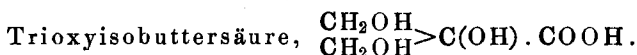


**22. Emil Fischer und Julius Tafel:
Oxydation des Glycerins. II.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 16. Januar.)

Das aus Bleiglycerat und Brom entstehende Product, welches wir in der letzten Mittheilung ¹⁾ als Glycerose bezeichnet haben, vereinigt sich mit Blausäure, und aus dem Additionsproducte entstehen durch Verseifung Oxysäuren, unter welchen wir die schon bekannte Erythroglucinsäure und die noch unbekanntere Trioxyisobuttersäure vermutheten. Die nähere Untersuchung hat ergeben, dass die letztere Säure bei weitem das Hauptproduct der Reaction ist; von der Erythroglucinsäure konnten wir dagegen nicht genügende Mengen isoliren, um ihre Identität sicher festzustellen. Die Trioxyisobuttersäure kann nach Allem, was wir über die Addition von Blausäure wissen, nur aus Dioxyaceton entstehen. Wir ziehen daraus den Schluss, dass auch die Glycerose, auf dem von uns benutzten Wege dargestellt, zum grössten Theile aus Dioxyaceton besteht.



250 g einer wässrigen Lösung von frisch bereiteter Glycerose, deren Reductionsvermögen 50 g Traubenzucker entsprach, wurden mit 30 g wasserfreier Blausäure versetzt und im verschlossenen Gefässe erst 12 Stunden auf 50°, dann noch 12 weitere Stunden auf 60° erhitzt und die kaum gefärbte Mischung zur Entfernung der überschüssigen Blausäure im Vacuum auf etwa 150 ccm eingedampft. Diese Lösung wurde in einer Kältemischung abgekühlt und mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Sie färbt sich dabei nur schwach braun. Sie bleibt jetzt 12 Stunden bei 0° und dann noch 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei die Farbe etwas dunkler wird. Höhere Temperatur ist bei der Verseifung sorgfältig zu vermeiden. Das Gemisch wird nun wiederum im Vacuum aus dem Wasserbade möglichst vollständig verdampft, der Rückstand mit etwa 1 L Wasser gelöst, mit 450 g krystallisirtem Barythydrat, welches in wenig heissem Wasser gelöst ist, versetzt und gekocht. Dabei fallen die Oxysäuren zum allergrössten Theil als basische Barytsalze in Form eines gelblichen, flockigen Niederschlages aus. Das Gewicht desselben in lufttrockenem Zustande betrug 180 g. Die Mutterlauge, vom überschüssigen Baryt durch Kohlensäure befreit, hinterliess beim Verdampfen nur 24 g eines zum Gummi eintrocknenden Syrups, aus welchem wir kein reines Product mehr isoliren konnten. Bei weitem der grösste Theil der ent-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2634.

standenen Säuren ist also offenbar in dem unlöslichen Barytsalze enthalten. Dasselbe wurde mit überschüssiger, warmer Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat von der Schwefelsäure durch genaues Ausfällen mit Barytwasser befreit und dann mit reinem kohlenurem Kalk in der Hitze neutralisirt. Die abermals filtrirte und stark eingedampfte Flüssigkeit erstarrte bei mehrtägigem Stehen zu einem dicken Brei von feinen weissen Nadelchen. Dieselben sind das Calciumsalz der Trioxyisobuttersäure. Sie werden filtrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Die concentrirte Mutterlauge liefert eine zweite, reichliche Krystallisation. Die Gesammtausbeute von krystallisirtem, lufttrockenem Salze betrug 100 g. Dasselbe wurde aus dem gleichen Gewichte heissen Wassers umkrystallisirt und hat dann, nach der später angeführten Analyse, die Zusammensetzung $(C_4H_7O_5)_2Ca + 4H_2O$.

Zur Bereitung der freien Säure wurde das Kalksalz mit der berechneten Menge Oxalsäure zersetzt. Die Mutterlauge hinterliess beim Verdampfen einen farblosen Syrup, welcher beim Verreiben mit Alkohol krystallinisch erstarrte. Das Product wurde in heissem Alkohol gelöst; aus der concentrirten Lösung scheidet sich die Trioxyisobuttersäure in feinen, farblosen Prismen ab, welche für die Analyse im Vacuum getrocknet wurden.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_7O_5$
C	35.19	35.29 pCt.
H	5.77	5.88 »

Die Säure schmilzt bei 116° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Aufblähen und schliesslicher Verkohlung. Sie ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol viel schwerer löslich. Von Aether wird sie nur wenig, von Benzol und Chloroform gar nicht gelöst. Sie reagirt und schmeckt stark sauer und löst kohlenure Salze schon in der Kälte leicht auf. Vor den meisten einbasischen Oxysäuren der Fettreihe ist die Trioxyisobuttersäure durch ihre schönen Eigenschaften ausgezeichnet.

