

54,21 pC. Baryum berechnete. Die Formel $C_4H_4BaO_4$ erfordert 54,15 pC.

Die aus Natracetsäureäther und Chloressigäther dargestellte Säure war somit gewöhnliche oder Aethylenbernsteinsäure und wird in der That nach der oben gegebenen Gleichung entstanden sein.

Ende Juli 1868.

XII. Ueber eine neue Ketonsäure, die Acetylopropionsäure; von Dr. A. Noeldecke.

In vorstehender Mittheilung habe ich des Natriumsalzes einer neuen ketonartigen Säure erwähnt, welche neben Bernsteinsäure entsteht, wenn Chloressigäther sich mit den Producten der Einwirkung von Natrium auf Essigäther umsetzt und das entstandene Aethergemisch bis zur völligen Zersetzung mit Natronlauge gekocht wird. Die erste rohe Trennung dieses Salzes von denen der Bernsteinsäure und Kohlensäure gelingt, wie schon angegeben wurde, durch Extraction des möglichst trockenen Gemisches mit absolutem Alkohol, in welchem es sich sehr leicht löst und nach dessen Abdunstung es als brauner Syrup zurückbleibt. Alle Versuche, durch Fällung irgend ein unlösliches Salz daraus darzustellen, ergaben nur negative Resultate, mit einziger Ausnahme des Silbersalzes, welches indessen wegen seiner ungemein leichten Zersetzbarkeit im Lichte und durch Kochen zur Darstellung der Säure durchaus nicht zu gebrauchen war.

Es blieb danach vorläufig nichts anderes übrig, als die Säure aus dem unreinen Natriumsalze in Freiheit zu setzen

und durch Kochen ihrer Lösung mit Carbonaten schwerer Metalle krystallisirbare Salze zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde der Gesamtrückstand von der Verdampfung der alkoholischen Lösung in Wasser aufgenommen und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Es schied sich, ähnlich wie bei der Zersetzung des Natriumsuccinates, eine pechartige Masse aus, von welcher die wässerige Lösung abgegossen wurde, um auf dem Wasserbade möglichst eingedampft zu werden. Es krystallisirte dabei viel Kochsalz heraus, welches von einem stark sauren Syrup durchtränkt war. Letzterer liefs sich mit Aether leicht ausziehen und lieferte nach dem Abdampfen des Lösungsmittels die syrupartige Säure in noch stark gelb gefärbtem Zustande.

Bei anfänglich in kleinem Mafsstabe angestellten Versuchen zur Gewinnung krystallisirbarer Salze zeigte sich bald, dafs nur das des Zinkes einige Aussicht auf Reindarstellbarkeit bot. Die wässerige Lösung zeigte beim Eindampfen allerdings nur Spuren von Krystallisation, und auch die in Alkohol verhielt sich nicht anders; als aber die letztere mit Aether versetzt wurde, schied das Salz sich in blätterigen Krystallen aus. Es wurde daher die ganze Menge der Säure durch Kochen mit Zinkcarbonat in das Zinksalz verwandelt, die filtrirte Lösung eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig Alkohol gelöst, durch Aether gefällt, und diese Art des Umkrystallisirens mehrmals wiederholt, bis das Salz annähernd weifs geworden war. Während die braunfärbende Substanz in der Lösung zurückblieb, steigerte sich die Krystallisirbarkeit des Salzes in so auffallendem Grade, dafs endlich die heifs gesättigte alkoholische Lösung beim Erkalten zu einem steifen Krystallbrei erstarrte, welcher beim Umkehren des Gefäfses nicht ausflofs. Durch Abpressen der Mutterlauge und Wiederholung des Verfahrens wurde das Zinksalz endlich in blendend weissen perlmutterglänzenden Blättchen, aus

verdünnteren Lösungen in sternförmig gruppirten kurzen abgeplatteten Nadeln erhalten, und so in drei nach einander dargestellten Krystallisationen analysirt.

