

Lippmann und Lange<sup>1)</sup> eine Oxycuminsäure giebt, die identisch mit der Thymooxycuminsäure ist, die Barth<sup>2)</sup> durch die Oxydation des Thymols mit Kali erhielt. Die Frage aber, ob die Propylgruppe normal oder Isopropyl sei, kann dagegen noch nicht als endgültig entschieden angesehen werden, da es ebenso bindende Gründe für die Annahme von normalem Propyl in der Cymolreihe als von Isopropyl in Cuminol und Cuminsäure giebt. Ich gedenke in einer folgenden Mittheilung auf diese Frage zurückzukommen.

Upsala, Universitätslaboratorium.

#### 34. F. König: Darstellung der Bernsteinsäure aus Weinsäure durch Gährung.

(Eingegangen am 26. Januar.)

In einer früheren Mittheilung dieser Berichte (XIV, 211) zeigte ich, dass das Hauptprodukt der Ammoniumtartratgährung unter dem Einfluss von Fäulnisbakterien Bernsteinsäure ist; dass dieselbe aber je nach den Gährungsbedingungen in sehr wechselnder Menge auftritt und stets von bedeutenden Mengen Essigsäure, meist auch von Ameisensäure begleitet ist, dass dagegen höhere Fettsäuren sich nicht bilden. Ich behielt mir das Studium der bei dieser Gährung etwa auftretenden flüchtigen Produkte vor, sowie auch zu ermitteln, ob unter gewissen Bedingungen die Ausbeute reichlich genug sei, um diese Gährungsart zur Darstellung der Bernsteinsäure geeignet zu machen. Ueber beide Punkte kann ich nun Aufschluss geben.

Ausser Ammoniumcarbonat bildet sich kein flüchtiges Produkt, und die Ausbeute an Bernsteinsäure ist bei nicht zu starker Verdünnung der Flüssigkeit und regelmässiger, unter geringen Temperaturschwankungen verlaufender Gährung sehr beträchtlich, wesshalb es gerathen ist, mit grösseren Mengen zu arbeiten.

Die beste Ausbeute erhielt ich bei Einhaltung folgender Verhältnisse:

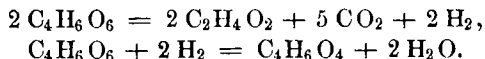
2 kg Weinsäure werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und auf 40 L verdünnt; man fügt noch die Lösungen von 20 g Kaliumphosphat, 10 g Magnesiumsulfat und wenige Gramme Chlorcalcium zu und versetzt die Flüssigkeit mit etwa 20 ccm einer gährenden Ammoniumtartratlösung, die man leicht durch Verdünnen einer Probe

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1660.

<sup>2)</sup> l. c. XI, 1571.

der obigen Flüssigkeit auf das 5fache Volum und Stehenlassen erhält; nach wenigen Tagen ist sie trübe geworden und wimmelt von Bacterien. Man überlässt die Masse bei möglichst beschränktem Luftzutritt und der Temperatur von 25 — 30° C. sich selbst, bis die schwache Gasentwicklung aufhört und in der Flüssigkeit sich keine Weinsäure mehr nachweisen lässt, was nach 6—8 Wochen der Fall ist. Alsdann wird die nicht filtrirbare Flüssigkeit eingedampft, bis das Ammoniumcarbonat verjagt ist, mit Eiweiss geklärt und unter Zusatz von Kalkmilch so lange gekocht, bis eine bleibende alkalische Reaction eingetreten und das reichlich sich entwickelnde Ammoniak verdampft ist. Nach dem Erkalten wird der bernsteinsäure Kalk abgepresst, mit Schwefelsäure zersetzt und die Bernsteinsäure auf bekannte Weise erhalten und gereinigt. Aus 2 kg Weinsäure resultiren auf diese Weise über 500 g reine Bernsteinsäure.

Will man eine empirische Gleichung für den Zersetzungsprocess der Weinsäure geben, so kann man etwa annehmen, dass 2 Moleküle Weinsäure durch Abgabe von 2 Molekülen Wasserstoff sich in 2 Moleküle Essigsäure und 4 Moleküle Kohlendioxyd spalten und der abgegebene Wasserstoff ein drittes Molekül Weinsäure zu Bernsteinsäure reducirt:



Theoretisch würden so aus 2 kg Weinsäure 524 g Bernsteinsäure resultiren, was mit der wirklich erhaltenen Menge gut übereinstimmt. Offenbar aber handelt es sich hier, wie bei allen Gährungserscheinungen um viel verwickeltere Prozesse; dies zeigt schon das Auftreten von Ameisensäure und jener stickstoffhaltigen organischen Materie, welche in der erwähnten Mittheilung »Dieser Berichte« beschrieben sind.

Die Ausbeute an Bernsteinsäure ist reichlich genug, um die Weinsäure als zweckmässiges Material zur Darstellung jener Verbindung erscheinen zu lassen, und bedenkt man zugleich, dass, sollte es sich darum handeln, Bernsteinsäure in grösserem Maassstabe darzustellen, man nicht nöthig hat, krystallisirte Weinsäure, sondern direkt die Lösung derselben anzuwenden, wie sie bei der Zersetzung des Calciumtartrates durch Schwefelsäure erhalten wird, so erscheint diese Darstellungsart als die vortheilhafteste, da die Materialien wohlfeil sind und jederzeit zu Gebote stehen.

Oenol. Versuchsstation Asti. Januar 1882.