

482. H. J. van't Hoff jr.: Beiträge zur Kenntniss der Aepfelsäuren.

(Eingegangen am 7. August.)

Die Arbeit des Hrn. Anschütz¹⁾ über inactive Aepfelsäuren von verschiedener Darstellung veranlasst mich die Resultate mitzutheilen, welche ich bei einer ähnlichen Untersuchung erhielt.²⁾

Aus Hrn. Anschütz's Arbeit geht die Identität hervor der inactiven Aepfelsäure von Pasteur aus inactiver Asparaginsäure³⁾ mit derjenigen, welche Kekulé aus Monobrombernsteinsäure⁴⁾, und derjenigen, welche Jungfleisch aus Fumarsäure und Wasser⁵⁾ darstellten. Das Resultat meiner Untersuchung ist, dass die zuerst erwähnte Säure ebenso identisch ist mit der inactiven Aepfelsäure, welche durch Zusammenbringen gleicher Mengen rechts- und linksdrehender Säure erhalten wird (mit der spaltbaren Säure Bremer's⁶⁾ also), und mit der inactiven Aepfelsäure von Loydl aus Fumarsäure und Natron.⁷⁾

Die zur Untersuchung verwendete rechtsdrehende Aepfelsäure, welche ich der Güte des Hrn. Bremer verdanke, wurde als saures Ammoniumsalz mit dem nämlichen Salze der gewöhnlichen Aepfelsäure zu gleichen Theilen gemischt und aus Wasser umkrystallisirt. Dabei traten wirklich die zwei Formen auf, die Pasteur beim sauren Ammoniumsalze seiner inactiven Säure beobachtete, und zwar:

1) Die wasserfreien Krystalle, entsprechend der Formel $C_4O_5H_5(NH_4)$. Bei der Analyse forderten 0.188 g dieser Krystalle 4.2 ccm 0.3 Normalbarytlösung zur Sättigung, während 4.15 ccm verlangt werden.

2) Die wasserhaltigen Krystalle, entsprechend der Formel $C_4O_5H_5(NH_4) + H_2O$. Bei der Analyse forderten 0.265 g dieser Krystalle 5.2 ccm 0.3 Normalbarytlösung zur Sättigung, während 5.23 ccm verlangt werden.

Wie die hierunter folgende Zusammenstellung der krystallographischen Beobachtungen ergeben wird, sind auch in dieser Hinsicht die erhaltenen Salze identisch mit denjenigen von Pasteur.

Die zur Untersuchung verwendete Loydl'sche Säure, genau nach Loydl's Vorschrift dargestellt, gab als saures Ammoniumsalz bis jetzt nur die wasserhaltigen Krystalle, entsprechend der Formel

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1949.

²⁾ Maandblad voor Natuurwetenschappen 1885, 1.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 80, 146; 82. 324.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 124.

⁵⁾ Bull. soc. chim. 30, 147.

⁶⁾ Diese Berichte XIII, 351.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 80.

$C_4O_5H_5(NH_4) + H_2O$. Bei der Analyse forderten 0.284 g 5.7 ccm 0.3 Normalbarytlösung zur Sättigung, während 5.6 ccm verlangt werden.

Auch diese Krystalle zeigten sich in krystallographischer Hinsicht identisch mit denjenigen von Pasteur, wie nachfolgende Zusammenstellung beweist.

Messung des wasserhaltigen Ammoniumbimalats,
 $C_4O_5H_5(NH_4) + H_2O$.

Das Krystallsystem des wasserhaltigen Salzes aus der Bremer'schen und Loyd'schen Säure ist monosymmetrisch, wie auch Pasteur es bei seinem Salze fand. Vorherrschend tritt das Prisma (110) und das Klinodoma (011) auf, ersteres öfters gestreift und bisweilen begleitet von einem zweiten Prisma (1k0).

