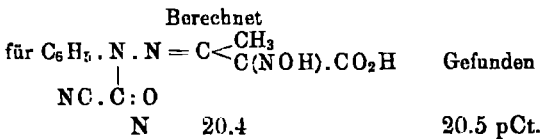


scheiden, welche aus 25-procentigem Alkohol und Eisessig nmkry-
stallisirt wurden.



Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser, leicht in Eisessig und Aether, fast unlöslich in Benzol, leicht in Ammoniak und Kalilauge mit schöner gelber Farbe. Sie schmelzen unter starker Gasentwicklung bei 209° C. zu einer dunkelbraunen Masse.

Upsala, Universitätslaboratorium, im December 1891.

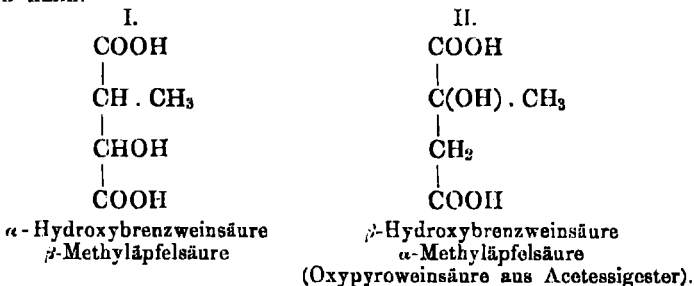
24. Wilhelm Wislicenus: Ueber die β -Methyläpfelsäure.

I. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzem berichtete ich über die Darstellung der inactiven Aepfelsäure aus dem Oxalessigester¹⁾. In derselben Weise lässt sich der früher von mir in Gemeinschaft mit Arnold²⁾ beschriebene Methyloxalessigester, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, zur β -Methyläpfelsäure (β -Methyloxybernsteinsäure oder α -Hydroxybrenzweinsäure) reduciren. Die Säure ist isomer mit der α -Methyläpfelsäure oder β -Hydroxybrenzweinsäure (Formel II), welche nach Demarçay³⁾ durch Anlagerung von Blausäure an Acetessigester und Verseifung des gebildeten Nitrils erhalten werden kann.



¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3416.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 329.

³⁾ Compt. rend. 82, 1337; Jahresbericht 1876, 551 vergl. auch Morris, chemical society 37, 6; Jahresbericht 1880, 813; Bredt, diese Berichte XV, 2318.

Die Säure I durch eine einwandfreie Synthese darzustellen und kennen zu lernen, erschien mir um so interessanter, als die Formel derselben in vielen Lehrbüchern¹⁾ bereits an die sogenannte Citramalsäure vergeben ist und die Citramalsäureliteratur zu den unübersichtlichsten und verwirrtesten Gebieten der chemischen Literatur gehört. Eine kritisch durchgearbeitete Darstellung der bis jetzt bekannten Thatsachen findet sich in dem von O. Hecht bearbeiteten Erlenmeyer'schen Lehrbuche²⁾. Dort ist meines Wissens zuerst darauf hingewiesen, dass die bisher geltende Citramalsäureformel höchst wahrscheinlich falsch und die gewöhnliche Citramalsäure α -Methyläpfelsäure und deshalb identisch mit der Demarçay'schen Säure aus Acetessigester ist. Die Verschiedenheiten in den Eigenschaften dieser Säuren scheinen denn auch bei genauerer Vergleichung zu verschwinden, wie neuere Untersuchungen von Michael und Tissot³⁾ zeigen.

Den Namen »Citramalsäure« führen mehrere Säuren verschiedenen Ursprungs, deren Identität durchaus nicht feststeht, aus theoretischen Gründen sogar unwahrscheinlich ist. Die von Morawski⁴⁾ genauer untersuchte gewöhnliche Citramalsäure entsteht nach Carius⁵⁾ durch Reduction der Chlorcitramalsäure und diese ist das Additionsproduct von unterchloriger Säure an Citrakonsäure. Da wir für die Art der Anlagerung von unterchloriger Säure an ungesättigte Säuren keine Gesetzmässigkeiten kennen⁶⁾, so kann man aus der Entstehung der Chlorcitramalsäure nicht auf ihre Constitution schliessen. Dagegen zeigen nach O. Hecht⁷⁾, Melikoff und Petrenko-Kritschenko⁸⁾ die Zersetzungen der Chlorcitramalsäure beim Er-

¹⁾ S. z. B.: Beilstein, Handbuch der organ. Chemie II. Aufl., Bd. I, S. 645 f.