- I. 0,8215 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,1360 Wasser, 0,4783 Kohlensäure und 0,0880 Zinkoxyd.
 II. 0,2885 Grm. lieferten 0,1245 Wasser und 0,4305 Kohlensäure.
 III. 0,4980 Grm. gaben 0,2200 Wasser, 0,7400 Kohlensäure und 0,1370 Zinkoxyd.
 IV. 0,4025 Grm. gaben 0,1775 Wasser und 0,5965 Kohlensäure.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{10}H_{14}ZnO_6$ oder $(C_5H_7O_3)_2Zn$:

Berechnet			Gefunden				Mittel
			I.	II.	III.	IV.	
C_{10}	120	40,68	40,57	40,69	40,52	40,41	40,55
H_{14}	14	4,74	4,70	4,79	4,90	4,89	4,82
Zn	65	22,04	21,96	—	22,07	—	22,02
O_6	96	32,54	—	—	—	—	32,61
	295	100,00.					100,00.

Die Zunahme der Krystallisationsfähigkeit des Zinksalzes mit fortschreitender Reinigung liefs erwarten, dafs vielleicht auch die übrigen, in unreinem Zustande syrupförmigen Salze, aus der reinen Säure dargestellt, in Krystallen erhalten werden könnten. In der That bestätigte der Versuch diese Voraussetzung. Das reine Zinksalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Lösung der Säure zur Entfernung des Gasüberschusses erhitzt und darauf direct mit den Carbonaten des Natriums, Calciums, Kupfers und Blei's neutralisirt. Das Calciumsalz krystallisirte jetzt aus alkoholischer Lösung in schönen perlmutterglänzenden Blättern, aus Wasser in dendritischen Formen; das Kupfer- und Natriumsalz zeigten eine geringere Krystallisationstendenz, hinterblieben indessen beim Verdunsten ihrer Lösungen in krystallinischen Massen. Das Natriumsalz ist stark hygroscopisch, das Bleisalz nicht krystallisirbar.

0,4015 Grm. trockenes *Kupfersalz* ergaben 0,1076 Grm. Kupferoxyd = 21,40 pC. Kupfer, während die Formel $(C_5H_7O_3)_2Cu$ 21,63 pC. verlangt.

Ueber 0,4213 Grm. des *Calciumsalzes* wurde concentrirte Schwefelsäure abgeraucht und nach dem Glühen 0,2110 Grm. Calciumsulfat erhalten. Daraus berechnen sich 14,73 pC. Calcium, aus der Formel $(C_5H_7O_3)_2Ca$ 14,81 pC.

Das einzige, in kaltem Wasser etwas schwerer lösliche Salz ist das des Silbers. Aus einer Lösung des Zink- oder Calciumsalzes durch Silbernitrat gefällt, erscheint es als blätterig-krystallinischer Niederschlag, welcher bei Abschluss des Lichtes aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden kann. Aus concentrirter Lösung schieft es in undeutlichen Körnern, aus verdünnter in feinen moosartig verästelten Formen an. Es wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

I. 0,4265 Grm. gaben 0,1227 H_2O , 0,4190 CO_2 und 0,2070 Ag.

II. 0,3865 " " 0,1150 H_2O , 0,3792 CO_2 " 0,1875 Ag.

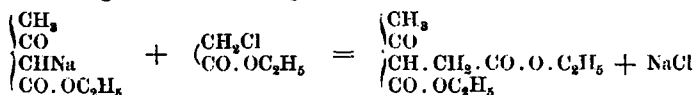
Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
C ₅	60	26,90	26,79	26,75
H ₇	7	3,14	3,19	3,30
Ag	108	48,43	48,53	48,51
O ₃	48	21,53	—	—
	223	100,00.		

