

wird man nicht fehlgehen, wenn man sämtliche in absteigender Linie aus ihr gewonnenen Nitrile und Amide als Abkömmlinge normaler Säuren auffasst, aus welchen sich diese normalen Säuren darstellen lassen. Andererseits würde ein Zweifel, ob die Nonoxylsäure wirklich eine normale Säure sei, durch die Beobachtung beseitigt, dass man bei dem Abbau derselben in der sechsten Reihe auf ein Amid stösst, welches mit dem aus einer mit Sicherheit als normal erkannten Sextoxylsäure (Capronsäure)¹⁾ gewonnenen identisch ist. Aber auch bei Entscheidung von Identitätsfragen wird die leichte Ueberführung eines Säureamids in das kohlenstoffärmere Nachbarglied des öfteren willkommene Anhaltspunkte bieten.

Schliesslich ist es mir ein Vergnügen, Hrn. Dr. Johannes Frentzel für die mir bei Ausführung dieser Versuche gewährte Hilfe meinen besten Dank zu sagen.

342. S. Przybytek: Ueber einige Salze der Mesoweinsäure.

(Eingegangen am 5. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei meiner Untersuchung der durch die Oxydation des Erythrits entstehenden Säure von der Zusammensetzung $C_4H_6O_6$ ¹⁾ erlangte ich die Ueberzeugung, dass ich es mit der Mesoweinsäure zu thun habe. Ich begründete meine Ansicht durch beständiges Vergleichen der von mir erhaltenen Säure und deren Salze mit den entsprechenden Salzen und der Mesoweinsäure selbst, die ich zu diesem Zwecke mir aus der Rechtsweinsäure, nach Jungfleisch, darstellte. Ausserdem bewies ich, — was mir besonders wichtig zu sein schien, — dass meine Säure aus dem Erythrite die Fähigkeit besitzt, in die Traubensäure überzugehen und zwar unter denselben Bedingungen, unter welchen auch die Mesoweinsäure in die Traubensäure übergeführt wird. Doch die unvollständige Beschreibung der Salze der Mesoweinsäure war allem Anscheine nach die Veranlassung, dass Prof. Beilstein in seinem Handbuche²⁾ nach der Beschreibung der Mesoweinsäure noch bemerkt, dass die Säure aus dem Erythrite mit der Mesoweinsäure

1) Vergl. Lieben und Janecek, Lieb. Ann. CLXXXVII, 150.

1) Diese Berichte XIV, 1202, und Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg XI (1880), 279.

2) Beilstein, Handb. d. org. Chem., 642.

nicht identisch sei, da dieselbe Salze bilde, die sich von den Salzen der Mesoweinsäure, deren Bildung auf andere Weise erfolgt (aus Maleinsäure, Dibrombernsteinsäure, Sorbin u. s. w.), unterscheiden. Diese Bemerkung veranlasste mich nun, da ich gerade das erforderliche Material unter Händen hatte, zur genaueren Erforschung der Säure $C_4H_6O_6$ aus dem Erythrite im Vergleich zu der Mesoweinsäure aus der Rechtsweinsäure. Die hierbei erhaltenen neuen Daten bestätigen vollkommen meine erste Schlussfolgerung über die Identität der Säure aus dem Erythrite mit der Mesoweinsäure. Ein Theil dieser Daten, nämlich der über den Gehalt von Krystallisationswasser in der Säure selbst und deren Kalk-, Blei- und Silbersalzen und über die Schmelztemperatur der wasserfreien Säure, stimmt mit den in der Litteratur schon vorhandenen Daten vollkommen überein (Dessaigues, Compt. rend. 55, 769, und Kekule und Anschütz, diese Berichte XIV, 713). In einem anderen Theile dagegen, das Kalk- und das saure Kaliumsalz der Mesoweinsäure betreffend, besitzen wir nur eine ungenaue Beschreibung dieser Salze.

Die Säure krystallisirt in langen prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung $C_4H_6O_6 + H_2O$, welchen zuweilen noch viereckige Krystallblättchen beigemischt sind. Beim Aufbewahren im Exsiccator verwittert die Säure allmählich, indem sie aufschwillt und in eine feste undurchsichtige und brüchige Masse übergeht. 0.4813 g der Säurekrystalle verloren beim Trocknen 0.0582 g, was 12.27 pCt. ausmacht.