²⁾ E. Erlenmeyer's Lehrbuch der organischen Chemie von Dr. O. Hecht Leipzig, C. F. Winter. II. Bd. S. 729, 733, 769 f.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 2544.

⁴⁾ Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. Wien 76, II, 670; Jahresbericht 1878, 721.

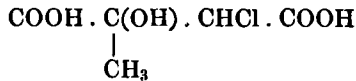
⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 204; siehe auch Gottlieb, Ann. Chem. Pharm. 160, 114.

⁶⁾ Melikoff und Petrenko-Kritschenko, Ann. Chem. Pharm. 257, 130.

⁷⁾ a. a. O., S. 768.

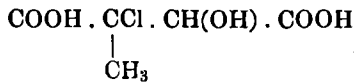
⁸⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 131. Die Verf. wenden sich gegen den »positiv-negativen Satz« von Michael, der früher (Journ. f. prakt. Chemie 40, 173) zur Stütze seiner Ansicht über die Anlagerung von unterchloriger Säure die damals geltende, aber unrichtige Formel der Citramalsäure citirt hat. Durch die erwähnte neuere Untersuchung entzieht Michael selbst (mit Tissot) dem positiv-negativen Satze diese Stütze.

hitzen für sich oder mit Wasser, dass diese Säure die Formel



besitzt. Damit ist auch die Constitution der aus ihr hervorgehenden »Citramalsäure von Carius« als der oben angeführten Formel II entsprechend bestimmt.

Eine zweite »Citramalsäure« entsteht nach Morawski¹⁾ aus der mit der Chlorcitramalsäure isomeren Hydrochloroxycitrakonsäure



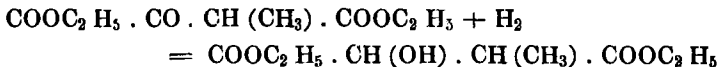
Ist diese Constitutionsformel richtig, so muss die daraus durch Reduction entstehende zweite Citramalsäure »von Morawski« die übrigens nicht genauer untersucht ist, β -Methyläpfelsäure und identisch mit der unten beschriebenen Säure aus Methyloxalessigester sein. Mittheilungen über diese Morawski'sche Citramalsäure stellen Michael und Tissot in Aussicht.

Nach den van t'Hoff'schen²⁾ räumlichen Anschauungen muss es übrigens 2 verschiedene optisch inactive β -Methyläpfelsäuren geben, welche sich nach Art der Traubensäure aus 6 verschiedenen optisch activen Säuren zusammensetzen.

Eine Trennung dieser räumlich Isomeren, welche vermuthlich alle nebeneinander entstehen, wird grosse experimentelle Schwierigkeiten bieten, da die Säure bis jetzt nicht krystallisirt. Ich habe auch noch keine Beobachtungen gemacht, die auf die Anwesenheit verschiedener Säuren schliessen lassen. Möglicherweise gelingt dies besser bei den leichter krystallisirenden β -Phenyläpfelsäuren³⁾.

Reduction des Methyloxalessigesters.

Bei der Reduction des Methyloxalessigesters durch Natriumamalgam entsteht zunächst nach der Gleichung



der Ester der β -Methyläpfelsäure $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$. Daneben aber bilden sich durch Verseifung während des Reducirens eine Estersäure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie [2] 11, 447.

²⁾ Die Lagerung der Atome im Raume, deutsch bearbeitet von Hermann. Braunschweig 1877, S. 37.

