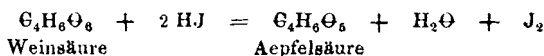
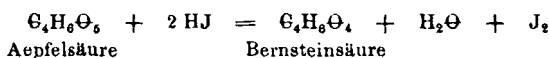
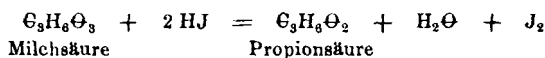


# Untersuchungen über die durch negative Radicale ersetzbaren Wasserstoffatome mehräquivalentiger organischer Säuren;

von *Johannes Wislicenus*.

Vorzüglich seit dem Jahre 1860 ist eine Reihe von Thatsachen bekannt geworden, welche gewisse allgemeine Aehnlichkeiten zwischen der Milchsäure und einigen mehrbasischen organischen Säuren, namentlich Aepfelsäure und Weinsäure, ergeben haben.

So wies zunächst R. Schmitt \*) nach, dafs mit Hülfe von Jodwasserstoff, durch welchen Lautemann \*\*) die Milchsäure in Propionsäure verwandelt hatte, Aepfelsäure und Weinsäure sich zu Bernsteinsäure reduciren lassen. Bald darauf machte Dessaignes \*\*\*) dieselbe Beobachtung bei der Behandlung einer Weinsäurelösung mit Zweifach-Jodphosphor und bemerkte gleichzeitig, dafs bei Einwirkung nur der Hälfte jener Jodwasserstoffmenge, welche zur Verwandlung der Weinsäure in Bernsteinsäure erforderlich ist, dieselbe nur zu Aepfelsäure reducirt wird :

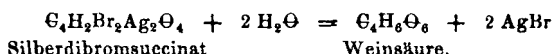


\*) Diese Annalen CXIV, 106.

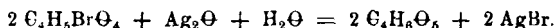
\*\*) Diese Annalen CXIII, 217.

\*\*\*) Compt. rend. L, 759 (diese Annalen CXVII, 134).

Noch in demselben Jahre wurden diese Beziehungen durch den umgekehrten Weg der Verwandlung von Bernsteinsäure in Weinsteinsäure und Aepfelsäure weiter bestätigt. Perkin und Duppá \*) führten nämlich die von ihnen entdeckte Dibrombernsteinsäure durch einfaches Kochen ihres Silbersalzes in Weinsäure über :

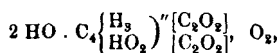


Gleichzeitig mit den beiden englischen Chemikern führte Kekulé \*\*) dieselbe Metamorphose aus und zeigte überdies noch, daß Monobrombernsteinsäure sich durch Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd in Aepfelsäure verwandeln läßt :

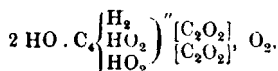


Ganz auf analogem Wege ist bekanntlich schon früher die Monochloressigsäure in Glycolsäure verwandelt worden und kann aus Chlorpropionsäure die Milchsäure gewonnen werden.

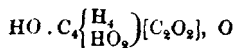
Kolbe \*\*\*) betrachtet daher die Aepfelsäure als Oxybernsteinsäure :



die Weinsäure als Dioxybernsteinsäure :



wie er schon früher der Milchsäure, als Oxypropionsäure, die Formel



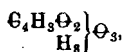
ertheilt hat.

\*) Quarterly Journ. XIII, 102 (diese Annalen CXVII, 130).

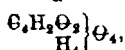
\*\*) Diese Annalen CXVII, 120.

\*\*\*) R. Schmitt, daselbat CXIV, 106.

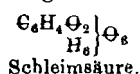
Kekulé \*) dagegen betrachtet die Aepfelsäure als dreiatomig-zweibasische Säure :



die Weinsäure als vieratomig-zweibasische Säure



und knüpft daran Vermuthungen über die betreffende Natur der Citronensäure und Schleimsäure. Erstere ist nach ihm vieratomig-dreibasisch, letztere sechsatomig-zweibasisch :



Auch von anderer Seite her suchte man die Frage nach der Basicität der erwähnten Säuren, zu denen noch die der Schleimsäure isomere Zuckersäure tritt, zu lösen. Als Heintz \*\*) die Existenz eines Bleisaccharates von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Pb}_3\text{O}_8$  nachgewiesen hatte, erklärte er die bisher für zweibasisch gehaltene Zuckersäure als sechsbasische Säure, die Weinsäure dagegen für vierbasisch, da sie in ein Bleisalz von der Formel  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Pb}_4\text{O}_6$  verwandelt werden kann. Krug \*\*\*) dehnte die Darstellung solcher eigentlich hyperbasischer Bleisalze auch auf die Aepfelsäure, nach ihm  $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_1 \end{matrix} \bigg\} \Theta_4$ , Schleimsäure  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \\ \text{H}_6 \end{matrix} \bigg\} \Theta_6$ , Citronensäure  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3 \\ \text{H}_4 \end{matrix} \bigg\} \Theta_4$  u. s. w. aus. In neuester Zeit endlich ist

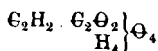
H. Schiff †) auf Grund fremder wie eigener Untersuchungen zu ähnlichen Schlüssen und mit theilweisem Anschluß an Kolbe's Anschauungsweise für die betreffenden Körper zu folgenden Formeln gelangt :

\*) a. a. O.

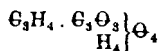
\*\*) Pogg. Ann. CXI, 165.

\*\*\*) Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften XVIII, 209.

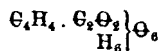
†) Diese Annalen CXXV, 129.



Weinsäure



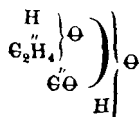
Citronensäure



Schleimsäure.

Man ersieht aus dieser kurzen Zusammenstellung, daß sich die Ansichten über die Natur der genannten Säuren eben so wenig bisher haben vereinigen lassen, wie die über die Constitution der Milchsäure aufgestellten Hypothesen.

