

Mittheilungen.

433. C. Böttinger: Ueber die Einwirkung der Blausäure auf Brenztraubensäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 6. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer vorläufigen Mittheilung (Seite 804 dieser Berichte) habe ich einiger Versuche Erwähnung gethan, welche von mir in der Absicht ausgeführt wurden, die ziemlich zweifelhafte, von mir entsprechend der Formel $\text{CH}_3 \text{--- CO --- COOH}$ aufgefasste Constitution der Brenztraubensäure sicherer zu begründen. Unter Anderm griff ich zum Studium der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure, resp. Ameisensäure auch jene Säure. Im Falle die Addition von Blausäure bewerkstelligt werden konnte, war die Gewinnung einer isomeren Aepfelsäure, Oxyäthylidenbernsteinsäure, zu erwarten oder aber, was ich damals gleichfals erwähnte, ein durch Abspaltung von Kohlensäure entstandenes Zersetzungsprodukt dieser Säure, gewöhnliche Milchsäure. Die durch das eigenthümliche Verhalten der Brenztraubensäure ziemlich erschwerte Untersuchung liess mich bis jetzt nur Milchsäure gewinnen, was insofern bedauerlich ist, als die gewünschte Oxybernsteinsäure möglicher Weise ein Schlüssel geworden wäre, die Isomerieverhältnisse zwischen Malein- und Fumarsäure zu entscheiden.

Im Nachfolgenden erlaube ich mir der Gesellschaft die gewonnenen Resultate vorzulegen.

Brenztraubensäure wurde mit überschüssiger, höchst concentrirter Blausäure und wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure gemischt und längere Zeit stehen gelassen. Hierauf wurde unter Zufügen der nöthigen Menge concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade verseift. Die Umwandlung geht ausserordentlich langsam vor sich, so dass nach zweitägigem Erwärmen noch unzersetztes Cyanid vorhanden ist. Während dieses Vorganges entweicht Kohlensäure.

Ich habe es zweckmässig gefunden, das Cyanadditionsprodukt mittelst Aether der Flüssigkeit zu entziehen und für sich mit Salzsäure zu verseifen.

Für die Anwesenheit eines derartigen Produktes spricht Folgendes. Der ätherische Rückstand krystallisirt unter keinen Umständen, die wässrige Lösung desselben giebt mit Silbernitrat keinen Niederschlag, entwickelt aber beim Kochen mit Alkalien unter tiefer gehender Zersetzung Ammoniak. In Folge des letzteren Verhaltens ist es mir wenigstens nicht gelungen einen ansprechenden Körper zu isoliren.

Nach beendigter Verseifung wurde die Flüssigkeit von Neuem mit Aether ausgeschüttelt. Die in Lösung gegangene Säure krystalli-

sirte nicht. Ich verwandelte einen Theil derselben in das Kalksalz. Dieses krystallisirt aus der eingeengten Lösung in zu Drusen aufgehäuften Nadelchen. Es löst sich in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwieriger. Die Analyse desselben ergab:

Gefunden.

Wasser 28.89 pCt. Ca 18.13 pCt.

Da sich aus diesen Zahlen sofort die Anwesenheit von milchsaurem Kalk ergab, derselbe verlangt:

$C_3H_5CaO_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$; Wasser 29.22, Ca 18.35 pCt.

führte ich den Rest der Säure in das Zinksalz über. Dasselbe besass alle Eigenschaften des Zinklactates. Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

Gefunden: 18.19 pCt. H_2O , 26.92 pCt. Zn.

Die Theorie: $C_3H_5ZnO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$,

verlangt: 15.18 pCt. H_2O und 26.81 pCt. Zn.

Die Flüssigkeit, aus welcher die Milchsäure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen worden war, diente zur Darstellung einer weiteren, überwiegenden Menge von milchsaurem Kalk.

Andere Produkte, auf welche irgend Gewicht zu legen wäre, sind nicht entstanden.

