

ten und über Schwefelsäure getrocknet aus $\text{BaC}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_3$ bestanden.

			Berechnet.
C	50,55	51,68	51,81
H	5,11	4,68	4,75
Ba	31,76		33,07

Das *Ammoniak*salz, bereitet durch Einleiten trocknen Ammoniakgases in Nelkenöl, wurde durch Aether gewaschen und stellte krystallinische Blätter dar, wenig über 0° schmelzend und dabei Ammoniak verlierend.

Nach des Verf. Versuchen bleibt es zweifelhaft, ob die Formel der Nelkensäure nicht lieber zu verdoppeln und in $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_8$ umzuändern sei. Die Einwirkung von Salpetersäure und Phosphorchlorid gaben keine bestimmten Produkte, die eine Entscheidung der Formel herbeigeführt hätten.

Der durch Behandeln des Nelkenöls mit Kali erhaltene und nochmals mit Kalilauge geschüttelte und über Chlorcalcium getrocknete Kohlenwasserstoff hatte 255° Siedepunkt, den Geruch nach Terpenthinöl und die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$.

XXXIII.

Ueber die Verbindungen der Weinsäure mit den zuckerartigen Substanzen.

Von

Berthelot.

(*Compt. rend. 1857. t. XLV. (N. 8.) p. 268.*)

Im Nachfolgenden werde ich Verbindungen beschreiben, welche durch Vereinigung der Weinsäure mit Glycose, Milchzucker, Rohrzucker, Sorbin, Pinit, Quercit und Erythroglicin entstehen. Eine analoge Verbindung des Mannits mit Weinsäure habe ich schon früher gefunden (s. dies.

Journ. 69. p. 450); die Existenz einer Verbindung der Glucose mit Citronensäure werde ich gleichfalls im Nachfolgenden angeben.

Alle diese Körper werden nach folgender Methode dargestellt und gereinigt: Man mengt innig gleiche Gewichte von Weinsäure und der zuckerartigen Substanz und erhitzt das Ganze während 1—2 Tagen in einer offenen Schale auf 120°. Die erkaltete Masse wird alsdann mit ein wenig Wasser zerrieben und mit kohlensaurem Kalk abgesättigt. Der überschüssig zugesetzte kohlensaure Kalk wird mit dem weinsäuren Kalk abfiltrirt.

Das Filtrat enthält das Kalksalz der complexen Säure, gemengt mit der überschüssigen und nicht verbundenen Zuckerart. Man fällt die Flüssigkeit durch Zusatz ihres doppelten Volumens an gewöhnlichem Alkohol, decantirt die Mutterlauge, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit einem Gemische von gleichen Volumen Alkohol und Wasser. Durch diese zweite Reihe von Operationen wird das Kalksalz von dem Ueberschuss der zuckerartigen Substanz befreit.

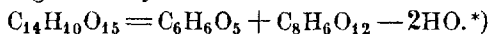
Darauf wird das Kalksalz in Wasser gelöst und ein zweites, dann ein drittes Mal durch Alkohol ausgefällt, um auf diese Weise die letzten Spuren von weinsäurem Kalk und Zucker zu entfernen. Das erhaltene reine Kalksalz der complexen Säure wird in der Leere oder bei 110° getrocknet und der Analyse unterworfen.

Es genügt dieses Salz in Wasser aufzulösen und mit der berechneten Menge Oxalsäure zu behandeln, um die complexe Säure selbst darzustellen.

Die Formeln, welche ich für die von mir dargestellten und analysirten Verbindungen angenommen habe, entsprechen den einfachsten Verhältnissen, zu welchen die analytischen Data führen; sie zeigen, dass der zuckerartige Körper, einer gewissen Quantität Wasser beraubt, ebenso wie der Alkohol in den schwefelweinsäuren Salzen gegenüber der Säure einen Theil der Base ersetzt, welche nothwendig ist, die isolirte Säure zu sättigen. Diese Formeln gehören meist denselben allgemeinen Typen an wie die neutralen Verbindungen des Glycerins mit den Säuren.

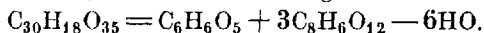
Dieser Analogie zu Folge ist es wahrscheinlich, dass ein und dieselbe zuckerartige Substanz je nach Umständen mehrere saure Verbindungen mit der Weinsäure bilden kann. Ich werde im Folgenden nur diejenigen angeben, welche ich erhalten habe.

1) *Dulcitartrinsäure*, entstanden durch Vereinigung von Dulcin und Weinsäure zu gleichen Aequivalenten, einbasisch. Analog der Glyceritartrinsäure Berzelius':



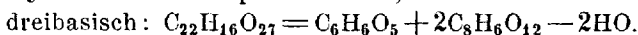
Das Kalksalz, gotrocknet bei $100^{\circ} = C_{14}H_9CaO_{15}, 4HO$.

2) *Pinitartrinsäure*, aus 1 Aeq. Pinit und 3 Aeq. Weinsäure entstanden, dreibasisch. Analog der Mannitartrinsäure:



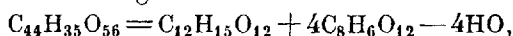
Kalksalz: $C_{30}H_{15}CaO_{35}, 6HO$.

3) *Quercitartrinsäure* entsteht durch Vereinigung von 1 Aeq. Quercit mit 2 Aeq. Weinsäure;



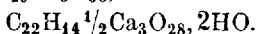
Kalksalz: $C_{22}H_{13}Ca_3O_{27}, 2HO$.