Ich habe vor Kurzem \*) den Versuch gemacht, die einander widersprechenden Ansichten von Städeler, Kolbe und A. Wurtz über die Constitution der Milchsäure in einer allen Thatsachen entsprechenden, die Vorzüge jeder der drei Theorien in sich fassenden Anschauung zu vereinigen, und habe dieser letzteren in der Milchsäureformel



Ausdruck gegeben, auf welche mich, neben dem Gesamtverhalten der Milchsäure, neue synthetische Darstellungsweisen derselben leiteten. Die Milchsäure enthält danach aufser dem negativ diaffinen Radicale Carbonyl, welches die Ursache der sauren Eigenschaften aller rein organischen Säuren zu sein scheint, noch ein positives diaffines Alkoholradical  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Diese beiden Radicale sind aneinander mit je einem Aequivalenzwerthe, also der Hälfte ihrer ganzen chemischen Neutralisationsfähigkeit, gebunden, während je der andere Aequivalenzwerth seine chemische Neutralisation im Sinne des Wassertypus durch Verbindung mit  $\text{H}\Theta$  findet. Das eine der beiden extraradicalen Wasserstoffatome, dem negativen Carbonyl verbunden, ist eben deshalb positiv, d. h. durch basische Metalle leicht vertretbar; während das andere, mit

\*) Diese Annalen CXXVIII, 1.

dem positiven Radicale  $C_2H_4$  vereinigte, ebendeshalb vorwiegend negativer Natur ist, d. h. leichter durch Säureradiale als durch basische Metalle ersetzt werden kann : es verhält sich wie ein extraradicales Alkoholwasserstoffatom.

Durch ähnliche Betrachtung läßt sich meiner Ueberzeugung nach auch für die sogenannten Fruchtsäuren, wie überhaupt für alle Säuren von höherer Atomigkeit als ihre entschieden ausgesprochene Basicität, eine Vereinigung der heterogenen Anschauungen, soweit dieselben in den That-sachen begründet sind, und damit eine bessere Einsicht in die Natur und Beziehungen aller dieser Körper erreichen.

Ich habe zunächst eine Reihe von Untersuchungen zur Ermittlung der Anzahl von solchen Wasserstoffatomen innerhalb der Molecule dieser Säuren, welche nicht wohl durch basische Metalle, sondern namentlich leicht durch negative Radicale substituiert werden können, angestellt und zum Theil in meinem Laboratorium anstellen lassen. Die Methode war dieselbe wie die bei der Milchsäure \*) angewendete Einwirkung von Chloracetyl auf die neutralen Aether der betreffenden Säuren. In Folgendem theile ich die ersten, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und Schleimsäure betreffenden Resultate mit.

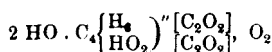
### 1. Aepfelsäure.

Ist die Aepfelsäure in der That, wie Kekulé sie ansieht, eine dreiatomig-zweibasische Säure, nach Kolbe eine zweibasische Monoxysäure, so muß sie, aufser den beiden bei der Salzbildung durch Metalle vertretbaren positiven Wasserstoffatomen, noch *ein* durch negative Radiale ersetzbares drittes Wasserstoffatom enthalten — nach meiner Ueberzeugung ein

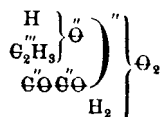
---

\*) Diese Annalen CXXV, 57.

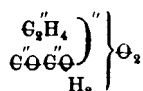
extraradicales Alkoholwasserstoffatom in einem unvollkommenen Alkoholmolecul, welches, an Carbonyl gebunden, dasselbe zum Theil neutralisirt. Entsprechend der Formel der Milchsäure schreibe ich den von Kolbe für Aepfelsäure gegebenen Ausdruck



in



um, löse also das zweiatomige Radical „Oxyäthylen“ auf in ein als näheres Radical zweiatomig wirkendes unvollkommenes Alkoholmolecul des an sich dreiäquivalentigen positiven Alkoholradicales  $\text{C}_2\text{H}_3$ , welches dem Glyceryl wahrscheinlich homolog ist. Dadurch ist nicht allein die Bibasicität der Aepfelsäure, sondern gleichzeitig auch ihre von Kekulé zuerst erwähnte Dreiatomigkeit vollkommen erklärt, wie auch ihre Entstehung aus und Reducirbarkeit zu Bernsteinsäure



verständlich.

Die Existenz nur eines durch negative Radicale vorzugsweise leicht substituierbaren Wasserstoffatoms liefs sich auf das Bestimmteste durch die Einwirkung von Chloracetyl auf den neutralen Aepfelsäureäther nachweisen. Dieser, das Diäthylmalat, war nach dem Verfahren von Demondésir dargestellt worden. Zur Entfernung flüchtiger Beimengungen (Wasser, Alkohol und Aether) wurde er zunächst längere Zeit im Wasserbade erhitzt und später bis zu constant bleibendem Gewicht im luftleeren Raume ausgetrocknet, wozu etwas mehr als zwei Monate Zeit erforderlich war.

Ein Molecul des reinen Diäthylmalates wurde zunächst mit zwei Moleculen Chloracetyl vermischt. Unter freiwilliger, ziemlich starker Erwärmung trat bald heftige Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Nachdem diese beendet war, wurde das Gemisch in einer am oberen Ende zu langem dickwandigem Capillarrohr ausgezogenen zugeschmolzenen Glasröhre eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt. Durch Anschmelzen des Capillarrohres nach dem Erkalten wurde dasselbe unter schwachem Druck geöffnet \*). Nach neuem Verschluss abermals eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt, öffnete sich die Röhre beim Anschmelzen nicht mehr. Die Einwirkung war also schon bei gewöhnlicher Temperatur wesentlich beendet gewesen.

Beim Uebergießen des Röhreninhaltes mit Wasser erhitze sich derselbe beträchtlich unter Chlorwasserstoffentwicklung, ein Theil ging als Essigsäure und Salzsäure in wässrige Lösung über, während etwas mehr als die Hälfte der ursprünglichen Flüssigkeit sich als ölige Schicht unter dem Wasser ansammelte. Es war daher ein großer Theil des angewendeten Chloracetyls unverändert geblieben.

Die Größe der Einwirkung wurde nun durch einen quantitativ-synthetischen Versuch bestimmt.