³⁾ Vergl. Alexander, Ann. Chem. Pharm. 258, 67.

deren Natriumsalz sich leicht isoliren lässt und die β -Methyläpfelsäure selbst, die man als Bleisalz abscheidet. Die Menge des Esters betrug in der Regel 40 bis 45 pCt. des angewendeten Methyloxal-essigesters, die Menge der Estersäure 20 bis 30 pCt., die Menge der Säure selbst war etwas geringer (bis zu 10 pCt.) Zusammengerechnet geben diese Mengen eine gute Ausbeute und lassen auf den glatten Verlauf der Reduction schliessen.

Je 50 g Methyloxalessigester werden in einer Stöpselflasche von nahezu 1 Liter Inhalt mit 500 gr Wasser übergossen und zu der Flüssigkeit allmählig 700 bis 720 gr $2\frac{1}{2}$ procentiges Natriumamalgam unter fortwährendem Umschütteln hinzugefügt. Die Operation wird so geleitet, dass etwa 2 Stunden auf die Reduction verwendet werden. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird die Reaction immer ungefähr neutral erhalten und durch zeitweises Abkühlen zu starke Erwärmung vermieden. Wenn man die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit neutralisirt, kann man durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether den Ester der β -Methyläpfelsäure gewinnen. Die wässrige Lösung enthält dann neben schwefelsaurem Natron die Natriumsalze der Estersäure und der β -Methyläpfelsäure selbst. Das Natriumsalz der Estersäure lässt sich sehr bequem rein darstellen, indem man die Lösung eindampft, den Rückstand mit kochendem, absolutem Alkohol auszieht und Eindampfen und Lösen in Alkohol wiederholt, bis die alkoholische Lösung frei von schwefelsaurem Natron ist. Sie wird durch Eindampfen concentrirt und lässt beim Stehen das Natriumsalz der Estersäure in schönen, farblosen Nadelchen auskristallisiren.

Will man dagegen die Methyläpfelsäure selbst darstellen, so verfährt man am besten in folgender Weise: Zu der vom Ester befreiten Lösung wird in der Wärme so lange Barytwasser hinzugesetzt, bis die Schwefelsäure vollständig ausgefällt ist. Dabei wird zugleich die vorhandene Estersäure verseift. Das Filtrat wird mit Salpetersäure neutralisirt und mit basischem Bleiacetat oder Bleinitrat gefällt. Im letzteren Falle entsteht ein Niederschlag erst, wenn eine gewisse Menge Bleilösung zugesetzt ist. Dieselbe Erscheinung hat Carius bei der Citramalsäure beobachtet. Sie erklärt sich aus der Existenz eines löslichen Doppelsalzes von methyläpfelsaurem Blei und methyläpfelsaurem Natron. Ein Ueberschuss von Bleilösung ist zu vermeiden, weil sich der Niederschlag darin wieder auflöst.

Das ausgewaschene weisse Bleisalz wird in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die filtrirte Lösung hinterlässt beim Eindampfen einen nahezu farblosen Syrup. Derselbe wird in wenig Alkohol gelöst und mit dem 2- bis 3-fachen Volum Aether versetzt, wodurch noch etwas anorganische Verunreinigungen nieder-

geschlagen werden. Das alkoholisch-ätherische Filtrat gibt beim Verdunsten die

β -Methyläpfelsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$.

Sie bildet einen dickhauartigen, farblosen Syrup, der auch nach Monate langem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht krystallisirt. Mit Wasser und Alkohol mischt sich die Säure in jedem Verhältnisse, in Aether ist sie leicht löslich. Eine Analyse ist nicht ausgeführt worden, doch beweisen die Analysen der Salze, dass ihre Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$, wie erwartet, ist. Ueber die Säure und ihr Verhalten behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

Die Salze der β -Methyläpfelsäure

zeigen meist keine deutliche Krystallform. Genauer untersucht sind Blei-Silber- und neutrales Kalksalz. Die Darstellung derselben werde ich ausführlich beschreiben, da es oft nur bei genauer Befolgung der gegebenen Vorschriften möglich ist, Salze mit demselben Krystallwassergehalt und denselben Eigenschaften wieder zu erhalten.

