

### 77. Leo Liebermann: Ueber die trockenen Destillationsprodukte der Weinsäure.

(Der kgl. ungar. Academie d. Wissenschaften vorgelegt am 17. October 1881.)  
(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim raschen Erhitzen der Weinsäure bemerkt man bekanntlich bei jenem Punkt, wo sie sich zu bräunen beginnt, einen starken Geruch nach verbranntem Zucker. Um die Ursache desselben zu erforschen, habe ich jene Stoffe, in die sich die Weinsäure beim Erhitzen umsetzt, einer Untersuchung unterzogen und gefunden, dass destillirtes Wasser daraus eine Substanz aufnimmt, welche alkalische Kupferlösung schon in der Kälte reducirt und mit ammoniakalischer Silberlösung einen starken Silberspiegel giebt. Weitere Versuche haben ergeben, dass diese Substanz flüchtig ist, da die Weinsäure über einen gewissen Grad, oder bei einem niedrigeren längere Zeit erhitzt, ihre Fähigkeit zu reduciren verloren hatte. — Es ergab sich hieraus und auch aus andern Erfahrungen wie solche später erwähnt werden sollen, dass es am zweckmässigsten sein dürfte, die reducirende Substanz durch trockene Destillation zu gewinnen, wie auch, dass man es hier wahrscheinlich mit einem aldehydartigen Körper zu thun habe, wie einen solchen, wenn auch nur in Spuren und ohne dessen Natur weiter zu studiren, auch schon Völekkel<sup>1)</sup> unter den trockenen Destillationsprodukten der Weinsäure angetroffen hat. — Ich habe es nicht für überflüssig gehalten auch die übrigen Destillations- resp. Spaltungsprodukte der Weinsäure einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, eines theils darum, um mich von deren Natur selbst zu überzeugen, andern theils, um einen Begriff über die Mengenverhältnisse dieser Spaltungsprodukte zu bekommen, da darüber meines Wissens nichts bekannt ist; endlich weil zu hoffen war, dass es vielleicht möglich sein wird, aus den gefundenen Säuren einen Schluss auf die Natur des reducirenden Körpers zu ziehen, von dem vorauszusehen war, dass seine Erkennung, wenn überhaupt möglich, nicht geringe Schwierigkeiten bieten wird.

250 g gepulverte Weinsäure wurden also, mit  $\frac{1}{3}$  Glaspulver gut gemischt, in einer Retorte mit Kühler erhitzt. Zuerst entweicht Wasser; später erscheint ein Gasgemisch, welches aus Wasserdampf, Kohlenoxyd und Kohlensäure besteht; diesem folgen die bekannten weissen, stechend und nach gebranntem Zucker riechenden Dämpfe (bei 130—150°) und dann destillirt ein reines, bernsteingelbes Oel, dessen Reduktionsfähigkeit am stärksten ist, das aber gesondert aufgefangen sich doch als zum grössten Theile aus Säure bestehend

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 89, 57.

manifestirt; gegen Schluss der Operation, gegen 270—280°, erscheinen theerartige braune Oele. —

Das stark reducirende Destillat (circa 100 ccm) wird behufs Trennung der obenauf schwimmenden braunen Oele filtrirt. Die Menge dieser theerartigen Substanz beträgt 3 g. Das bräunlichgelbe und stark saure Filtrat scheidet nach kurzem Abdampfen und Stehenlassen Krystalle aus, deren Menge 2.1 g beträgt. Diese Krystalle sind nach einmaligem Umkrystallisiren schon genügend rein; ihre Zusammensetzung erweist dieselbe als Pyroweinsäure:

Nach einmaligem Umkrystallisiren      Nach zweimaligem Umkrystallisiren

C	45.27	C	45.21 pCt.
H	7.00	H	6.19 »

Pyroweinsäure

C	45.45 pCt.
H	6.06 »

Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Bleicarbonat neutralisirt, was darum zweckmässiger ist als mit anderen Körpern zu neutralisiren, weil ersteres die Flüssigkeit zugleich so stark reinigt, dass die von der Bleiverbindung abfiltrirte Flüssigkeit schon hellgelb ist.

Dieses Filtrat wird jetzt mit Aether geschüttelt, so lange derselbe noch etwas aufnimmt. — Beim Schütteln mit Aether scheidet sich in weissen Flocken (wahrscheinlich in Folge des Ozongehaltes des Aethers) ein Körper aus, welcher nach einer Bleibestimmung nichts anderes als etwas basisch gewordenes brenztraubensaures Blei ist. Er enthält 56.65 pCt. Blei, während brenztraubensaures Blei 53.25 pCt. enthalten soll. Seine Menge betrug 2.22 g. —

Untersuchung der mit Aether geschüttelten Bleisalzlösung.