6,62 Grm. völlig reinen Aepfelsäureäthers wurden in einer Retorte mit langem, aufwärts gerichtetem, gut gekühltem Halse mit 6 Grm. Chloracetyl vermischt, nach dem Ende der

---

\*) Diese Vorrichtung erlaubt, bei gehöriger Länge des Capillarrohres, öfteres Oeffnen und Schließen zugeschmolzener Glasröhren Behufs genauer Erkennung der Beendigung eines von Gasentwicklung begleiteten Processes. Zugleich kann bei zu massenhafter Gasbildung durch wiederholtes Oeffnen nach *kurzen* Zwischenräumen übermäßige Steigerung des Druckes und dadurch bedingte Explosion leicht vermieden werden.

freiwilligen Einwirkung in gleicher Stellung eine Stunde lang zum Sieden erhitzt und hierauf das überschüssige Chloracetyl aus dem Oelbade, unter schließlicher Steigerung der Temperatur bis auf  $110^{\circ}$ , abdestillirt. Der Retorteninhalt wurde dann in eine tarirte Porcellanschale gebracht, mit wasserfreiem Aether genau nachgespült, dieser verdunstet und das Ganze endlich im Luftbade auf 100 bis  $110^{\circ}$  erwärmt, bis nach viertelstündigem Erhitzen zwischen zwei Wägungen kein Gewichtsverlust mehr bemerkt wurde. Ich erhielt so von dem neuen Aether 8,05 Grm. Unter der Voraussetzung, daß ein Atom Acetyl an die Stelle von einem Atom Wasserstoff tritt, sollte die aus 6,62 Grm. des Aepfelsäureäthers  $C_8H_{14}O_5$  entstehende Menge des neuen Aethers  $C_{10}H_{16}O_6$  8,08 Grm. betragen. Die gefundene Zahl stimmt also mit der Erwartung so genau wie nur gewünscht werden kann überein.

Zur vollkommenen Reindarstellung des Aethers wurden mehrere gesondert mit nur geringem Ueberschuß an Chloracetyl bereitete Portionen vereinigt, durch Erhitzen bis auf  $100^{\circ}$  das Chloracetyl fast vollständig ausgetrieben, der Rückstand in Alkohol gelöst und aus diesem durch Wasser gefällt. Das Lösen und Fälln wurde öfters wiederholt, bis die Substanz keine Spur von Chlor mehr enthielt. Von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, wurde die ölige Schicht mehrere Tage lang neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe gelassen und dann von Neuem längere Zeit auf  $110^{\circ}$  erhitzt. Es zeigte sich, daß auf diese Weise geringe Mengen von Wasser und Alkohol hartnäckig zurückgehalten wurden. In diesem Zustande kann indessen absolute Reinigung leicht durch fractionirte Destillation erreicht werden. Während des Erhitzens in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer begann die Flüssigkeit zwischen 110 und  $120^{\circ}$  einige Bläschen zu entwickeln. Das Thermometer stieg indessen sehr schnell,



während nur wenige Tropfen übergingen, über  $250^{\circ}$ ; bis  $260^{\circ}$  war mit Ausnahme eines ganz geringen braunen Rückstandes Alles übergegangen. Das zwischen  $250$  und  $260^{\circ}$  aufgesammelte Product zeigte bei nochmaliger Destillation constant  $258^{\circ}$ .

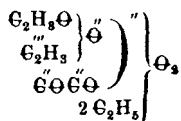
Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen :

- I. 0,2549 Grm. lieferten 0,1611 Grm. Wasser (0,017900 Grm. Wasserstoff) und 0,4815 Grm. Kohlensäure (0,131318 Grm. Kohlenstoff).
- II. 0,2549 Grm. gaben 0,1608 Grm. Wasser (0,017867 Grm. Wasserstoff) und 0,4822 Grm. Kohlensäure (0,131509 Grm. Kohlenstoff).

Diese Resultate bestätigen durchaus die erwartete Zusammensetzung :

	berechnet		Gefunden	
			I.	II.
G <sub>10</sub>	120	51,72	51,52	51,59
H <sub>16</sub>	16	6,90	7,02	7,01
O <sub>8</sub>	96	41,38	41,46	41,40
	<hr/> 232	100,00	100,00	100,00.

Das *Diäthyl-Acetylmalat* oder der *Acetyloäpfelsäure-äthyläther*



ist in reinem Zustande ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, von schwachem, angenehm ätherartigem Geruch, bitterem Geschmack, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether, unlöslich dagegen in kaltem Wasser. Von heissem Wasser wird der Körper etwas aufgenommen und beim Erkalten unter Trübung, die sich nach einigem Stehen zu Tröpfchen ansammelt, wieder abgeschieden. Der corrigirte Siedepunkt liegt bei 729<sup>mm</sup> Barometerstand bei 265,7°. Einmal auf diese Temperatur gebracht, destillirt der Aether

aufserordentlich schnell — die latente Verdampfungswärme scheint daher nur gering zu sein.

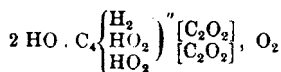
Zur Controle der Zusammensetzung wurde schliesslich noch eine Acetylbestimmung ausgeführt.

2,6125 Grm. des Diäthyl-Acetylomalates wurden mit verdünnter Kalilauge in geringem Ueberschufs bis zur vollständigen Lösung gekocht, das freie Kali mit Kohlensäure neutralisirt, die Flüssigkeit im Wasserbade möglichst zur Trockne gebracht und der Rückstand vollständig mit absolutem Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wurde zur Trockne verdampft und noch einmal in absolutem Alkohol gelöst. Von einem geringen Rückstande durch Filtration und genaues Auswaschen mit absolutem Alkohol getrennt, blieb beim Verdunsten reines Kaliumacetat mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften zurück. Dasselbe wurde vorsichtig geschmolzen und gewogen. Seine Menge betrug 1,0960 Grm. oder 41,95 pC., während nach der Berechnung aus 2,6125 Grm.  $C_{10}H_{16}O_6$  1,10356 Grm. oder 42,24 pC.  $C_2H_3KO_2$  erhalten werden sollten.

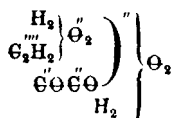
Der in Alkohol unlösliche Rückstand enthielt Kaliumcarbonat und Kaliummalat, welches namentlich durch sein Verhalten zu Chlorcalcium entschieden als solches erkannt wurde.