Nach der Formel $C_4H_6O_6 + H_2O$ werden 10.71 pCt. berechnet. Der Schmelzpunkt der Säure nach dem Verlust des Krystallisationswassers wurde bei 139° beobachtet. Die Mesoweinsäure schmilzt nach Dessaigues bei 140° .

Das Kalksalz von der Zusammensetzung $C_4H_4CaO_6 + 3H_2O$ wird in Form von sehr charakteristischen, lanzenförmigen Krystallen erhalten. Besonders grosse und durchsichtige Krystalle können durch langsames Neutralisiren einer Lösung des Salzes in Salzsäure mittelst Ammoniak erhalten werden. 0.8193 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100 bis 105° 0.1300 g an Gewicht, was 15.86 pCt. ausmacht. Nach dem Entweichen von 2 Molekülen Wasser aus dem Kalksalz müsste der Gewichtsverlust 14.90 pCt. betragen. Bei 135 bis 140° betrug der Gewichtsverlust 0.1435 g = 17.70 pCt., bei 170° 0.1838 g = 22.43 pCt. Nach dem Ausscheiden aller 3 Moleküle würde der Verlust sich auf 22.31 pCt. berechnen.

0.3145 g des auf diese Weise getrockneten Salzes gaben 0.0946 g $CaO = 0.0675$ g Ca oder 21.34 pCt. Ca. Das Salz $C_4H_6O_6$ enthält 21.28 pCt. Ca.

Nach Anschütz und Kekulé (l. c.) verliert das 3 Moleküle Krystallisationswasser enthaltende Kalksalz der Mesoweinsäure bei 100° ungefähr 2 Mol. Wasser und bei 170° erhält man das wasser-

freie Salz. Nach den Beobachtungen dieser Forscher ist das Kalksalz in Essigsäure unlöslich, nach den meinigen dagegen löst es sich. Aus 100 g einer Lösung desselben in Essigsäure (ac. acet. glac. 99 $\frac{1}{2}$ pCt.) bei 18 $^{\circ}$ erhielt ich nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade 0.028 g des Salzes und aus 100 g einer bei 100 $^{\circ}$ bereiteten Lösung 0.085 g.

Nach Angaben von Anschütz und Kekulé ist die Löslichkeit des Calciumsalzes in siedendem Wasser = 0.125 g in 100 g der Lösung. In siedendem Wasser löst sich also von dem Salze eine grössere Menge als in Essigsäure, doch auch in letzterer ist die Löslichkeit recht bedeutend. Das frisch gefällte, noch nicht in den krystallinischen Zustand übergegangene Calciumsalz, das in Form eines flockigen Niederschlages erhalten wird, lässt sich sehr leicht in Essigsäure lösen. Dank eben dieser Löslichkeit des Salzes der Mesoweinsäure in Essigsäure und der Unlöslichkeit des Calciumsalzes der Oxalsäure konnte ich die Trennung dieser beiden Säuren, die gleichzeitig bei der Oxydation des Erythrits entstehen, zu Stande bringen.

Das einen weissen Niederschlag bildende Silbersalz enthält nur 1 Molekül Krystallisationswasser. 0.9123 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100 $^{\circ}$ 0.0415 g an Gewicht, was 4.54 pCt. ausmacht. Die Formel $C_4H_4Ag_2O_6 + H_2O$ erfordert 4.71 pCt. Beim Trocknen nahm das Silbersalz eine gelbliche Farbe an. Aus 0.2222 g des bei 100 $^{\circ}$ getrockneten Salzes wurden 0.1335 g metallischen Silbers erhalten, was 60.05 pCt. entspricht. Nach der Formel $C_4H_4Ag_2O_6$ erhält man 59.34 pCt. Silber.