Bis zur Erreichung dieser Resultate war während des Verlaufes der Untersuchung in Folge einer großen Anzahl vergeblicher Reinigungsversuche, namentlich vielfachen Umkrystallisirens, und endlich mancher resultatloser Elementaranalysen noch nicht völlig reiner Salze eine bedeutende Menge der Säure aufgebraucht worden, so daß der Rest nur zu einer Reaction noch ausreichte, welche mir über ihre Constitution den besten Aufschluß versprach. Die Lösung

dieses Säurerestes wurde behufs der Oxydation mit Salpetersäure erhitzt. Es entwickelten sich reichlich rothe Dämpfe. Als dieselben auch nach erneuertem Salpetersäurezusatz sich nicht mehr zeigten, wurde die Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet und einige schwach gelb gefärbte Krystalle erhalten, welche unbedingt gewöhnliche Bernsteinsäure waren. Sie schmolzen bei 178 bis 179° und verwandelten sich leicht in Dämpfe, welche beim Einathmen heftig zum Husten reizten. Ihre Menge war zu gering, um sie in zur Elementaranalyse genügend reinen Zustand überzuführen; doch wurde noch constatirt, daß ihre Lösung, mit Ammon neutralisirt, mit Eisenchlorid den charakteristischen Niederschlag gab.

Was die Entstehung der in Vorstehendem beschriebenen neuen Säure betrifft, so kann dieselbe nicht wohl direct aus einem der Reactionsproducte von Natrium auf Essigäther und Chloressigsäureäther, sondern erst beim Kochen des Gemisches der unreinen Aether mit Natronlauge entstanden sein.

Am Wahrscheinlichsten erscheint mir ihre Bildung aus dem „natracetonkohlsauren Aethyl“ von Frankland und Duppa, dem „Dimethylencarbonäthyläthernatron“ oder „äthylendimethylencarbonsauren Natron“ Geuther's *), aus welchem zunächst der Aether einer zweibasischen Ketonsäure nach folgender Gleichung entstanden sein muß :

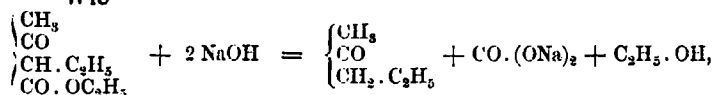


Bei der Einwirkung kochender Natronlauge wird diese Verbindung eben so wenig wie die übrigen von Frankland

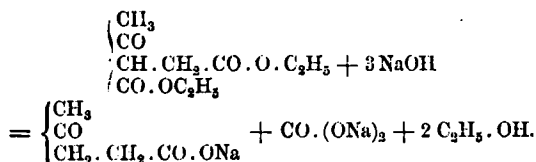
*) Chem. Centralblatt f. 1864, 230 und f. 1866, 785.

u. Duppa und Geuther dargestellten einbasischen Keton-
säureäther bestehen können, sondern sich unter Abspaltung
von Alkohol und Kohlensäure in die neue einbasische Keton-
säure überführen lassen müssen :

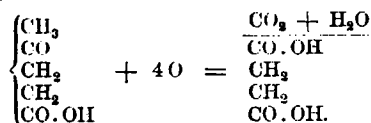
Wie



so in unserem Falle :



Die neue Säure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ schließt sich damit der Acetylo-
essigsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ an, deren Aether Geu-
ther zuerst durch Behandlung des Natriumeinwirkungspro-
ductes auf Essigäther mit Säuren darstellte und, wohl irr-
thümlicherweise, für eine äthylisirte Säure hielt. Dieselbe
kann, ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise nach, als
eine Propionsäure aufgefaßt werden, deren eines Wasser-
stoffatom der Endmethylgruppe durch Acetyl ersetzt ist, so
daß sich damit der Name *Acetylopropionsäure* rechtfertigen
läßt. Nach dieser Deutungsweise erscheint dann auch die
Oxydation der Acetylopropionsäure zu Bernsteinsäure durch-
aus verständlich :