Folgende Winkel wurden gemessen, und das Resultat ist mit dem von Pasteur erhaltenen zusammengestellt:

| | van't Hoff | | Pasteur |
|--------------------------|-------------|-----------|---------|
| | Salz | | |
| | nach Bremer | nach Loyd | |
| 110 : $\bar{1}\bar{1}0$ | 54° 47' | 55° 45' | 55° 21' |
| 110 : 1k0 | — | 31 48 | 30 27 |
| 011 : 0 $\bar{1}\bar{1}$ | 53 | 52 36 | 52 40 |
| 011 : 110 | 60 7 | 60 18 | 60 38 |

Messung des wasserfreien Ammoniumbimalats, $C_4O_5H_5(NH_4)$.

Das Krystallsystem des wasserfreien Salzes aus der Bremer'schen Säure ist rhombisch, wie auch Pasteur es bei seinem Salze fand. Die Ausbildung ist derjenigen des activen Bimalats ganz ähnlich, also tafelförmig nach dem Pinakoid (100) entwickelt und begrenzt durch Prisma (110) und Doma (101).

Folgende Winkel wurden gemessen, und das Resultat mit dem von Pasteur für das active Salz erhaltenen zusammengestellt, da nach ihm das active und das inactive Salz fast gleiche Winkel zeigen:

| | Salz nach Bremer | Salz nach Pasteur |
|-------------------------|------------------|-------------------|
| 110 : $\bar{1}\bar{1}0$ | 71° 13' | 71° 36' |
| 100 : 110 | 56 | 54 12 |
| 101 : $\bar{1}01$ | 43 5 | 42 25 |

Nunmehr ist also die Identität folgender Aepfelsäuren als erwiesen zu betrachten:

- 1) Aepfelsäure, aus gleichen Theilen links- und rechtsdrehender Säure zusammengestellt,
- 2) Bremer's spaltbare Säure aus Traubensäure.

- 3) Pasteur's Säure aus inactiver Asparaginsäure,
- 4) Kekulé's synthetische Säure aus Monobrombernsteinsäure,
- 5) Jungfleisch's Säure aus Fumarsäure und Wasser,
- 6) Loydl's Säure aus Fumarsäure und Natron.

Bekanntlich ist, vollkommen hiermit in Einklang, jüngst von Hrn. Bremer die Loydl'sche Säure in rechts- und linksdrehende Aepfelsäure gespalten¹⁾.

Während Hr. Anschütz nach seiner Mittheilung das Studium der Aepfelsäure aus inactiver Weinsäure in Angriff genommen hat, möchte ich mir vorbehalten, nach Loydl's Verfahren Aepfelsäure aus Maleinsäure darzustellen und dieselbe in den Kreis meiner Untersuchungen aufzunehmen.

Rotterdam, 5. August 1885.

433. H. Limpricht: Ueber Sulfonsäuren und Disulfonsäuren.

(Eingegangen am 8. August.)

Die Sulfonsäuren und Disulfonsäuren der aromatischen Gruppe sind bisher gewöhnlich mittelst englischer oder rauchender Schwefelsäure dargestellt, und in vielen Fällen lässt diese Methode wenig zu wünschen übrig. Man kann, wie Nevile und Winther²⁾ gezeigt haben, bei Anwendung bestimmter Mengen der Schwefelsäure und Einhaltung der richtigen Temperatur eine der Rechnung nahe kommende Ausbeute erhalten.

Auch das Schwefelsäurechlorhydrin, SO_3HCl , ist schon häufig zur Darstellung dieser Sulfonsäuren benutzt, so von Knapp³⁾, Armstrong⁴⁾, Otto und Beckurtz⁵⁾, Otto und Knoll⁶⁾, Otto⁷⁾ und Anderen. Das dabei zuweilen beobachtete Auftreten von Chlorüren hat nach Hermann und Köchlin⁸⁾ seinen Grund in der Einwirkung des Schwefelsäurechlorhydrins auf die zuerst gebildete Sulfonsäure.

¹⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas IV, 180.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1940.

³⁾ Zeitschrift für Chemie, 1869, 41.

⁴⁾ Diese Berichte IV, 356; XV, 203.

⁵⁾ Diese Berichte XI, 2061.

⁶⁾ Diese Berichte XI, 2075.

⁷⁾ Diese Berichte XII, 214.

⁸⁾ Diese Berichte XV, 1116.