Das Bleisalz bildet einen weissen, amorphen Niederschlag. 1.9896 g desselben verloren bei 100 $^{\circ}$ 0.1010 g an Gewicht oder 5.08 pCt. Die Berechnung nach der Formel $C_4H_4PbO_6 + H_2O$ ergibt 4.82 pCt. Die Analyse dieses bei 100 $^{\circ}$ getrockneten Salzes, wobei es keine Veränderung erleidet, habe ich schon früher (loc. cit.) mitgeteilt. Dieselbe entspricht der Zusammensetzung des wasserfreien Salzes.

Dem sauren Kaliumsalze der Mesoweinsäure kommt die Zusammensetzung $C_4H_3KO_6$ zu. Nach der Beschreibung von Tanatar (diese Berichte XIII, 1383) ist dasselbe amorph, nach meinen Beobachtungen jedoch, die sich sowohl auf die Säure aus dem Erythrite, als auch auf die Mesoweinsäure (aus der Rechtsweinsäure) beziehen, kann das Salz in guten Krystallen erhalten werden, wenn die Lösung desselben in Wasser nur ganz allmählich eingedampft und durch Hinzufügen von Alkohol gefällt wird. Wenn der Alkohol hierbei nur ganz allmählich zugegossen wird, so erhält man ziemlich grosse, durchsichtige, nadel- oder lanzenförmige Krystalle.

Die Gelegenheit benutzend, will ich noch folgende, die Mesoweinsäure betreffenden Beobachtungen mittheilen.

Die Mesoweinsäure geht bekanntlich beim Erwärmen in die Traubensäure über (Pasteur, Compt. Rend. 37, 162 und Jung-

fleisch, Compt. Rend. 75, 439 und 1769), welche wiederum auf verschiedene Weise sich in die Rechts- und Linksweinsäuren zerlegen lässt. Eine unmittelbare Zersetzung der Mesoweinsäure selbst in optisch aktive, isomere Säuren ist jedoch bis jetzt noch nicht ausgeführt worden. Die Versuche Pasteur's (loc. cit.), die Spaltung der Mesoweinsäure durch Culturen niederer Organismen in den Lösungen derselben hervorzurufen, blieben ohne Erfolg. Dasselbe Ziel suchte ich durch Zerlegung des Natriumammondoppelsalzes der Mesoweinsäure zu erreichen. Nach den Versuchen von Gernez (Compt. Rend. 63, 843) lässt sich bekanntlich aus einer übersättigten Lösung des Natriumammonsalzes der Traubensäure zuerst entweder nur die Ausscheidung des Salzes der Rechtsweinsäure oder nur die der Linksweinsäure hervorrufen, je nachdem ein Salzkryrställchen der einen oder der anderen Säure zugesetzt wird. Analoge von mir mit der Mesoweinsäure angestellte Versuche ergaben jedoch, dass sich diese Säure auf eine solche Weise nicht in die rechts und links drehenden Säuren zersetzen lasse. Eine übersättigte Lösung des mesoweinsauren Salzes $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ist leicht darzustellen. Wirft man nun in dieselbe 1—2 Krystallstückchen des Natriumammonsalzes der Rechtsweinsäure, so beginnt auch bald eine Ausscheidung von Krystallen und man erhält nach dem Trennen derselben von der Lösung etwas weniger als die Hälfte des angewandten Salzes (1.5 g). Beim Prüfen im Polaristrobometer erwiesen sich aber sowohl die abgegossene Lösung, als auch die wieder hergestellte Lösung der ausgeschiedenen Krystalle als optisch inaktiv. Auf dieselbe Weise wurden auch aus dem Bleisalz der Mesoweinsäure nur inaktive Lösungen erhalten.

St. Petersburg. Chemisches Laboratorium der Universität.

343. Theodor Poleck: Ueber Asaron und das ätherische Oel von *Asarum europaeum* L.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 3. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Veröffentlichung der ersten Ergebnisse der chemischen Untersuchung des Asarons von Benvenuto Rizza und A. Butlerow¹⁾ veranlassen mich zu der Mittheilung, dass das Asaron als Gegenstand einer chemischen Arbeit Hrn. Staats in meinem Laboratorium bereits seit länger als einem Jahre beschäftigt. Die unerwarteten Schwierigkeiten der Reinigung und der Reactionsfähigkeit des Asarons haben den Abschluss der Arbeit verzögert.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1159.