## 2. Weinsäure.

Die Kolbe'sche Formel der als Dioxybernsteinsäure gedachten Weinsäure

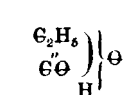


lässt sich, in entsprechender Weise wie dieses für die Aepfelsäure in Vorstehendem geschehen, in den Ausdruck

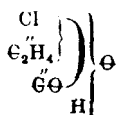


umschreiben. Wie die von Kekulé aufgestellte und von Krug adoptirte Formel zeigt derselbe vier extraradicale Wasserstoffatome, läßt aber sofort erkennen, warum nur zwei von diesen bei der Salzbildung ohne Schwierigkeit durch Metalle vertreten werden können.

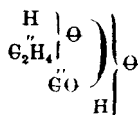
Außer durch die Thatsache der Reducirbarkeit zu Bernsteinsäure wird die gegebene Formel namentlich durch die Umwandlung der Bernsteinsäure in Weinsäure, analog der der Propionsäure zu Milchsäure, durch die Zwischenglieder gechlorter und gebromter Producte gestützt :



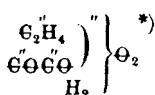
Propionsäure



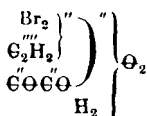
Chlorpropionsäure



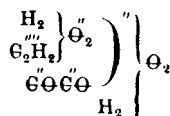
Milchsäure



Bernsteinsäure



Dibrombernsteinsäure

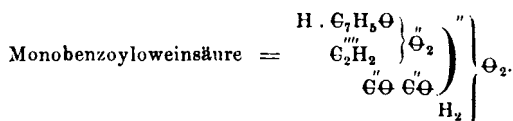


Weinsäure.

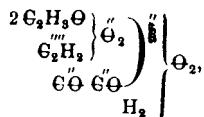
Die Weinsäure sollte danach zwei durch negative Radicale substituierbare Wasserstoffatome enthalten. Dafs solche negative Wasserstoffatome innerhalb des Weinsäuremolecules wirklich existiren, ist durch einige schon früher bekannt gewordene Thatsachen bereits festgestellt worden.

\*) Diese Bernsteinsäureformel wird durch die von Simpson (diese Annalen CXVI, 234) ausgeführte Synthese gerechtfertigt.

Dessaigues \*) z. B. stellte 1857 durch Erhitzen von Weinsäure mit Benzoësäure eine neue, wie Weinsäure zwei-basische Säure dar, deren Formel nach einer Metallbestimmung im Silbersalze  $C_{11}H_{10}O_7$  sein mufs. Diese Säure ist danach



Ballick \*\*) beobachtete im Jahre darauf, dafs Weinsäure beim Erhitzen in Chloracetyl unter Chlorwasserstoffentwicklung sich in diesem löst und eine neue eigenthümliche Säure giebt, welche aber damals nicht analysirt worden zu sein scheint. Drei Jahre später endlich nahm Pilz \*\*\*) die Beobachtung Ballick's wieder auf, analysirte die neue Säure und ihre Salze und wies dadurch wenigstens das eine nach, dafs dieselbe vier Atome Kohlenstoff mehr enthält als die Weinsäure, dafs also wahrscheinlich zwei Atome Acetyl für zwei Wasserstoffatome eingetreten sind. Die Zusammensetzung der neuen Säure entsprach jedoch nicht der Formel



sondern wurde nur zu  $C_8H_8O_7$ , d. h. um  $H_2\Theta$  niedriger gefunden. Möglicherweise war die untersuchte Substanz das Anhydrid der Diacetylweinsäure; indessen zeigen auch die analysirten Salze beträchtliche Abweichungen von der erwarteten Zusammensetzung, mit welcher nur das saure Silber-

\*) Journ. de Pharm. XXXII, 47.

\*\*) Journ. f. pract. Chemie LXXIV, 26.

\*\*\*) Daselbst LXXXIV, 231.

salz  $C_8H_9AgO_8 + H_2O$  in Uebereinstimmung gebracht werden kann.

Unter diesen Umständen, namentlich bei dem Mangel eines sicheren Nachweises, daß bei Vertretung von zwei Atomen Wasserstoff durch Acetyl die beiden positiven Wasserstoffatome mit unveränderten Eigenschaften unberührt bleiben, war eine neue Untersuchung der Einwirkung von Chloracetyl auf Weinsäure sicher nothwendig.

Neutraler Weinsäureäther, eben so gereinigt und entwässert wie früher vom Aepfelsäureäther angegeben, wurde mit drei Moleculen Chloracetyl in starken, später zu dickwandigem Capillarrohr ausgezogenen Glasröhren gemischt und diese dann zugeschmolzen. Es trat alshald beträchtliche Erwärmung ein. Nach vollkommenem Erkalten öffneten sich die Spitzen beim Anschmelzen unter starkem Druck, wobei der Inhalt aufschäumte und Ströme von Chlorwasserstoff entwichen. Als die Gasentwicklung völlig beendet war, wurden die Röhren wieder verschlossen und während einer halben Stunde im Wasserbade erhitzt. Beim Anschmelzen nach dem Erkalten öffnete sich die Spitze zwar auch noch, indessen nur unter sehr schwachem Drucke — aus der Oeffnung traten nur geringe Mengen von Chlorwasserstoff heraus. Nach einer weiteren halben Stunde Erhitzens endlich sank die Spitze in der Löthrohrflamme sogar etwas zusammen. Auch zwischen Weinsäureäther und Chloracetyl vollendet sich also die Einwirkung wesentlich ohne Erwärmung von Außen.

Das eine der Rohre, welches mit 14 Grm. Weinsäureäther und 16,01 Grm. Chloracetyl beschickt worden war, wurde darauf am oberen Ende bis zu einem Durchmesser von 5 MM. ausgezogen, dieser Hals rechtwinkelig umgebogen, durch einen kleinen, eiskalt gehaltenen Kühlapparat mit einer gleichfalls erkalteten tarirten Vorlage verbunden und das

Rohr im Wasserbade erhitzt. Das übergehende Chloracetyl, sorgfältig gesammelt, wog gerade 5 Grm. Es war daher von den angewendeten drei Moleculen Chloracetyl in der That nur eines unverändert geblieben (zu 5,5 Grm. aus den angewendeten Mengen berechnet), zwei Molecule dagegen mußten sich mit dem Weinsäureäther umgesetzt haben, also *Diacetylweinsäureäther* entstanden sein, da aufser Chloracetyl und Chlorwasserstoff kein einziges flüchtiges Product aufgefunden werden konnte. Namentlich wurde nach Aethylchlorür und Essigäther mit durchaus negativem Erfolge gesucht.