Doch will ich nicht verfehlen auf einige Substanzen aufmerksam zu machen, welche ich bei verschiedenen Operationen erhalten habe. Unter Anderm ein in schönen Nadeln krystallisirendes Chlorcalciumdoppelsalz, welches in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Beim Ausschütteln der mit Salzsäure versetzten wässrigen Lösung des Salzes mit Aether lässt sich Ameisensäure gewinnen. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Gefunden: $H_2O = 38.64$ pCt., $Ca = 28.37$ pCt., $Cl = 25.60$ pCt.

Diese Werthe und die Eigenschaften des Salzes harmoniren am besten mit der Formel:

$[(C_3H_5CaO_3 + CHCaO_2) + CaCl_2 + 10H_2O]$,

welche verlangt: $H_2O = 38.71$ pCt., $Ca = 28.08$ pCt., $Cl = 24.91$ pCt.

Die Formel $C_4H_4CaO_5 + CaCl_2 + 10H_2O$ fordert zwar ähnliche Werthe: 38.80 pCt. H_2O , 28.55 Ca und 25.09 pCt. Cl, doch widersprechen die Eigenschaften des Salzes dieser Zusammensetzung.

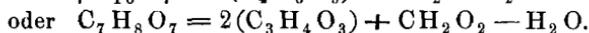
Bei einem andern Versuche wurde die Verseifung ebenfalls mit Salzsäure bewerkstelligt, das Reactionsprodukt indessen zur Zerstörung des Salmiaks lange Zeit auf dem Wasserbade mit Kalkmilch behandelt. Hierauf wurde filtrirt, das Filtrat zunächst mit Kohlensäure behandelt, von Neuem filtrirt, eingeengt und mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag enthielt neben ameisensaurem Kalk ein anderes Salz, dessen Säure in Wasser, Alkohol und Aether nur ungemein wenig löslich ist. Die Säure entwickelt mit Alkalicarbonat stürmisch Kohlensäure und wird aus dieser Lösung von Salzsäure in grauen, kleinen Nadelchen

gefällt. Die Abscheidung der Säure erfolgt immer erst nach einiger Zeit. Die Säure enthält keinen Stickstoff, schmilzt noch nicht bei 250° , sublimirt mit Hinterlassung von Kohle, offenbar unter Zersetzung, da sich das Sublimat in Wasser sehr viel leichter löst als die Muttersubstanz. Ich habe diese Substanz nur in sehr kleinen Mengen erhalten und ihre Bildungsbedingungen noch nicht feststellen können. Ihr Bariumsalz löst sich in kaltem Wasser nur sehr spärlich, aus der heissen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in Form von Häuten aus.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen: (auf deren Richtigkeit ich indessen kein sonderliches Gewicht legen möchte)

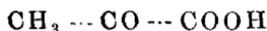
C = 25.55 pCt., H = 2.44 pCt., Ba = 40.51 pCt.; $H_2O = 13.84$ pCt.

Diese Zahlen lassen für die Säure die Wahl zwischen den Formeln:



Weitere Versuche werden darüber Aufschluss ertheilen.

Diese Bildung der Milchsäure aus Brenztraubensäure, insonderheit des intermediären Blausäure-Additionsproductes dürfte wohl die beste Stütze für die Formel:

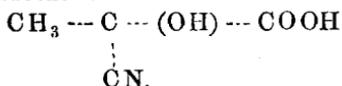


sein, da eine directe Reduction zufolge des Mitgetheilten ausgeschlossen ist.

Ueber die Entstehung der Milchsäure lassen die Versuche die Wahl zwischen folgenden Annahmen.

1) Die Brenztraubensäure zerfällt zunächst in Aldehyd und Kohlensäure. Ersterer verbindet sich mit der Blausäure zu $CH_3 \text{ --- } \overset{OH}{\underset{CN}{C}}$ und durch Verseifung dieser Substanz entsteht Milchsäure.