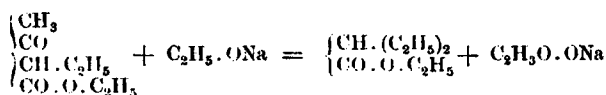
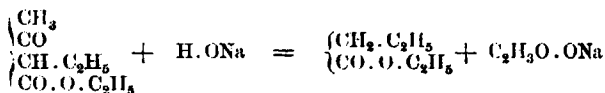
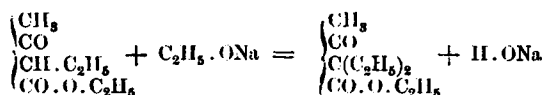


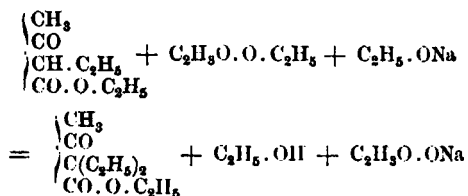
Es liegt auf der Hand, daß die Acetylopropionsäure als
Homologes der Brenztraubensäure und Acetyloessigsäure sich
durch Wasserstoffaddition in ein Glied der Milchsäurereihe,
die γ -Oxyvaleriansäure, wird verwandeln lassen, und daß
in ähnlicher Weise aus ihrer zweibasischen Stamm-Keton-

säure eine der Aepfelsäure homologe zweibasische Oxyssäure wird hergestellt werden können.

Mit der Bereitung neuen Materials beschäftigt, behalte ich mir weitere Mittheilungen in dieser Richtung vor, erlaube mir aber zum Schlusse noch einige Bemerkungen über die bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther entstehenden Producte auszusprechen.

Entgegen der Ansicht von Frankland und Duppa und der Theorie von Kolbe behauptet Geuther, dafs als einziges Product der Reaction der „Natracetonekohlen säure-äther“, oder nach seiner Auffassung das Natriumsalz der „Aethylendimethylencarbonsäure“ neben Natriumäthylat entstehe. Da er indessen begreiflicher Weise die Richtigkeit von Frankland's und Duppa's Angaben bezüglich der von ihnen durch die Einwirkung von Alkyljodüren erhaltenen Producte nicht in Frage stellt, so ist er genöthigt, zur Erklärung ihrer Bildung zu neuen Hypothesen seine Zuflucht zu nehmen. Dieselben laufen im Allgemeinen darauf hinaus, dafs bei der Einwirkung von Alkyljodüren auf die vorhandene Natriumverbindung zunächst allerdings das Natrium durch Alkoholradical ersetzt wird, auf die so entstandenen Körper später aber das vorhandene Natriumäthylat und überschüssiger Essigäther verändernd einwirken sollen. Z. B. (die Schreibweise Geuther's in die gebräuchlichere übersetzt) :





u. s. w.

Es bedarf nur einer einfachen Ueberlegung, um die Unhaltbarkeit dieser an sich nicht uneleganten Hypothesen darzuthun. Frankland und Duppa geben ja ausdrücklich an, dafs sie so viel Jodäthyl zugesetzt haben, dafs das darin enthaltene Jod zur Bindung des ursprünglich im Essigäther gelösten Natriums hinreichte. Es ergiebt sich hieraus, dafs nach der Einwirkung der Alkyljodüre Natriumäthylat gar nicht mehr zugegen sein konnte, wenn man nicht die sehr unwahrscheinliche Annahme machen will, dafs die bei den von Geuther angenommenen Reactionen wirkenden Affinitäten stärker seien, als die zwischen Jod und Natrium, welche beim Zusammentreffen von Alkyljodüren mit Natriumäthylat die Umsetzung in Jodnatrium und Dialkyloxyd oder Aether veranlafst. In der That haben Frankland und Duppa bei ihren Versuchen immer auch das Auftreten der letzteren beobachtet, während Geuther ihre Entstehung ganz unberücksichtigt läfst.

