

Es scheint, dass diese Reaction interessante Aufschlüsse über Verbreitung, Entstehung und Schicksale des Kreatins und Kreatinins im Organismus wird gewähren können. Mit diesen Untersuchungen bin ich gegenwärtig beschäftigt und werde mir gestatten, der Gesellschaft seiner Zeit von deren Resultaten Mittheilung zu machen.

572. Max Conrad: Ueber Acetopropionsäure und ihre Identität mit Levulinsäure.

(Eingegangen am 5. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Untersuchung über die Richtigkeit meiner früher ausgesprochenen Ansicht¹⁾ über die Identität der aus Acetsuccinsäureester durch Verseifung gewonnenen Acetopropionsäure mit der zuerst von B. Tollens und A. v. Grote rein dargestellten Levulinsäure,²⁾ hat sich durch verschiedene andere Versuche, die mich eben beschäftigten, ziemlich verzögert. Die bisher erhaltenen Resultate meiner im chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführten Arbeiten über dieses Thema erlaube ich mir jetzt mitzutheilen.

Zunächst war mein Bestreben darauf gerichtet, die Darstellung der Acetopropionsäure noch zu vereinfachen. Da ich den Acetdichloressigester durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure leicht in Dichloraceton und Kohlensäure zerlegen konnte,³⁾ so wiederholte ich diese Art der Zersetzung auch beim Acetsuccinsäureester und zwar mit gutem Erfolge.

Acetsuccinsäureester wird beim Erhitzen mit dem doppelten Volumen verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler auf dem Wasserbade sofort zersetzt, und die Reaction ist vollendet, wenn keine Kohlensäure mehr entweicht. Wird die Flüssigkeit dann der fractionirten Destillation unterworfen, so steigt die Temperatur, wenn der Alkohol, das Wasser und die wässrige Salzsäure übergegangen sind, ziemlich rasch auf 200—210°, die Hauptmasse geht aber erst zwischen 235° bis 245° über. Der bei 200—210° siedende Theil besteht aus unverseiftem Acetopropionsäureester, die zwischen 235—245° übergegangene Portion aber aus Acetopropionsäure. — Nimmt man statt der wässrigen Salzsäure alkoholische, so überwiegt die Menge des Acetopropionsäureesters die der freien Säure.

1) Ann. d. Chem. 188, 223.

2) Ann. d. Chem. 175, 181.

3) Ann. d. Chem. 186, 235. Die Zersetzung des Acetdichloressigesters geht ebenfalls schon beim Erhitzen desselben auf dem Wasserbade von Statten und liefert wohl das reinste Präparat, das von Dichloraceton zu erhalten ist. Ueberhaupt wird die Darstellung einer grossen Reihe von Ketonen, wie ich mich bereits überzeugt habe, am einfachsten und billigsten durch Zersetzung der verschiedenen einfach und zweifach substituirtten Acetessigester mit verdünnten Säuren geschehen können.

In ähnlicher Weise gelingt auch die Zersetzung des Acetsuccinsäureesters durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die Acetopropionsäure und ihr Aethylester werden in diesem Falle am besten durch Ausschütteln mit Aether und nachherige Destillation rein gewonnen.

Zum Vergleiche der Acetopropionsäure mit Levulinsäure stelle ich mir letztere anfangs nach den Angaben, die B. Tollens und A. v. Grote machten, dar, später aber, nachdem die Zersetzung des Acetsuccinsäureesters mit Salzsäure so gut von Statten ging, versuchte ich auch in ähnlicher Weise die Zersetzung des Rohrzuckers mit Salzsäure. Ich löste 500 g Zucker in einem Liter Wasser, setzte ungefähr 250 g rohe, concentrirte Salzsäure zu und erwärmte dies Gemenge in einer Schale auf dem Wasserbade. Als bald schieden sich humusartige Stoffe aus, die sich viel leichter absetzen und abpressen lassen, als die bei der Zersetzung mit Schwefelsäure gebildeten Huminsubstanzen. Es wurde so lange unter steter Erneuerung des verdunsteten Wassers erwärmt, bis sich keine solche braunen, flockigen Absätze mehr zeigten, dann wurde die klare Lösung auf dem Wasserbade möglichst stark eingedampft, und das geringe Volumen der zurückbleibenden, syrpförmigen Masse so oft mit Aether ausgeschüttelt, bis nur noch wenig in denselben überging. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die Flüssigkeit destillirt, und gegen 70 g einer bei 230—250° siedenden Säure erhalten, die dasselbe Verhalten zeigte wie die Levulinsäure. Da die Gewinnung der Levulinsäure durch Erhitzen des Rohrzuckers mit Schwefelsäure umständlicher und weniger ergiebig ist, so ist diese Art der Darstellung zu empfehlen.