Der nichtflüchtige Röhreninhalt erstarrte beim Erkalten in schönen langen Nadeln und wurde von geringer brauner Färbung leicht durch Umkrystallisiren aus kochendem absolutem Alkohol befreit. Nach dem zweiten Male schon waren die Krystalle vollkommen farblos und durchsichtig und verbrannten auf dem Platinblech mit lebhafter leuchtender Flamme ohne Rückstand. Im lufttrockenen Zustande auf 100 bis 110° erhitzt, liefs die schon vorher geschmolzene Masse keinen Gewichtsverlust erkennen und erstarrte beim Erkalten in langen, concentrisch gruppirten Nadeln. Damit angestellte Elementaranalysen ergaben, nachdem die Abwesenheit von Chlor dargethan war, folgende Zahlen :

- I. 0,2407 Grm. lieferten 0,1332 Grm. Wasser (0,0148 Grm. Wasserstoff) und 0,4411 Grm. Kohlensäure (0,1203 Grm. Kohlenstoff).
- II. 0,2216 Grm. gaben 0,1213 Grm. Wasser (0,013478 Grm. Wasserstoff) und 0,4044 Grm. Kohlensäure (0,110291 Grm. Kohlenstoff).

Es wird dadurch die vermuthete Formel  $C_{12}H_{18}O_8$  vollkommen bestätigt :

berechnet			gefunden		Mittel
			I.	II.	
C <sub>12</sub>	144	49,65	49,98	49,77	49,87
H <sub>18</sub>	18	6,21	6,15	6,08	6,12
O <sub>8</sub>	128	44,14	—	—	44,01
	290	100,00			100,00.

Die synthetischen und analytischen Resultate wurden schliesslich durch eine Spaltungsanalyse noch bestätigt.

0,6640 Grm. wurden mit verdünnter Kalilauge fünf Stunden lang gekocht, der geringe Alkaliüberschuss durch Kohlensäure neutralisirt, das Ganze im Wasserbade zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und filtrirt. Das Filtrat wurde hierauf verdunstet, nochmals in absolutem Alkohol gelöst, von geringem Rückstand abfiltrirt, gut ausgewaschen und von Neuem zur Trockne gebracht. Es hinterblieb Kaliumacetat, welches nach vorsichtigem Schmelzen 0,4510 Grm. wog. Mit Silbernitrat wurde daraus Silberacetat in seinen charakteristischen Formen dargestellt.

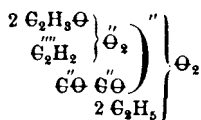
Die beiden Lösungsrückstände wurden vereinigt, mit Essigsäure übersättigt, so dass alles Kaliumcarbonat in Acetat und das neutrale Kaliumtartrat in Weinstein und Acetat verwandelt wurde, und im Wasserbade vollkommen zur Trockne gebracht. Absoluter Alkohol löste nun wieder nur Acetat auf. Der rückständige Weinstein wurde auf getrocknetem Filter gesammelt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bei 110° vollkommen entwässert und gewogen. Seine Menge betrug 0,4271 Grm. Durch Reaction, Geschmack, Verbrennungsgeruch und Krystallisation aus kochendem Wasser wurde er zweifellos als solcher erkannt.

Aus 0,6440 Grm. des neuen Aethers

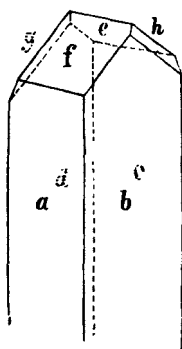
waren erhalten :		berechnen sich :
Kaliumacetat	0,4510 Grm. od. 67,92 pC.	0,4488 Grm. od. 67,59 pC.
Monokaliumtar-		
trat (Weinstein)	0,4270 Grm. od. 64,32 pC.	0,4304 Grm. od. 64,82 pC.

Es bleibt danach kein Zweifel, daß das Weinsäuremolecul aufser den zwei positiven, in den Salzen durch Metalle, in den Aethern durch Alkoholradicale vertretbaren extraradicalen Wasserstoffatomen noch zwei andere enthält, welche indessen — jedenfalls durch den Gegensatz zu einem positiven Alkoholradicale — negativer Natur sind.

Der neue Diacetylweinsäureäther, das *Diäthyl-Diacetyltartrat*



bildet, namentlich aus alkoholischer Lösung bei freiwilligem Verdunsten abgeschieden, gut entwickelte, wasserklare, stark lichtbrechende Krystalle, welche dem anorthischen Systeme anzugehören scheinen. Ich habe deren bis zu 5 MM. Länge erhalten. Damit vorgenommene Messungen einiger Kantwinkel (es konnten wegen theilweiser Unebenheit einzelner Flächen nicht alle bestimmt werden) ergaben folgende Mittelwerthe aus zahlreichen, gut übereinstimmenden Einzelbestimmungen :



a : b =	129°35'
b : c =	50°28'
d : c =	129°36'
a : d =	50°21'
a : f =	131°18'
e : f =	99°15'
e : c =	129°31'
f : b =	114°57'
f : d =	65°—'
d : g =	112°55'
g : f =	132°15'

Der Aether schmilzt bei 63°,5 und erstarrt bei 54° in grossen, radial gruppirten Strahlen. In hoher Temperatur



verflüchtigt er sich unverändert. Der Siedepunkt (corrigirt) wurde bei 726,7 MM. Barometerstand zu 288<sup>0</sup>,5 gefunden. Erst wenn sich nur noch ganz wenig in der über freiem Feuer erhitzten Retorte befand, stieg er auf 299", wobei dann Zersetzung unter Braunfärbung eintrat.