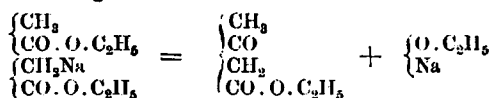
Auf der anderen Seite aber mufs auch der von Geuther hervorgehobenen Thatsache, dafs er in dem Producte der Einwirkung von Natrium auf Essigäther neben Natriumäthylat einzig die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_3$ aufzufinden vermochte, Rechnung getragen werden.

Es scheint mir zur Erklärung dieser anscheinend einander widersprechenden Angaben indessen die Betrachtungsweise Kolbe's *) völlig zu genügen, wenn man berück-

*) Zeitschr. f. Chem. III, 636.

sichtigt, daß Geuther einerseits und Frankland u. Duppa andererseits das Mengenverhältniß zwischen Natrium und Essigäther während ihrer Einwirkung sehr verschieden wählten und den Proceß auch bei durchaus differenten Temperaturen vollendeten.

In erster Linie wird wahrscheinlich das einfachste Product, der Natracetsäureäther, gebildet werden, der sich indessen mit stark überschüssigem Essigäther größtentheils nach der Gleichung



umsetzen wird. Nimmt die Menge des letzteren bei fortgesetzter Natriumeinwirkung ab, so wird sich auch um so mehr Natriumessigäther unverändert erhalten, bis endlich, vorzüglich unter Mitwirkung höherer Temperatur, überschüssiges Natrium den Natracetsäureäther in Di- und Tri-Natracetsäureäther, den Natracetonkohlenensäureäther in Dinatracetonkohlenensäureäther überführt. Geuther, welcher Natrium in stark überschüssigem Essigäther löste, erreichte dieses letztere Stadium der Wirkung nie, sondern blieb augenscheinlich bei der Bildung von Natracetonkohlenensäureäther stehen, während Frankland und Duppa, da sie bei höherer Temperatur den Aether in Folge der Einrichtung ihres Apparates nur auf stark überschüssiges Natrium wirken ließen, fortwährend alle Vorgänge neben einander ausführten.

Ich selbst hatte in Bezug auf die Mengenverhältnisse der beiden Agentien etwa die Mitte gehalten, d. h. unter allmäliger Steigerung der Temperatur so viel Natrium im Essigäther gelöst, bis die Einwirkung im Wasserbade nur noch schwer stattfand. Daher wird es rühren, daß ich wohl die Chloressigäther-Derivate der beiden ersten Producte, nicht aber die der an Natrium reicheren Verbindungen zu

isoliren vermochte, wenn nicht etwa die pechartigen Schmierren solche gewesen sind. Die höchst wahrscheinlich ebenfalls gebildete, aus Natriumäthylat und Chloressigäther entstehende Aethylglycolsäure habe ich bisher nicht berücksichtigt.

Schließlich muß ich noch bemerken, daß es mir bei einem Versuche, bei welchem ich die Natriumeinwirkung möglichst weit trieb, nicht gelingen wollte, irgend erhebliche Mengen von Acetylopropionsäure nachzuweisen, daß sich dagegen eine andere syrupartige Säure gebildet hatte, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Anfang August 1868.

XIII. Ueber die Einwirkung von Chloracetyl auf Zuckersäureäther und Zuckersäure;

von Dr. A. Baltzer,
Oberlehrer an der Industrieschule.

Vor einigen Jahren wandte Wislicenus *) die Einwirkung des Chloracetyls auf die neutralen Aether mehratomiger Säuren zur Ermittlung der Anzahl in ihnen enthaltener, durch negative Radicale ersetzbarer Wasserstoffatome an. Er gewann auf diesem Wege, ausser dem Acetylmilchsäureäther, den Acetyloäpfelsäureäther, Diacetyloweinsäureäther und Acetylocitronensäureäther, während A. Werigo den Tetracetylschleimsäureäther darstellte.

Wie die Schleimsäure, so ist auch die ihr isomere Zuckersäure als eine zweibasische, sechswertige Säure :

*) Diese Annalen CXXIX, 175.