Das Calciumsalz, welches oben schon erwähnt ist, bildet feine, verfilzte Nadeln. Es löst sich leicht in der gleichen Gewichtsmenge warmen Wassers und krystallisirt, wenn es rein ist, beim Erkalten sofort wieder aus. In absolutem Alkohol ist es unlöslich. Im lufttrockenen Zustande hat es die Zusammensetzung $(C_4H_7O_5)_2Ca + 4H_2O$ und verliert sein Krystallwasser nicht im Exsiccator, wohl aber vollständig bei 125° .

Das im Vacuum getrocknete Salz verlor bei 125° 18.42 pCt. seines Gewichts; für $(C_4H_7O_5)_2Ca + 4H_2O$ berechnet sich 18.85 pCt.

In dem bei 125° getrockneten Salze wurde der Calciumgehalt bestimmt:

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_7O_5)_2$
Ca	12.95	12.90 pCt.

Das neutrale Bleisalz entsteht durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit Bleicarbonat und scheidet sich aus dem stark eingedampften Filtrate langsam in feinen, farblosen Prismen ab. Das einmal krystallisirte Salz ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und braucht immer längere Zeit, ehe es aus dieser Lösung wieder auskrystallisirt. Im Vacuum getrocknet hat dasselbe die Zusammensetzung $(C_4H_7O_5)_2Pb + H_2O$. Es verliert sein Krystallwasser bei 130° sehr langsam, indem es zu einem farblosen Glase zusammensintert.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_4H_7O_5)_2Pb + H_2O$
Pb	42.13	41.75	41.75 pCt.

Das neutrale Barytsalz haben wir bisher nicht krystallisirt erhalten. Es bleibt beim Verdampfen der wässrigen Lösung als gummiähnliche Masse zurück.

Das basische Barytsalz fällt aus der heissen, wässrigen Lösung der Säure auf Zusatz von überschüssigem Barytwasser vollständig als voluminöser Niederschlag, welcher aus feinen Nadelchen besteht. Im Vacuum getrocknet hat dasselbe nach der Barytbestimmung die Zusammensetzung $C_4H_6O_5Ba$.

	Gefunden	Berechnet
Ba	50.10	50.52 pCt.

Neben dem Carboxyl theilweilig sich also offenbar ein Hydroxyl an der Salzbildung. Durch Kochen mit reinem Wasser wird das Salz theilweise zersetzt, wobei die Flüssigkeit alkalische Reaction annimmt.

Das neutrale Strontiumsalz gleicht der Kalkverbindung und krystallisirt aus der stark concentrirten Lösung in feinen, biegsamen, weissen Nadelchen.

Das Natriumsalz ist in Wasser überaus leicht löslich und krystallisirt ebenfalls aus der syrupdicken Lösung in Prismen.

In der wässrigen Lösung der neutralen Salze erzeugt neutrales Bleiacetat keinen Niederschlag. Dadurch unterscheidet sich die Trioxyisobuttersäure sehr scharf von der Erythroglucinsäure.

Reduction der Trioxyisobuttersäure.

Wird die Trioxyisobuttersäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor gekocht, so entsteht ein Gemenge jodhaltiger Säuren, von welchen eine krystallisirt erhalten wurde. Dieselbe ist nach ihrem Jodgehalte eine Dijodisobuttersäure. Durch weitere Reduction dieser jodhaltigen Producte mit Zink und Schwefelsäure wird dann Isobuttersäure gebildet.

Isobuttersäure aus Trioxyisobuttersäure. 14 Theile des krystallisirten trioxyisobuttersauren Calciums wurden mit 100 Theilen Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und 3 Theilen amorphen Phosphors 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit

ist dann nur wenig gefärbt und enthält nur noch geringe Mengen unveränderten Phosphors. Sie wird mit demselben Volumen Wasser verdünnt und mit Aether sorgfältig ausgezogen. Beim Verdunsten des letzteren bleibt ein dunkles Oel, das direct mit viel verdünnter Schwefelsäure übergossen und unter guter Kühlung mit kleinen Portionen Zinkstaub behandelt wurde. Dabei geht es ziemlich rasch in Lösung. Die Reduction wurde bei Zimmertemperatur noch einige Stunden fortgesetzt und schliesslich das Ganze mit Wasserdampf destillirt. Das stark sauer reagirende, nach Buttersäure riechende Destillat wurde mit kohlen-saurem Kalk neutralisirt und abgedampft. Es blieb ein völlig weisses Salz zurück. Die Ausbeute betrug auf 14 Theile trioxybuttersaures Calcium 3.2 Theile wasserfreies Salz, entsprechend 41 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Aus dem Calciumsalze wurde die freie Säure als farbloses Oel erhalten, welches auch bei starkem Abkühlen nicht erstarrt, sich mit wenig Wasser nicht mischt und in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet bei 154° siedete. (Bstd. 750 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf.)