Der Rückstand auf dem Filter wird gut ausgekocht, um noch zurückgebliebene lösliche Bleisalze zu gewinnen, und die Lösung mit dem früheren Filtrat vereinigt. — Schon nach kurzem Verdampfen scheidet sich ein körniger, nicht krystallinischer Körper aus, welcher beim Kochen mit Wasser orange gelb wird.

In dieser sehr schwer löslichen Bleiverbindung ergaben 3 Bleibestimmungen folgende Resultate:

Pb	I	54.00 pCt.
»	II	54.21 »
»	III	54.22 »

Der Körper ist daher brenztraubensaures Blei, dessen Bleigehalt sich auf 54.25 pCt. berechnet. Die Menge des gefundenen brenztraubensauren Bleies beträgt . . . . . 17.752 g  
früher 2.220 g

Es wurden daher im ganzen gefunden . . . . . 19.972 g  
brenztraubensaures Blei, was 9,24 g Brenztraubensäure entspricht. —

Die vom brenztraubensauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit wurde, da sie keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, mit Schwefelsäure zersetzt; das Filtrat vom schwefelsauren Blei wird der Destillation unterworfen. In's Destillat gehen die flüchtigen, in der Retorte bleiben die nichtflüchtigen Säuren.

#### Untersuchung des sauren Destillats.

Das saure Destillat wird mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Die vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirte Lösung scheidet beim Verdunsten schöne, säulenförmige Krystalle von Ameisensaurem Baryum aus.

	Berechnet	Gefunden
Ba	60.35	60.31 pCt.

Die Menge des ameisensauren Baryums beträgt circa 1.0 g entsprechend 0.4 g Ameisensäure.

Im sauren Destillat finden sich, trotzdem dessen Geruch an höhere Fettsäuren erinnert, doch keine quantitativ bestimmbaren Spuren mehr. Auch Spuren von Essigsäure lassen sich nur nachweisen, wenn das Destillat mit Quecksilberoxyd gekocht wird. Im Filtrate findet man dann etwas Essigsäure.

#### Untersuchung der in der Retorte gebliebenen nicht flüchtigen Säuren.

Die Flüssigkeit wird mit Barytwasser neutralisirt. Das Filtrat vom Baryumsulfat wird eingedampft und der Rückstand mit der 4fachen Menge 96 procentigen Alkohols gemischt. Die alkoholische Lösung wird nach dem Filtriren abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Zinksulfat zersetzt. Die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Lösung enthält milchsaures Zink, kenntlich an seiner Krystallform. — Es ist nach dem Ergebniss einer Krystallwasserbestimmung, die leider nur mit wenig Substanz ausgeführt werden konnte, isopropylsaurer Zink.

0.212 g Substanz verloren 0.0405 g Wasser:

	Berechnet	Gefunden
	18.18	18.95 pCt.

Aus einer anderen Probe habe ich das Kalksalz der Milchsäure dargestellt, indem ich die in der Retorte befindliche Flüssigkeit mit Kalkwasser neutralisirte, nach dem Einleiten von Kohlensäure filtrirte, das Filtrat abdampfte und den Rückstand in (85 procentigem) Alkohol löste. Die filtrirte alkoholische Lösung schied bei langsamem Verdunsten kleine (mikroskopische) Krystalle aus, welche nach Art des milchsauren Kalks ringsherum mit zahlreichen Krystallradialen besetzt waren. Ihre Menge war sehr gering.

## Untersuchung der ätherischen Lösung.

Der Aether wird verdampft. Es bleibt ein bräunlicher, öltartiger Körper zurück, dessen Menge 2 g beträgt. Nachdem dieser Rückstand keine Neigung zur Krystallisation zeigt, wird er in Alkohol gelöst, der denselben sehr leicht aufnimmt. Die alkoholische Lösung wird unter der Luftpumpe verdunstet. — Nach 3- bis 4 wöchentlichem Stehen bilden sich kleine, aber gut ausgebildete Krystalle, welche besonders an den Wänden der gläsernen Krystallisationsschale deutlich sichtbar sind und unter dem Mikroskope rhombische, dicke Tafeln bilden. Der grösste Theil des Rückstandes besteht jedoch aus einem eigenthümlichen, nicht unangenehm riechenden, harzartigen Körper, welcher gleichfalls verstreut einzelne Krystalle enthält. Die Krystalle, welche sämmtlich mit diesem harzigen Körper verunreinigt sind, können nur schwer und mit grossem Verlust gereinigt werden, da sie gemeinschaftliche Lösungsmittel haben; dies ist mir nur einigermaßen mit Aetheralkohol gelungen, der den harzartigen Körper etwas leichter löst als die Krystalle. Die Krystalle reduciren nicht Silberlösung; nur der harzartige Körper zeigte Reduktionsvermögen, aber ein schon viel schwächeres, als es dasjenige der ursprünglichen trockenen Destillationsprodukte war.