Das Bleisalz ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$) wurde wie oben angegeben gewonnen. Es ist in reinem kaltem Wasser nahezu unlöslich, in siedendem Wasser löst es sich dagegen in merklicher Menge auf. Der ungelöste Theil backt bei längerem Kochen dabei etwas zusammen. Aus der heissen, wässrigen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen als amorphes weisses Pulver aus, das auch im Mikroskop keine Krystallformen zeigt. Unter Anwendung grosser Wassermengen wurde ein Theil des Salzes für die Analyse umkrystallisirt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether wurde es auf Filtrirpapier ausgebreitet und einige Zeit liegen gelassen, bis es »lufttrocken« war. So behandelt, hat es die oben angegebene constante Zusammensetzung. Bei 110° entweicht das Wasser vollständig.

I. 0,4704 gr gaben bei 110° 0,0250 gr Wasser ab und lieferten 0,1918 gr Pb + 0,0762 gr PbO .

II. 0,4083 gr gaben bei 110° 0,0210 gr Wasser ab und lieferten 0,1499 gr Pb + 0,0818 gr PbO .

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$
	I.	II.	
H_2O	5.31	5.14	4.86 pCt.
Pb	55,82	55.30	55.72 „

Das Silbersalz, ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5\text{Ag}_2$), wurde aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der reinen Säure durch Silbernitrat gefällt. Es bildet einen dichten, weissen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heissem schwer löslich, bei längerem Kochen zersetzt es sich zum Theil. Aus wässriger, bei

70° hergestellter Lösung scheidet es sich während des Abkühlens als weisses Pulver ab. Auch im Mikroskop lassen sich keine Krystalle von bestimmter Form unterscheiden. Krystallwasser enthält das Salz nicht.

- I. 0.2294 g gaben 0.1359 g Silber.
 II. 0.2192 g gaben 0.1336 g Kohlensäure und 0.0408 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_6O_5Ag_2$
	I.	II.	
Ag	59.24	—	59.67 pCt.
C	—	16.62	16.57 >
H	—	2.08	1.66 >

Das neutrale Kalksalz, $(C_5H_6O_5Ca + 3H_2O)$, wurde aus der reinen syrupartigen Säure dargestellt. Eine wässrige Lösung derselben wurde mit reinstem (>chlorfreien<) Calciumoxyd neutralisirt und nach dem Filtriren zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine amorph erstarrte Masse, die sich beim Anreiben mit wenig kaltem Wasser in ein weisses Pulver verwandelte. Dieses wurde durch Absaugen von Mutterlauge befreit, gewaschen und in heissem Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, aufgelöst. In der filtrirten Lösung beginnt sich nach längerer Zeit (6—24 Stunden) das reine Kalksalz als amorphes weisses Pulver abzuscheiden. Die vollständige Abscheidung nimmt mehrere Tage in Anspruch. Rascher wird es durch Zusatz von Alkohol ausgefällt. Das von selbst ausgefallene Kalksalz hatte nach dem Liegen auf Filtrirpapier die oben angegebene constante Zusammensetzung. Das Krystallwasser konnte durch Erhitzen auf 140° nicht vollständig ausgetrieben werden (Gewichtsverlust 19 pCt. statt 20.5). Bei höherer Temperatur nahm das Gewicht langsam noch weiter ab. Das Salz wurde deshalb unter Zusatz von Kaliumbichromat verbrannt.

- I. 0.1470 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.0831 g Anhydrid.
 II. 0.1345 g gaben 0.0311 g Calciumoxyd.
 III. 0.1298 g gaben 0.1202 g Kohlensäure und 0.0631 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet für $C_5H_6O_5Ca + 3H_2O$
	I.	II.	III.	
Ca	16.62	16.50	—	16.67 pCt.
C	—	—	25.25	25.00 >
H	—	—	5.42	5.00 >

Das Kupfersalz und Nickelsalz sind leicht löslich. Die Lösungen dieser Salze trocknen zu amorphen Massen ein.

Alle diese Eigenschaften lassen deutlich erkennen, dass wir es hier nicht mit der Citramalsäure von Carius zu thun haben, was ja nach dem Eingangs Angeführten auch nicht erwartet werden konnte.

β -Methyläpfelsäuredihydrazid,
 $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$.