Was die Prüfung der Identität der Levulinsäure mit Acetopropionsäure betrifft, so kann ich bis jetzt Folgendes mittheilen.

Der anfangs von Tollens und Grote gefundene Schmelzpunkt der Levulinsäure wurde später von denselben corrigirt¹⁾ und bei der Schwierigkeit der Beobachtung hinlänglich übereinstimmend mit dem der Acetopropionsäure gefunden.

Der Siedepunkt der Levulinsäure, von der ich ungefähr 600 g dargestellt habe, liegt wie der der Acetopropionsäure bei 239° (uncorrigirt), ebenso zeigen die Aethylester beider Säuren denselben Siedepunkt.

Das specifische Gewicht wurde bei beiden Säuren bei einer Temperatur von 15° gegen Wasser von derselben Temperatur zu 1.135 gefunden.

Auf Brechungsexponent und Dispersionsvermögen wurden beide Säuren von Hrn. E. Kittler im physikalischen Institut

¹⁾ Diese Berichte X, 1442.

des Hrn. Prof. Kohlrausch mittelst des Abbé'schen Refractometers untersucht, wobei sich folgendes Resultat ergab:

	Brechungsexponent n _D für d. Linie D	Dispersionsvermögen δ _n	Temperatur
Acetopropionsäure	1.4449	0.0064	18°
Levulinsäure	1.4452	0.0064	17°,5.

Das Silbersalz der Acetopropionsäure erhielt ich in den meisten Fällen ebenso wie das levulinsäure Salz in langen Tafeln krystallisiert, deren Enden nur nach einer Seite hin sichtbar waren; gelegentlich erhielt ich aber auch die von Tollens und Grote beschriebenen Formen.

Die Löslichkeitsbestimmung des acetopropionsäuren und levulinsäuren Silbers ergab für das erste den Lösungscoefficienten 0.89 bei 22°, für das letztere 0.87 bei 20°.

Das Calciumsalz der Acetopropionsäure, dem ich früher keine besondere Aufmerksamkeit schenkte, erhielt ich bei wiederholten Versuchen aus wässriger Lösung stets in Form nadelförmiger Krystalle, und auch der Krystallwassergehalt, den ich früher nicht bestimmt hatte, ist übereinstimmend mit dem von Tollens und Grote gefundenen.

0.1882 g der lufttrockenen Krystalle gaben 0.0846 CaSO₄.

0.3138 g verloren bei 130° 0.0373 H₂O.

Berechnet für (C ₅ H ₇ O ₃) ₂ Ca + 2H ₂ O		Gefunden
Ca	13.07 pCt.	13.22 pCt.
H ₂ O	11.76 -	11.88 -

Wenn auch bis jetzt die verschiedenen anderen Salze und die Zeretzungsprodukte noch nicht studirt worden sind, so ist doch nach dem Vorhergehenden die Identität beider Säuren kaum mehr zu bezweifeln. Da die Levulinsäure bis jetzt nach den Versuchen von Tollens u. Grote u. Fr. Bente aus Rohrzucker, Jnulin, Caraghenzucker, Gummi arabicum, Filtrirpapier, Holz¹⁾ und auch aus Traubenzucker erhalten wurde, so geht durch die Identität der Levulinsäure mit Acetopropionsäure hervor, dass in allen diesen Körpern, wie dies schon Hr. Tollens betont hat, fünf Kohlenstoffatome mindestens normal miteinander verbunden sind. Die Bildung dieser Säure aus den verschiedenen Kohlenhydraten ist auf den Austausch von Hydroxyl gegen den Wasserstoff eines anderen Kohlenstoffatoms zurückzuführen.²⁾

Chemisches Institut der Forstlehranstalt Aschaffenburg.

¹⁾ Diese Berichte X, 1157 und VIII, 416.

²⁾ Bayer, diese Berichte III, 72.