Nachdem, wie schon erwähnt, die Menge der Krystalle eine geringe war, und es nicht gelingen wollte, sie vollständig rein zu bekommen, was nicht nur die Analyse, sondern auch eine Schmelzpunktbestimmung unmöglich machte, will ich mittheilen, wie ich mir dennoch eine Meinung über das Wesen dieser Krystalle gebildet habe. Ich habe oben erwähnt, dass ich unter den trockenen Destillationsprodukten der Weinsäure auch Milchsäure in sehr kleinen Mengen gefunden habe. Diese konnte kaum anders in's Destillat gelangt sein, als in Form von Milchsäureanhydrid, welches dann langsam Wasser aufnehmend in Milchsäure überging. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass diese Krystalle vielleicht Milchsäureanhydrid wären. — Da ich, wie schon erwähnt, keinen anderen Weg hatte, habe ich mir aus Milchsäure deren Anhydrid dargestellt und dieses unter dem Mikroskope mit meinen fraglichen Krystallen verglichen. Ich habe sie so einander vollständig ähnlich gefunden.

Einen anderen Versuch habe ich in der Weise vorgenommen, dass ich gleich in die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung trockenes Ammoniak leitete. Die früher klare Lösung trübte sich hierbei unter Bildung von, selbst unter dem Mikroskope winzigen, schneckigen Kryställchen. Diese Kryställchen verschwanden jedoch später und unter Ausscheidung eines bräunlichen, öltartigen Körpers, wurde die Lösung wieder klar. — Dieses bräunliche Oel, von der ätherischen Lösung getrennt und mit Aether gewaschen, löst sich leicht

in Alkohol und Wasser. Die alkoholische Lösung unter der Luftpumpe, oder auch an der Luft verdunstet, hinterlässt am Uhrglase dendritisch verzweigte Krystalle. — Das Lactid (Milchsäureanhydrid), welches ich mir aus Milchsäure dargestellt hatte, wurde derselben Procedur unterzogen. Die ätherische Lösung desselben schied nach dem Einleiten von Ammoniak gleichfalls ein gelbliches Oel aus, dessen alkoholische Lösung ähnliche dendritische Krystalle hinterliess, wie der ätherische Auszug aus dem Destillationsprodukte der Weinsäure.

Der von den früher erwähnten Krystallen möglichst getrennte harzartige Körper enthält, wie schon erwähnt, den reducirenden Körper. Im Verlaufe der langwierigen Manipulation nimmt dessen Reducionsfähigkeit gewöhnlich sehr stark ab, doch reducirt er noch immer das salpetersaure Silber in Gegenwart von wenig Ammoniak. Destillirt man die wässrige Lösung dieses Körpers mit wenig salpetersaurem Silber, so bekommt man ein saueres Destillat, in welchem man Ameisensäure nachweisen kann. —

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, diesen Körper gleich aus der wässrigen Lösung des ursprünglichen, von den theerigen Produkten getrennten Destillates darzustellen, nachdem vorausgehende Versuche gelehrt hatten, dass der Aether aus dieser Lösung keinen Aldehyd aufnimmt, welcher mit saurem schwefligsaurem Natron, oder trockenem Ammoniak die bekannten, charakteristischen Verbindungen geben würde. Die oben erwähnte Reaktion (Destillation mit Silbernitrat, bei welcher Ameisensäure auftritt), wie auch, dass unter den trockenen Destillationsprodukten der Weinsäure die Ameisensäure in relativ grosser Menge auftritt, schien die Annahme zu rechtfertigen, dass der fragliche Aldehyd, vielleicht der Hofmann'sche Methylaldehyd<sup>1)</sup> sein könnte.

Nach Hofmann's Vorgang habe ich also zur Darstellung des Sulfaldehyds ins Destillat Schwefelwasserstoff geleitet. Die Flüssigkeit trübte sich, und es schied sich in der That ein schwach nach Knoblauch riechender Körper aus. Nach längerem Stehen wurde die Flüssigkeit nach Hofmann's Vorschrift mit halb soviel concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wurde dabei vollständig klar, doch schieden sich beim Erkalten keine Krystalle aus, vielleicht aus dem Grund, weil die gebildete geringe Menge Sulfaldehyds in Lösung blieb. Da der Methylsulfaldehyd sich am leichtesten in Aether löst, wurde die Flüssigkeit nach dem Neutralisiren der überschüssigen Salzsäure mit Aether geschüttelt, in der Hoffnung, denselben vielleicht auf diese Weise gewinnen zu können. Nach dem Verdunsten des Aethers

<sup>1)</sup> Zur Kenntniss des Methylaldehyds, Ann. Chem. Pharm. 145, 357. Diese Berichte II, 152.

blieben in der Glasschale dreierlei Krystalle zurück, und zwar Schwefelkrystalle, ferner die nach meiner Meinung als Milchsäureanhydrid zu betrachtenden Krystalle und endlich feine in Wasser schwer lösliche Nadeln, wie Hofmann die Methylsulfoldehydkrystalle beschreibt. Die geringe Menge der Krystalle, sowie deren schwierige Reindarstellung hat jedoch bisher eine genauere Untersuchung nicht zugelassen.