In Capillarröhren, oder in vollkommen reinen und glatten Gefäßen kann man die geschmolzene Masse weit unter ihren Erstarrungspunkt abkühlen, ohne dafs sie fest wird. Ein darauf geworfener Krystall macht sogleich Alles unter Erwärmung erstarren. Es wurde daher bei den Bestimmungen des Erstarrungspunktes besondere Sorgfalt darauf verwendet, im obersten, aus dem Wasserbade herausragenden Theile des Capillarröhrchens etwas ungeschmolzene Masse in Berührung mit der verflüssigten zu erhalten, um von dieser aus beim Erkalten stets eine normale Krystallisation zu Wege zu bringen.

Der neue Aether löst sich sehr leicht in Aether und kochendem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol, mit welchem er sehr leicht übersättigte Lösungen bildet. Auch in Wasser ist er etwas löslich, und zwar in kochendem leichter als in kaltem, so dafs man ihn aus ersterem gut umkrystallisiren kann. Die hier entstehenden prismatischen Krystalle sind immer weit dünner als die aus Alkohol erhaltenen, aber oft sehr lang. Aus Alkohol neuerdings umkrystallisirt, nehmen sie indessen immer wieder die ursprüngliche Form an und zeigen auch den normalen Schmelz- und Erstarrungspunkt. Nur durch lange andauerndes Kochen mit Wasser tritt eine merkliche Zersetzung ein. Die alkoholische Lösung wird beim Vermischen mit Wasser getrübt und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei sehr dünner verfilzter Nadeln, welche unveränderte Substanz sind. Bei schwachem, aber lange anhaltendem bitterem Geschmack ist

das Diäthyl-Diacetylotartrat bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen geruchlos.

### 3. *Citronensäure.*

Reiner, neutraler Citronensäureäthyläther wurde im trocknen Luftstrom bei 130° von Wasser und Alkohol befreit und verlor dann im luftleeren Raume nicht mehr an Gewicht. Es wurden 14,9 Grm. desselben mit einer zwei Moleculen entsprechenden Menge Chloracetyls in einem Glasrohr übereinander gegossen, dasselbe zugeschmolzen und beide Schichten dann gemischt. Eine Erhöhung der Temperatur wurde nicht deutlich bemerkbar, nach mehrstündigem Stehen indessen öffnete sich die Spitze beim Anschmelzen unter ziemlich starkem Druck, welchen beträchtliche Mengen gebildeten Chlorwasserstoffgases verursachten. Nach einstündigem Erhitzen im Wasserbade war die Einwirkung vollendet, denn nach nochmaligem Erwärmen sank die Spitze beim Anschmelzen zusammen. Der flüssige Röhreninhalt wurde nun in einen tarirten Kolben gebracht, überschüssiges Chloracetyl abdestillirt, das Rohr mit absolutem Alkohol nachgespült (wobei durch noch vorhandenes Chloracetyl unter Erwärmung Essigäther und Chlorwasserstoff entstanden), Aethylacetat und Alkohol von Neuem abdestillirt und zuletzt der Kolben zur Entfernung aller fremden flüchtigen Beimengungen im Oelbade auf 130 bis 140° erhitzt, während ein trockener Luftstrom durch ihn hindurch gesogen wurde. Nach zweistündigem Erwärmen war das Gewicht constant geworden. Die Menge des Rückstandes betrug nun 17,3 Grm., die Gewichtszunahme also 2,4 Grm. Dieselbe berechnet sich unter der Annahme, daß ein Atom Wasserstoff im Citronensäureäther durch Acetyl vertreten wird, zu 2,27 Grm. Wären dagegen zwei Atome Acetyl eingetreten, so müßte sie 4,53 Grm. betragen haben.

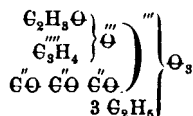
Da die Substanz kein Chlor enthielt, so wurde sofort zur Elementaranalyse geschritten, deren Ergebnisse gleichfalls die von vornherein vermuthete Zusammensetzung bestätigten.

- I. 0,5628 Grm. Substanz gaben 0,3378 Grm. Wasser (0,037533 Grm. Wasserstoff), 1,0671 Grm. Kohlensäure (0,291027 Grm. Kohlenstoff) und 0,0053 Grm. einer sehr schwer verbrennbaren Kohle, welche im Platinschiffchen zurückgeblieben war. Diese verbrannte bei sehr heftigem Glühen im Sauerstoffstrom vollkommen.
- II. 0,1985 Grm. gaben 0,1233 Grm. Wasser (0,013700 Grm. Wasserstoff) und 0,3830 Grm. Kohlensäure (0,104455 Grm. Kohlenstoff) und 0,0003 Grm. unverbrannter Kohle.

### Die Zusammensetzung des neuen Aethers

berechnet sich			wurde gefunden		
			I.	II.	Mittel
G <sub>14</sub>	168	52,83	52,65	52,77	52,71
H <sub>22</sub>	22	6,92	6,67	6,90	6,79
Θ <sub>8</sub>	128	40,25	—	—	40,50
	318	100,00			100,00.

Das *Triäthyl-Acetylocitrat* oder der *Acetylocitronensäureäther*



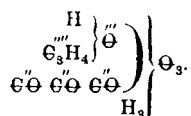
ist eine hellgelbliche, mit Wasser nicht mischbare, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliche ölige Flüssigkeit, welche bei — 20° noch nicht fest, sondern nur zähflüssig wird. Von kochendem Wasser wird es etwas aufgenommen und beim Erkalten als Trübung, welche sich zu Tröpfchen ansammelt, wieder ausgeschieden. Bei 288° (corrigirt) destillirt es größtentheils unverändert.

Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge wurde der neue Aether langsam zersetzt. Verdünnter Alkohol destillirte über.

Derselbe wurde über Aetzkalk rectificirt und am Geruch und Geschmack, wie am niedrigen Siedepunkte erkannt. Nebenbei bildeten sich Kaliumacetat und Kaliumcitrat.