2) Die Brenztraubensäure addirt zunächst Blausäure und erzeugt:



Dieser Körper verliert direct Kohlensäure und die Sache liegt analog Fall I oder aber, er wird verseift und es entsteht thatsächlich Oxybernsteinsäure, welche in Folge der obwaltenden Bedingungen, durch Verlust von Kohlensäure, in Milchsäure übergeht. —

Zusatz.

Ich habe weiter oben der Schwierigkeiten gedacht, welche gerade bei vorgenannten Versuchen in Folge der leichten Zersetzlichkeit der Brenztraubensäure zu überwinden waren. Einige Beispiele werden dies klar machen.

Versucht man den Aether der Brenztraubensäure darzustellen in der Art, dass man die Säure in absolutem Alkohol löst, diese Lösung mit Salzsäuregas absättigt und am Rückflusskühler erwärmt, so be-

obachtet man stürmische Entwicklung von Kohlensäure, massenhafte Erzeugung von Essigäther und in geringerem Grade die Bildung von Aethern höherer Säuren.

Lässt man brenztraubensauren Kalk monatelang an der Luft liegen, so verwandelt er sich in spröde, leicht zerreibliche, firnissartige Stücke, welche beim Behandeln mit Salzsäure stürmisch Kohlensäure entwickeln. Die vorhandene organische Säure ist keine Brenztraubensäure mehr. Das verwendete Kalksalz enthielt:

18.76 pCt. Ca, die Formel $C_3H_3caO_3$ verlangt 18.69 pCt.

In Folge dieses eigenthümlichen Verhaltens der Brenztraubensäure gelangte ich übrigens zu einer Thatsache, welche geeignet sein dürfte, der früher von mir aufgestellten Condensationstheorie einen bedeutenden Grad von Wahrscheinlichkeit zu geben.

Als ich nämlich ein Gemenge von grossen Quantitäten Brenztraubensäure, absoluter Blausäure und Salzsäure direct auf dem Wasserbade verseifte, erfolgte ungemein heftige Reaction und gelang es mir dem Reactionsprodukt durch Ausschütteln mit Aether feste Säuren zu entziehen, bei deren Bildung die Blausäure keine Rolle spielt. Dieselben liessen sich durch wiederholtes Behandeln mit kaltem Wasser in zwei Antheile zerlegen. Die leicht lösliche Säure wurde leicht rein erhalten und erwies sich zufolge ihres Schmelzpunktes, einer Analyse und sonstiger Eigenschaften identisch mit gewöhnlicher Brenzweinsäure. Die schwerer lösliche Säure (in heissem Wasser leichter löslich) erhielt ich nur in sehr kleiner Menge und in nicht ganz reinem Zustande. Sie schmilzt bei $201 - 203^{\circ}$, liess sich aber, wahrscheinlich in Folge von Verunreinigung nicht unzersetzt sublimiren. Die Analyse ergab: C = 45.60 pCt., H = 5.28 pCt. Diese Werthe entsprechen annähernd den Formeln:

$C_5H_6O_4$ verlangt C = 46.06 pCt., H = 4.61 pCt.,

$C_5H_8O_4$ verlangt C = 45.45 pCt., H = 6.06 pCt.

Mir hat nun die Annahme, dass diese Säure Mesaconsäure und keine neue isomere Brenzweinsäure ist, die grösste Wahrscheinlichkeit, zudem die Theorie keine Rechenschaft von derselben geben könnte. Die mangelnde absolute Sicherheit bleibt noch beizubringen.

Sollte sich übrigens meine Vermuthung bestätigen, so wäre die Entstehung der Mesaconsäure aus einer Oxybrenzweinsäure¹⁾ durch Wasserverlust nicht undenkbar. Selbst für die Bildung der Uvitinsäure hätte dieser Fall neues Interesse, denn:



Vorläufig habe ich mich mit dem Studium der Brenztraubensäurebildung aus Glycerinsäure beschäftigen zu müssen geglaubt.

Bonn, 2. November 1876.

¹⁾ Diese Berichte IX, 839.