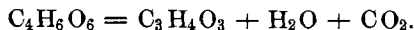
Verschiedene Versuche zu dem Zweck, den Aldehyd in grösserer Menge zu bekommen, haben negativen Erfolg gehabt. Ich habe es versucht, denselben sofort aus dem, beim raschen Erhitzen der Weinsäure entstehenden Syrup zu extrahiren, aber der reducirende Körper verschwand bei solchen Versuchen unter meinen Händen. Ich habe die trockene Destillation im Wasserstoffstrome, sowie in verdünnter Luft versucht, ohne jedoch ein bemerkbar günstigeres Resultat zu erzielen. Ich habe es auch versucht, jene Dämpfe zurückzuhalten, welche bei der trockenen Destillation entstehen, indem ich sie über befeuchtete Glaswolle, welche sich in langen Röhren befand, streichen liess, ohne jedoch die Ausbeute vermehren zu können. Es sind demnach drei Möglichkeiten: entweder der Aldehyd bildet sich wirklich nur in minimalen Mengen, oder er wird sehr bald oxydirt (zu Ameisensäure, wenn es wirklich deren Aldehyd ist), oder endlich polymerisirt sich sehr rasch (zu Methylmetaldehyd). Vielleicht besteht der öfters erwähnte, harzartige, gelbe Körper zum Theil aus einer solchen Verbindung?

Die wichtigsten Körper unter den trockenen Destillationsprodukten der Weinsäure und ihr Mengenverhältniss ist, Wasser nicht einbezogen, folgendes:

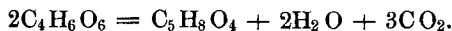
250 g Weinsäure liefern:

Brenztraubensäure . . . . .	9.24 g
Brenzweinsäure . . . . .	2.11 »
Ameisensäure . . . . .	0.4 »
Theerartige Körper . . . . .	3.0 »
Harzartige Stoffe, Aldehyd, flüchtige Säure	2.0 »

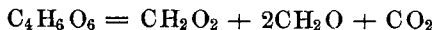
Ein grösserer Theil der Weinsäure zerfällt also nach dem Schema:



Ein kleinerer Theil:



Ein dritter noch kleinerer etwa so:



und aus der starken Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd folgend:



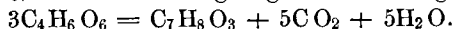
Was die übrigen in minimaler Menge auftretenden Körper, wie Essigsäure, Milchsäure etc. betrifft, so dürfte es noch gewagter sein, für deren Bildung ein Schema zu construiren.

Zum Schlusse sei mir noch gestattet, zur besseren Orientirung das Wichtigste aus der Literatur dieses Gegenstandes hier anzuführen:

Pelouze<sup>1)</sup> schreibt, dass er bei der Destillation der Weinsäure eine so concentrirte Essigsäure erhielt, dass sie beinahe krystallisirte. Darauf bemerkt Berzelius<sup>2)</sup>, dass jene Säure, die Pelouze für Essigsäure hielt, nichts anderes sein wird, als mit Essigsäure verunreinigte Brenztraubensäure (Acid. pyruvicum). Ausserdem hat Pelouze noch Pyroweinsäure, Brandöl, Wasser, Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure gefunden.

Berzelius<sup>3)</sup> fand bei seinen Versuchen Kohlensäure, Pyroweinsäure, die er mit Bleicarbonat abschied, Pyrotraubensäure und Essigsäure. Im Retortenrückstand waren drei Körper von saurem Charakter, und ein gelber, harzartiger zu erkennen.

Wislicenus und Stadnitzki<sup>4)</sup> fanden bei einer Weinsäure, welche in einer Fabrik unter besonderen Umständen dargestellt wurde, unter den trockenen Destillationsprodukten die Pyrotritar-(Uvin-)säure,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ , deren Entstehung folgende Gleichung zeigt:



Dieselbe Säure fand auch Völckel<sup>5)</sup> neben Brenztrauben-, Brenzweinsäure, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Aldehyd, Aceton und Ameisensäure. Aehnliche Resultate hatte Böttinger<sup>6)</sup>.

Budapest, Universitätslaboratorium des Professors v. Than.

1) Berzelius, Jahresbericht, 1836, 254. Ann. d. chym. et d. phys. 56, 297.

2) Berzelius, Jahresbericht; l. c.

3) l. c.

4) Annal. d. chem. u. Pharm. 69, 306.

5) l. c.

6) Diese Berichte IX, 670.