Zur letzten Controle der Zusammensetzung wurden 2,4989 Grm. durch Kochen mit verdünnter Kalilösung vollkommen zersetzt. der Alkaliüberschuß mit Kohlensäure gesättigt, das Ganze im Wasserbade zur Trockne verdunstet und das Kaliumacetat mit absolutem Alkohol völlig ausgezogen. Nach dem Eindampfen hinterblieb das Salz mit allen seinen sonst bekannten Eigenschaften. Es wurde vorsichtig geschmolzen und nach dem Erkalten über Schwefelsäure schnell gewogen. Seine Menge betrug 0,7684 Grm. oder 30,75 pC. des Aethers. Die Theorie verlangt 0,7701 Grm. oder 30,82 pC.

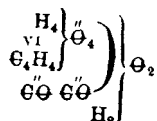
Die dreibasisch-vieratomige Natur der Citronensäure findet daher ihren Ausdruck in der Formel :



Die Citronensäure enthält außer den drei basischen Wasserstoffatomen noch ein viertes, negatives, d. h. ein extraradicales Alkohol-Wasserstoffatom.

#### 4. Schleimsäure.

Entsprechend dem Verhalten der drei vorstehend behandelten Säuren sollte die Schleimsäure, sofern sie wirklich zweibasisch-sechsatomig ist, vier durch negative Radicale ersetzbare Wasserstoffatome enthalten; es würde ihr dann die Constitutionsformel



zu ertheilen sein.

Herr Alexander Werigo aus St. Petersburg hat auf meinen Wunsch die Untersuchung des Verhaltens von Chloracetyl zu Schleimsäureäther unternommen. Durch die nachfolgend mitgetheilten Resultate derselben wird die vermuthete Art der Zusammensetzung durchaus bestätigt.

*Tetracetylschleimsäureäther*; von Alexander Werigo.

Reiner, krystallisirter Schleimsäureäthyläther (je 5 Grm.) wurde mit mehr als vier Moleculen Chloracetyl (circa 8 Grm.) in Glasröhren eingeschmolzen. Der Inhalt erwärmte sich alsbald merklich, indem sich ein Theil des Schleimsäureäthers löste. Nach und nach, vollkommen erst im Verlaufe von etwa einem Tage, schieden sich dicke wasserhelle prismatische Krystalle in ziemlicher Menge aus. Beim Anschmelzen öffnete sich die Spitze unter starkem Drucke und liefs außerordentlich große Mengen von Chlorwasserstoff entweichen. Die wieder verschlossenen Röhren wurden dann zum Theil im Wasserbade erhitzt, indessen zeigte sich nach dem Erkalten nur geringer Druck beim Oeffnen.

Andere, mit dem Gemisch von Chloracetyl und Schleimsäureäther gefüllte Röhren wurden sofort im Wasserbade erhitzt. Der Schleimsäureäther löste sich dann vollkommen auf und beim Erkalten zeigte sich gleichfalls eine beträchtliche Krystallisation, von ganz anderem Aussehen jedoch als die eben erwähnte: die Individuen bestanden nämlich aus dünnen, verhältnißmäßsig langen Nadeln. Nach dem Entweichen der Salzsäure aus dem geöffneten Rohre wurde dasselbe von Neuem verschlossen und abermals eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt. Der Gasdruck erwies sich nach erfolgter Abkühlung als sehr gering; — längeres Erwärmen blieb ohne jede Einwirkung.

Die ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle wurden von der noch gebliebenen Flüssigkeit — einer gesättigten

Lösung der Substanz in Chloracetyl — durch Abtropfen befreit und einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, dann abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Beim Erhitzen auf 100 bis 150° verloren sie nicht an Gewicht, konnten daher sofort zur Elementaranalyse verwendet werden.

- I. 0,2145 Grm. derselben gaben 0,1182 Grm. Wasser (0,013133 Grm. Wasserstoff). Die Kohlensäurewägung mißglückte.  
 II. 0,2445 Grm. lieferten 0,1336 Grm. Wasser (0,014844 Grm. Wasserstoff) und 0,4470 Grm. Kohlensäure (0,121909 Grm. Kohlenstoff).  
 III. 0,1512 Grm. gaben 0,0840 Grm. Wasser (0,009333 Grm. Wasserstoff) und 0,2762 Grm. Kohlensäure (0,075327 Grm. Kohlenstoff).

Die Ergebnisse dieser Elementaranalysen führen zu der erwarteten Formel  $C_{18}H_{26}O_{12}$  :

berechnet			gefunden			
			I.	II.	III.	Mittel
$C_{18}$	216	49,77	—	49,86	49,82	49,84
$H_{26}$	26	5,99	6,12	6,07	6,17	6,12
$O_{12}$	192	44,24	—	—	—	44,04
	434	100,00				100,00.

Namentlich der Kohlenstoffgehalt zeugt für die angenommene Molecularformel, während der Wasserstoffgehalt eben so gut einem Schleimsäureäther, welcher nur drei, als auch einem, der nur zwei Atome Acetyl enthält, entsprechen könnte. Die unter diesen Annahmen berechneten Wasserstoffzahlen unterscheiden sich nicht mehr von einander als das mit Versuchsfehlern behaftete empirische Resultat von berechneten theoretischen Werthen abweichen darf. Solche Aether würden folgende procentische Mengen ihrer Elemente erfordern :

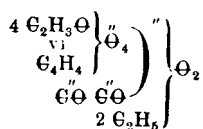
Triacetylschleimsäureäther

$C_{18}$	48,98
$H_{24}$	6,12
$O_{11}$	44,90

Diacetylschleimsäureäther

$C_{14}$	48,00
$H_{22}$	6,29
$O_{10}$	45,71.

Das *Diäthyl-Tetracetylmucat* oder der *Tetracetyloschleimsäureäther*



bildet farblose, stark glasglänzende, nadelförmige Krystalle, welche sich leicht in kochendem, weniger in kaltem Alkohol, wenig in Aether lösen. Ein Theil derselben verlangt 244 Theile Alkohol von 95 pC. bei 17°. Von kochendem Wasser wird der Aether etwas aufgenommen und beim Erkalten wieder abgeschieden. Bei 177° schmilzt er zu einer beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Er beginnt schon bald über 150° zu sublimiren. Wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, kann er langsam aber vollkommen verflüchtigt werden. In höherer Temperatur siedet die geschmolzene Masse unter Bräunung und theilweiser Zersetzung.

Zur Controle der Zusammensetzung wurde, wie auch bei den vorstehend erwähnten Aethern, eine Acetylbestimmung ausgeführt.

