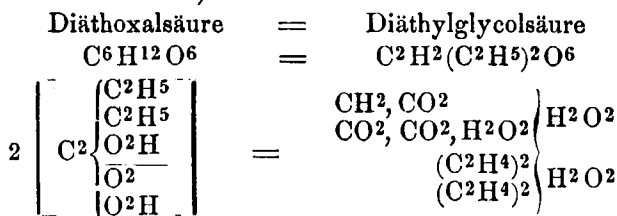
kömmlinge der Crotonsäure aufzufassen wären, während dagegen die Dimethoxalsäure, das hiesse auch ein Abkömmling der Milchsäure, bei gleicher Behandlung einen Abkömmling der Acrylsäure bildete? Es ist das der zweite dunkle Punct in dieser Betrachtungsweise.

Frankland und Duppa führen keinerlei Beweise an, dass die von ihnen „Aethylcrotonsäure“, „Methylcrotonsäure“ und „Methacrylsäure“ genannten Säuren auch wirklich diese Säuren sind, denn damit, dass beim Erhitzen mit Kalihydrat die erstere Buttersäure und Essigsäure, die zweite Propionsäure und Essigsäure und die dritte Propionsäure und wie wahrscheinlich Ameisensäure liefert, ist kein Beweis geführt. Man weiss wohl, dass die Crotonsäure unter gleichen Umständen Essigsäure allein, die Acrylsäure dagegen Essigsäure und Ameisensäure liefert, man weiss aber noch nicht, wie sich die wirkliche Aethyl- oder Methylcrotonsäure, wie sich die wirkliche Methylacrylsäure dabei verhält. Die obigen Zersetzungsproducte stellen nur eine mögliche Art ihrer Zersetzung dar, eine andere z. B. könnte die sein, dass die wirkliche Aethylcrotonsäure nur Essigsäure (3 Mgte.), die wirkliche Methylcrotonsäure dagegen Essigsäure (2 Mgte.) und Ameisensäure (1 Mgt.), und die wirkliche Methylacrylsäure ebenso Essigsäure (1 Mgt.) und Ameisensäure (2 Mgte.) bildete. Dass die weiteren Speculationen von Frankland und Duppa, welche auf diesem noch so unsichern Fundamente fussen, mindestens ebenso unsicher sein müssen, leuchtet ein.

Eine, wie mir scheint, viel wahrscheinlichere Auffassungsweise der von Frankland und Duppa dargestellten Säuren und ihrer Abkömmlinge erhellt aus folgender Betrachtung. Man weiss durch die Versuche von Fr. Schulze*), dass die Oxalsäure durch einen Reductionsprocess in Glycolsäure verwandelt werden kann. Findet nun gleichzeitig ein äthylirender oder methylyren-

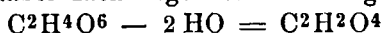
*) Chem. Centralblatt für 1862, p. 609 u. 753.

der Hergang statt, so lässt sich denken, dass dabei äthylirte oder methylirte Glycolsäuren entstehen können. Die Einwirkung des Zinkäthyls resp. des Jodäthyls und Zinks auf den Oxalsäureäther kann ohne Zweifel als ein solcher äthylirender Reductionsprozess aufgefasst und das daraus hervorgehende Product, der sog. Diäthoxalsäureäther (Leucinsäureäther), als der Aether einer Aethylglycolsäure und zwar als Diäthylglycolsäure-Aether betrachtet werden *).



Die Dimethoxalsäure wird dann zu Dimethylglycolsäure ($\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^6 = \text{C}^2\text{H}^2(\text{CH}^3)^2\text{O}^6$), die Aethomethoxalsäure zu Aethylmethylglycolsäure ($\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^6 = \text{C}^2\text{H}^2(\text{C}^2\text{H}^5)(\text{CH}^3)\text{O}^6$). Nach dieser Auffassungsweise würde die Diäthoxalsäure nichts Anderes sein als die correspondirende Verbindung der von Fischer und mir **) dargestellten Diäthylglyoxylsäure (Aetherglyoxylsäure).