4) *Erythroglycitartrinsäure*, aus 1 Aeq. Erythroglucin (C_{12} enthaltend) und 4 Aeq. Weinsäure entstehend. Analog dem vorhergehenden durch die Beziehungen, welche zwischen dem Kohlenstoff der Säure und dem Kohlenstoff des zuckerartigen Körpers, sowie zwischen dem Kalk des Kalksalzes und den Mengen des eliminirten Wassers stattfinden:



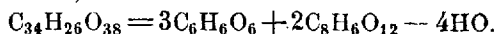
oder: $C_{22}H_{17}\frac{1}{2}O_{28} = \frac{1}{2}(C_{12}H_{15}O_{12}) + 2C_8H_6O_{12} - 2HO.$

Kalksalz: $C_{44}H_{29}Ca_6O_{56}, 4HO$ oder



5) *Sorbitartrinsäure*, entsteht durch Vereinigung von Sorbin und Weinsäure bei 100° .

6) *Lactotartrinsäure*, durch Vereinigung von Milchzucker mit Weinsäure; zweibasisch:



*) Die Dulcinverbindungen können repräsentirt werden nicht durch Dulcin, $C_6H_7O_6$, sondern durch Dulcinan, $C_6H_6O_5$, eine mit Mannitan isomere Verbindung, die unter analogen Umständen entsteht.

Kalksalz: $C_{34}H_{24}Ca_2O_{38}, 2HO$. Dieses Salz reducirt das weinsaure Kupferoxyd-Kali; mit Salpetersäure behandelt liefert es eine grosse Menge Schleimsäure. Es ist wahrscheinlich, dass dieses Salz nicht gewöhnlichen, sondern modificirten Milchzucker enthält.

Bei einer Darstellung nach etwas veränderten Bedingungen erhielt ich ein Salz, das der Formel $C_{22}H_{13}Ca_3O_{28}, 4HO$ entspricht. Es gehört daher zu demselben Typus wie der quercitartrinsäure Kalk.

7) *Rohrzucker* und *Weinsäure* (bei 100°). Diese Verbindung ist analog mit der Glyceritartrin- und Dulcitartrinsäure; sie enthält modificirten Rohrzucker und reducirt die Kupferlösung; einbasisch:

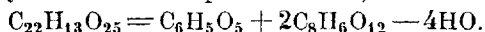


Kalksalz: $C_{14}H_9CaO_{16}$.

8) *Glycicitrinsäure*. Dieser Körper wird wie die vorhergehenden dargestellt. Ich habe das Kalk- und das Magnesiasalz erhalten.

9) *Salicin* und *Weinsäure* . . .

10) *Glycotartrinsäure*, entstehend durch Vereinigung von 1 Aeq. Glycose mit 2 Aeq. Weinsäure; zweibasisch:



Kalksalz: $C_{22}H_{11}Ca_2O_{25}, 2HO$; reducirt die Kupferlösung, gährt nicht in Berührung mit Bierhefe. Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es sich in Weinsäure und gährungsfähigen Zucker.

Magnesiasalz: $C_{22}H_{11}Mg_2O_{25}, 2MgO, 2HO$; krystallinisch.

Bleisalz: $C_{22}H_{12}PbO_{25}$. Dieses Salz ist sauer; das neutrale Salz ist unlöslich. Nach einigen Versuchen scheint in den Trauben zur Zeit der Reife eine ähnliche oder mit der Glycotartrinsäure identische Säure enthalten zu sein.

Nach der angegebenen Thatsache schliessen sich die von mir dargestellten Verbindungen der Weinsäure mit den zuckerartigen Substanzen an vier bestimmte Typen an, von denen drei in denselben Verhältnissen zusammengesetzt sind wie die neutralen Verbindungen des Glycerins mit den Säuren.

Mit dem Monacetin z. B. $C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$,
correspondiren die Säuren

Glyceritartrinsäure $C_8H_6O_{12} + C_6H_8O_6 - 2HO$,

Dulcitartrinsäure $C_8H_6O_{12} + C_6H_6O_5 - 2HO$,

und die durch modificirten Rohr-

zucker entstehende Verbindung $C_8H_6O_{12} + C_6H_6O_6 - 2HO$.

Nur die einbasische Essigsäure erzeugt eine neutrale Verbindung unter Elimination von 2 Aeq. Wasser, während die zweibasische Weinsäure, saure und einbasische Verbindungen bildet. Diese Verbindungen sind analog den schwefelweinsäuren Salzen.

Mit dem Diacetin $2C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 4HO$,

correspondiren die Säuren

Glycotartrinsäure $2C_8H_6O_{12} + C_6H_5O_5 - 4HO$, zweibas.

Quercitartrinsäure $2C_8H_6O_{12} + C_6H_6O_5 - 2HO$

Erythroglycitartrinsäure $2C_8H_6O_{12} + \frac{1}{2}(C_{12}H_{15}O_{12}) - 2HO$

Und die eine der Lacto-

tartrinsäuren $2C_8H_6O_{12} + C_6H_6O_6 - 2HO$ } dreibas.

Nur die einbasische Essigsäure giebt eine neutrale Verbindung unter Elimination von 4 Aeq. Wasser, während die zweibasische Weinsäure zweibasische und dreibasische saure Verbindungen, ohne Elimination von Wasser bildet.

Mit dem Triacetin $3C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$,

correspondiren die

Mannitartrinsäure und $3C_8H_6O_{12} + C_6H_6O_5 - 6HO$,

Pinitartrinsäure $3C_8H_6O_{12} + C_6H_6O_5 - 6HO$.

Die einbasische Essigsäure giebt eine neutrale Verbindung unter Elimination von 6 Aeq. Wasser, während die zweibasische Weinsäure saure und dreibasische Verbindungen bildet.