0,9992 Grm. des Diäthyl-Tetracetylmucates wurden mit geringem Ueberschusse verdünnter Kalilauge etwa vier bis fünf Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, der Alkaliüberschufs durch Kohlensäure neutralisirt, das Ganze im Wasserbade zur Trockne verdunstet und mit absolutem Alkohol völlig erschöpft. Die filtrirte alkoholische Lösung wurde darauf mit dem Waschkalkohol gleichfalls eingetrocknet, der Rückstand nochmals in absolutem Alkohol gelöst, von geringem Rückstand durch Filtration getrennt, von Neuem in tarirter Platinschale zur Trockne gebracht, das rückständige Kaliumacetat vorsichtig geschmolzen und gewogen. Es wurden auf diese Weise 0,8900 Grm. Kaliumacetat, oder 89,07 pC. gewonnen. Der Theorie nach sollte

die Menge desselben 0,9025 Grm. oder 90,32 pC. betragen. Da sich für Triacetyloschleimsäureäther nur 75,00 pC. Kaliumacetat berechnen, so beweist die angestellte Spaltungsanalyse, dafs wie vermuthet aus einem Molecul des neuen Aethers vier Molecule Kaliumacetat entstanden sind. Aus der in absolutem Alkohol unlöslichen Masse liefs sich durch Salzsäure unveränderte Schleimsäure mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften abscheiden.

Einer besonderen Untersuchung wurden noch die aus dem Schleimsäureäther-Chloracetylgemisch freiwillig, ohne Erwärmung abgeschiedenen kurzen dicken Krystalle unterworfen. Die ursprüngliche Vermuthung, dieselben möchten ein in geringerem Grade acetylisirter Schleimsäureäther sein, wurde schon beim einfachen Umkrystallisiren der Substanz aus absolutem Alkohol schwankend. Die Krystalle schossen nämlich hier beim Erkalten in denselben dünnen nadelförmigen Krystallen an, wie der Tetracetyloschleimsäureäther, zeigten auch sonst das gleiche Verhalten. Durch Zersetzung mit verdünnter kochender Kalilauge gelang es nach der oben beschriebenen Methode, aus 0,9647 Grm. Substanz 0,8496 Grm. oder 88,07 pC. reines Kaliumacetat abzuscheiden. Diese Menge ist zwar im Vergleiche zur Theorie um circa 2 pC. zu niedrig, indessen um 13 pC. höher als die Berechnung für Triacetyloschleimsäureäther ergiebt. Die Differenz von 2 pC. kommt zudem hier kaum in Betracht, da von der Methode an sich schon nicht absolute analytische Genauigkeit verlangt werden kann, und diese Genauigkeit jedenfalls nur bei äufserst vorsichtiger Ausführung annähernd erreicht werden kann.

---



*Schluss.*

Obgleich fernere Untersuchungen in dieser Richtung in meinem Laboratorium schon begonnen sind, namentlich Betreffs der Zuckersäure, Glycerinsäure, Pyrogallussäure u. s. w., so glaube ich doch schon jetzt einige allgemeine Schlüsse aus den bisher gefundenen Thatsachen ziehen zu dürfen, behalte mir indessen deren weitere Ausführung und Vervollständigung für spätere Zeit vor.

1) Die sogenannte Atomigkeit einer Säure wird ausgedrückt durch die Summe der positiven, d. h. am Leichtesten durch Metalle und Alkoholradicale, und der negativen, d. h. besonders durch Säureradiale vertretbaren Wasserstoffatome.

2) Die Anzahl der letzteren, negativen Wasserstoffatome läßt sich augenscheinlich am Besten durch die Einwirkung von Chloracetyl auf die neutralen Aether der mehratomigen Säuren bestimmen.

3) Es wird durch diese Bestimmungen, im Anschlusse an den bezüglich der Milchsäure vor Kurzem geleisteten Nachweis, daß diese negativen Wasserstoffatome sich wie extraradicale Alkoholwasserstoffatome verhalten, ein neues Mittel zur Beurtheilung der Constitution der fraglichen Säuren gewonnen.

4) Es zeigte sich bisher durchweg, daß die acetylisirten Aether, trotz ihres höheren Moleculargewichtes, weit beständiger als die nicht substituirtten Aethylverbindungen, sowohl gegen Wärme als Wasser, sich verhalten. So wird Milchsäureäther schnell durch Wasser zersetzt; die Aether der Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und Schleimsäure durch Wasser und stärkeres Erhitzen, während die beschriebenen neuen Verbindungen beiden Einwirkungen mit großer Energie widerstehen. Nebenbei zeigt sich, daß dieselben, wenn auch die ursprünglichen Aether mit Wasser mischbar sind,

sich nur sehr schwer in diesem lösen und darin den Aethern der meisten Säuren von gleicher Atomigkeit wie ihre Basicität, d. h. den vollkommen neutralisirten Aethermoleculen, entsprechen.

Zürich, den 1. October 1863.

---

## Ueber das Butylen;

von *V. de Luynes* \*).

Ich habe in einer vorhergehenden Mittheilung \*\*) angegeben, dafs das aus dem Erythrit abgeleitete jodwasserstoffsäure Butylen bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber hauptsächlich zwei Producte giebt: ein bei 111 bis 113° siedendes von der Zusammensetzung des essigsäuren Butyls, und ein gegen 5° siedendes welches vorwaltend aus Butylen zu bestehen scheine. Ich habe die letztere Flüssigkeit in gröfserer Menge dargestellt, so dafs ich sie in vollständigerer Weise untersuchen konnte, und ich habe erkannt, dafs sie Nichts Anderes als ganz reines Butylen ist.

Das Butylen  $C_4H_8$ , welches Faraday zuerst durch Zersetzung der fetten Substanzen durch Hitze erhielt, ist dann von mehreren Chemikern unter den Zersetzungsproducten organischer Substanzen gefunden worden. Aber namentlich seine Verbindungen sind untersucht worden, und für es selbst sind die Eigenschaften, aufser was die Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Schwefelsäure betrifft, nur wenig bekannt.

---

\*) Compt. rend. LVI, 1175.

\*\*) Diese Annalen CXXVIII, 330.