Das schon erwähnte Calciumsalz wurde zweimal aus heissem Wasser krystallisirt und die erhaltenen feinen, weissen Nadelchen zwischen Papier getrocknet. Sie haben dann die Zusammensetzung $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$ und verlieren ihr Wasser schon im Exsiccator über Schwefelsäure.

Die Substanz verlor im Vacuum 29.57 pCt. ihres Gewichts; berechnet sind 29.60 pCt.

In der im Vacuum getrockneten Substanz wurde der Calciumgehalt bestimmt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_4H_7O_2)_2Ca$
Ca	18.85	18.59	18.69 pCt.

Das Silbersalz fällt in charakteristischen sechseckigen Blättchen aus, wenn man eine selbst ziemlich verdünnte Lösung des Calciumsalzes mit Silbernitratlösung versetzt.

Das Bleisalz krystallisirt in glänzenden farblosen Blättchen, welche unter kochendem Wasser schmelzen. Nach alledem ist die Säure unzweifelhaft Isobuttersäure.

Dijodisobuttersäure: Wird die ätherische Lösung der bei der Behandlung der Trioxyisobuttersäure mit Jodwasserstoff erhaltenen Jodsäuren mit Quecksilber bis zur Entfärbung geschüttelt und der Aether verdunstet, so bleibt ein fast farbloses Oel, das sich jedoch rasch roth färbt. Wird es mit Wasser überschiehtet, so krystallisiren beim Stehen weisse Nadelchen aus. Der grössere Theil des Productes bleibt aber auch bei wochenlangem Stehen ölig. Die Krystalle wurden durch Absaugen vom Oel befreit und aus heissem Wasser umkrystalli-

sirt. Die im Vacuum getrocknete Substanz zeigt einen der Formel $C_4H_6O_2J_2$ entsprechenden Jodgehalt.

	Gefunden	Berechnet
J	74.90	74.63 pCt.

Die Jodsäure gleicht äusserlich sehr der β -Jodpropionsäure, ist aber in heissem Wasser bedeutend schwerer löslich als diese. Sie krystallisirt daraus in langen, farblosen Nadeln, welche sich in reinem Zustande auch bei längerem Liegen an der Luft nicht färben. In Alkohol und Aether ist die Substanz sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 127° .

Die letzten Mutterlaugen des trioxybuttersauren Kalks gaben mit einer Lösung von Bleiacetat einen flockigen Niederschlag, welcher in heissem Wasser und auch in verdünnter Essigsäure unlöslich war. Dieses Verhalten zeigt im Gegensatze zur Trioxyisobuttersäure die Erythroglucinsäure. Leider sind die Eigenschaften der letzteren so wenig charakteristisch, dass unser geringes Material keine sichere Identificirung derselben mit dem synthetischen Producte gestattete. Jedenfalls ist die Menge dieser Säure aus Glycerose verschwindend klein gegen die Quantität der Trioxyisobuttersäure. Von dem krystallisirten Kalksalze $(C_4H_7O_3)_2Ca, 4H_2O$ der letzteren wurden, wie oben erwähnt, 100 g gewonnen. Dieselben entsprechen 47 g Dioxyaceton. Da man annehmen darf, dass der Glycerinaldehyd ebenso leicht wie sein Isomeres durch Blausäure-Addition und spätere Verseifung in die zugehörige Oxyssäure verwandelt werden kann, so glauben wir aus obigem Versuchsergebnisse folgern zu dürfen, dass die von uns angewandte Glycerose zum allergrössten Theile aus Dioxyaceton bestand.

Ob das Dioxyaceton mit Bierhefe gährt, konnten wir nicht mit Sicherheit entscheiden, da die völlige Reinigung desselben bisher noch ein ungelöstes Problem ist. Beachtenswerth ist jedenfalls folgende Beobachtung: Die frisch aus Bleiglycerat bereitete Glycerose entwickelt, mit Bierhefe versetzt, nach kurzer Zeit nicht unbeträchtliche Mengen von Kohlensäure. Bleibt sie dagegen längere Zeit, zwei Monate, mit Luft in Berührung, so nimmt die fast neutrale Lösung ziemlich stark saure Reaction an und, trotzdem das Reductionsvermögen und die Fähigkeit, mit Phenylhydrazin Glycerosazon zu liefern, nur wenig verändert sind, bleibt jetzt die Gährungsprobe völlig resultatlos.

Es wäre wohl möglich, dass hierbei der ursprünglich in der Glycerose enthaltene Glycerinaldehyd durch Oxydation verändert und damit die Wirkung der Bierhefe aufgehoben wird.

Schliesslich sagen wir Hrn. Dr. Ach für seine Hülfe bei diesen Versuchen besten Dank.