Welche Constitution aber bei dieser Auffassungsweise den durch Phosphorchlorür entstehenden Säuren zukommen müsse, ergibt sich aus folgender Betrachtung. Die Einwirkung des Phosphorchlorürs beruht auf einer Entziehung von Wasser, und zwar gehen von 1 Mgt. Säure, bei Annahme der einfachen Formeln, 2 Mgte. Wasser fort. Dieses Wasser kann nur die Glycolsäuregruppe liefern und dabei nach folgender Gleichung:

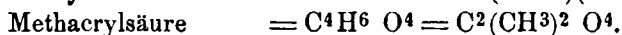
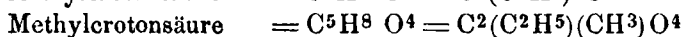
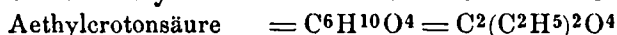
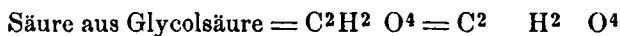


in eine Säure übergehen, welche ihrer Zusammensetzung nach als das niedrigste Glied in der Oelsäurereihe betrachtet werden könnte. Die sog. Aethylcrotonsäure würde,

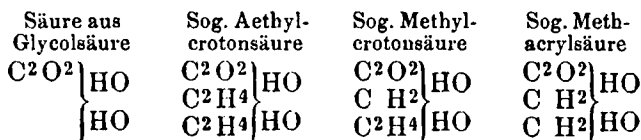
*) C = 12, O = 8, H = 1.

**) Jenaer Zeitschrift, Bd. I. p. 54.

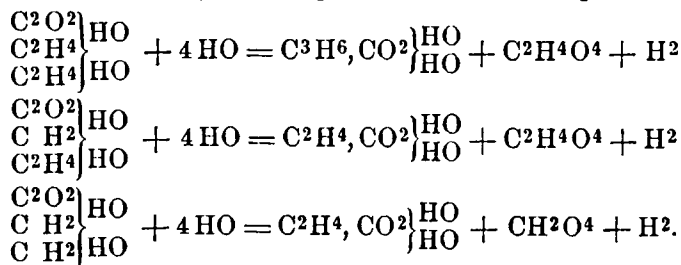
im Sprachgebrauch der Radicaltheorie, die Diäthylsäure, die sog. Methylcrotonsäure die Aethylmethylsäure und die sog. Methacrylsäure die Dimethylsäure von eben dieser Säure sein.



Nach der von mir angewandten Betrachtungsweise würde ihre Constitution durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:



Die Zersetzungsproducte mit Kalihydrat würden auf folgende Weise entstehen. Die Gruppe C^2O^2 bildet unter Aufnahme von Wasserstoff CO^2 und CH^2 , der letztere Kohlenwasserstoff tritt im Moment seines Entstehens mit dem einen C^2H^4 resp. CH^2 zusammen, C^3H^6 resp. C^2H^4 bildend, also die in der Buttersäure und Propionsäure enthaltenen Kohlenwasserstoffgruppen, welche nun mit dem CO^2 und dem Wasser eben diese Säure bilden, während das andere C^2H^4 resp. CH^2 durch Sauerstoffaufnahme in Essigsäure resp. Ameisensäure übergeht.



Dabei wird mit Frankland und Duppa die Voraussetzung gemacht, dass die wirkliche Buttersäure und Propionsäure neben Essigsäure und Ameisensäure hier

aufzutreten (was aus der Analyse eines Silber- oder Barytsalzes noch nicht folgt), und nicht etwa mit diesen nur metamere Säuren, in welchen sich die Kohlenwasserstoffgruppen noch nicht zu einem einheitlichen Kohlenwasserstoff verschmolzen hätten.

Es mag vorläufig die Mittheilung dieser Ansicht genügen; Versuche, welche im Gange sind, werden bald darüber entscheiden.

Ueber die Prüfung der Kohlensäure auf einen Gehalt an atmosphärischer Luft oder andern Gasarten;

von

Dr. N. Gräger.

Ich habe bei dem nachstehenden Verfahren den speciellen Fall im Auge, dass es sich um die Prüfung der Kohlensäure bei ihrer Anwendung in der Mineralwasserfabrikation handle; denn ausserdem besitzen wir der Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure mehr als genügend. Bei der Mineralwasserfabrikation kommt es aber darauf an, sich jeden Augenblick und innerhalb der kürzesten Zeit über die Beschaffenheit der Kohlensäure Gewissheit verschaffen zu können, ohne dass, unbeschadet der Genauigkeit der Resultate, complicirte, leicht zerbrechliche und nur von geübter Hand zu tractirende Apparate nothwendig wären; Anforderungen, denen die gewöhnlichen Methoden und Apparate nicht entsprechen.

Man sollte meinen, bei der grossen Menge von Kohlensäure, die sich zu einer solchen Untersuchung darbietet, müsse es auch sehr leicht sein, dieselbe in einer solchen Weise zu fassen, dass dabei ein Verlust oder eine zufällige Vermischung mit atmosphärischer Luft nicht statt finde. Und doch bildet gerade dies den schwierigen Punct. Inzwischen wird der Zweck sehr vollständig erreicht, wenn man sich der folgenden Vorrichtung bedient. Eine Glasröhre von 120 — 150 C.C. Inhalt ist