In der Absicht, ein leicht wiederzuerkennendes Derivat der β -Methyläpfelsäure darzustellen, wurde die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Säure untersucht in der Weise, wie dies E. Fischer und Passmore ¹⁾ für die sauerstoffreicheren Oxysäuren empfehlen. Aus der mindestens eine Stunde im Wasserbade erhitzten Lösung krystallisirte beim Erkalten das Dihydrazid in undeutlichen Kryställchen. Die Ausbeute ist aber nicht befriedigend. Das Product lässt sich aus etwas verdünntem Eisessig oder aus Alkohol umkrystallisiren. In kaltem Wasser, Alkohol und Aether ist es sehr wenig löslich, ziemlich leicht in heissem Alkohol und in Eisessig. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung prachtvoll roth gefärbt.

I. 0.1872 g gaben 28.2 ccm Stickstoff bei 24° und 749 mm Druck.

II. 0.1562 g gaben 0.3544 g Kohlensäure und 0.0912 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{20}O_3N_4$
	I.	II.	
N	16.64	—	17.08 pCt.
C	—	61.92	62.19 »
H	—	6.50	6.10 »

Der Schmelzpunkt des Hydrazids liegt bei 231—232°.

β -Methyläpfelsäureäthylester,
 $COOC_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$.

Der Ester entsteht, wie oben erwähnt, in grosser Menge bei der Reduction des Methyloxalessigesters. Beim Fractioniren siedet die Hauptmenge zwischen 248—254°. Zur Analyse wurde noch zweimal unter vermindertem Druck destillirt, wobei Vorlauf und Nachlauf entfernt wurden.

Der Ester bildet ein dickes, farbloses, neutrales Oel von schwach ätherischem Geruch. Er siedet bei gewöhnlichem Druck völlig unzersetzt.

Folgende Siedepunkte wurden beobachtet;

bei 745 mm Druck	250°
» 78 mm	» 175°
» 21 mm	» 143°
» 17 mm	» 138°

I. 0.2413 g gaben 0.4687 g Kohlensäure und 0.1737 g Wasser.

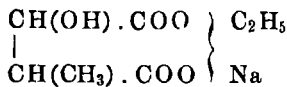
II. 0.2283 g gaben 0.4401 g Kohlensäure und 0.1639 g Wasser.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2728.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{16}O_5$
	I.	II.	
C	52.98	52.58	52.94 pCt.
H	8.02	7.99	7.84 >

Durch Natronhydrat ist der Ester leicht verseifbar. Es entsteht dabei ein krystallisirendes Natriumsalz, dessen Untersuchung noch nicht beendigt ist.

Natriumsalz der Estersäure,



Die Darstellung dieses aus Alkohol in schönen kleinen Nadelchen krystallisirenden Salzes ist bereits erwähnt. Es ist eines der direct bei der Reduction des Methyloxalessigesters mit Natriumamalgam gebildeten Producte.

- I. 0.2305 g gaben 0.0817 g Natriumsulfat.
 II. 0.1870 g gaben 0.0649 g Natriumsulfat.
 III. 0.2068 g gaben 0.3178 g Kohlensäure und 0.1100 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_{11}O_5Na$
	I.	II.	III.	
C	—	—	41.92	42.42 pCt.
H	—	—	5.92	5.55 >
Na	11.49	11.25	—	11.62 >

Das Salz ist in Wasser ungemein leicht löslich, fängt bei 161° an zu sintern und schmilzt bei $166-167^\circ$ zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Abkühlen rasch wieder erstarrt. Aus Alkohol lässt es sich umkrystallisiren.

Die wässrige Lösung giebt mit Baryum-, Calcium-, Zink-, Kupfer- u. a.-Salzen keine Niederschläge. Mit basischem Bleiacetat entsteht ein amorpher, weisser Niederschlag. Silber-, Cadmium- und Mercurosalz der Estersäure krystallisiren dagegen aus der wässrigen Lösung in hübschen Nadelchen.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne Hrn. Dr. Rudolf Stahel für seine werthvolle Unterstützung meinen Dank zu sagen.