

- I. 0.3061 g im Vacuum getrocknet hinterliessen 0.0474 g Calciumoxyd.
 II. 0.1841 g im Vacuum getrocknet hinterliessen 0.0285 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_{10}H_9O_2)_2Ca$

Gefunden

Ca 11.05

I. II.
11.06 11.06 pCt.

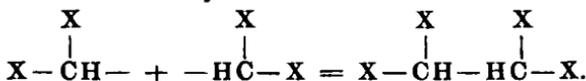
Baryumsalz: auch dieses Salz soll nach *J a y n e* leicht löslich sein; wir erhielten es beim Versetzen einer Lösung des neutralen Ammonsalzes mit Baryumacetat als dicken weissen Niederschlag; es lässt sich bequem aus kochendem Wasser umkrystallisiren, da es beim Erkalten grossentheils wieder ausfällt. Enthält 3 Mol. Krystallwasser, bestimmt durch Trocknen bei 100°; berechnet für 3 aq 10.53, gefunden 11.02 pCt.; berechnet für $(C_{10}H_9O_2)_2Ba$ 29.85, gefunden 29.68 pCt. Ba.

168. Eduard Buchner: Kleine Mittheilungen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
 (Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Ueber symm. Aethantetracarbonsäure von H. Witter.

Gelegentlich von Synthesen eines Trimethylentetracarbonsäureäthers mittelst Natriummalonsäureester und Dibrombernsteinester sowohl als auch Bromfumarester, über welche später berichtet werden soll,¹⁾ wurde stets das Auftreten sehr kleiner Mengen eines durch seine Schwerlöslichkeit in Aether ausgezeichneten, in winzigen Kryställchen sich ausscheidenden Körpers beobachtet, über dessen Entstehung bei dieser Reaction wir uns zunächst keine Rechenschaft zu geben vermochten. Aufklärung brachte erst die Thatsache, dass dieselbe Verbindung, ebenfalls nur in geringer Menge bei der Einwirkung von Zimmtesterbibromid auf Natriummalonsäureester gebildet wird, wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. Dessauer beobachten konnte.²⁾ Die gebromten Säureester waren daher offenbar bei der Entstehung des Körpers überhaupt nicht betheilig; die Substanz wird durch Zusammentreten zweier Malonesterreste gebildet, sie ist nichts anderes als symm. Aethantetracarbonsäureester:



¹⁾ Vergl. Buchner und Witter, diese Berichte XXIII, 2585; ferner H. Witter, Dissertation, Rostock 1891, 34.

²⁾ Siehe die vorhergehende Mittheilung.

Hiermit stimmen die nachfolgenden Analysen und das Verhalten sowohl des Methylesters wie der Säure überein. Bekanntlich ist der zugehörige Aethylester schon mehrfach, so durch Einwirkung von Natriummalonester auf Chlormalonester, dann von Jod auf Natriummalonester erhalten worden. Conrad und Bischoff¹⁾, welche ihn zuerst unter dem Namen Acetylentetracarbonsäureester beschrieben haben²⁾, konnten jedoch, ebensowenig wie Guthzeit³⁾, die zugehörige Säure isoliren, sie erhielten entweder eine Tricarbonsäure oder eine Estersäure; die Beständigkeit der Aethantetracarbonsäure hängt offenbar sehr von der Concentration des verseifenden Alkalis ab.

Aethantetracarbonsäuremethylester. Die Verbindung krystallisirt aus viel kochendem Aether beim Erkalten in farblosen Kryställchen. Schmp. 138°.

I. 0.2479 g gaben 0.4143 g Kohlensäure und 0.1256 g Wasser.

II. 0.2714 g gaben 0.4563 g Kohlensäure und 0.1396 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
	für C ₁₀ H ₁₄ O ₈	I.	II.
C	45.80	45.58	45.85 pCt.
H	5.34	5.63	5.72 »

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult führte zu folgendem Ergebnis:

Substanz	Eisessig	Depression	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₄ O ₈
0.1196 g	17.38 g	0.10°	268	262

Aethantetracarbonsäure: 1 g Ester wurde mit 4.5 ccm Naronlange (spec. Gew. 1.2) und 4.5 ccm Wasser 1½ Stunden gekocht, darauf neutralisirt, eingedampft, angesäuert und ausgeäthert. Beim Abdestilliren des Lösungsmittels schieden sich kleine Nadeln aus, welche bei 167—169° unter Gasentwicklung aber ohne Verfärbung schmelzen.

0.2282 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0.2922 g Kohlensäure und 0.0660 g Wasser.

	Ber. für C ₈ H ₈ O ₈	Gefunden
C	34.95	34.93 pCt.
H	2.91	3.21 »

Die Säure ist in alkalischer Lösung gegen Permanganat beständig und geht, wie zu erwarten, bei andauerndem Erhitzen auf 180° in Bernsteinsäure über, welche aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 185° zeigt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 68.

²⁾ Wir glauben, die Substanz besser als Aethantetracarbonsäure zu bezeichnen, da der frühere Name unwillkürlich die falsche Vorstellung erweckt, als habe man es mit einer ungesättigten Verbindung zu thun.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 72.

2. Ueber Citronensäure von H. Witter.

Unter dem Namen Isomalsäure wurde von H. Kämmerer im 139. Bande von Liebig's Annalen, S. 257, eine Verbindung, ausführlich beschrieben, deren Silbersalz sich aus dem »Silberbade« einer photographischen Anstalt ausgeschieden hatte. Auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit der Isomalsäure und ihres Natronsalzes glaubt nun W. Ostwald¹⁾ »dieselbe nebst ihren Abkömmlingen für immer aus der chemischen Litteratur streichen« zu dürfen, sie sei mit Citronensäure identisch, während nach H. Kämmerer gerade »ein vergleichendes Studium der beiden Säuren jeden Zweifel bezüglich ihrer Verschiedenheit beseitigte«.

Die nachfolgenden Beobachtungen scheinen uns den Schlüssel zur Lösung dieser Widersprüche zu bieten. Sie machen es recht wahrscheinlich, dass Kämmerer's Isomalsäure nichts anderes als wasserfreie Citronensäure ist²⁾, welche indess der krystallwasserhaltigen Citronensäure durchaus nicht so nahe steht, wie dies sonst bei ohne und mit Wasser krystallisirenden Verbindungen der Fall zu sein pflegt. Wir gedenken die obige Vermuthung noch experimentell weiter zu verfolgen.

Bei Darstellung von Akonitsäure aus Citronensäure nach der Methode von Hentschel haben wir die schwefelsauren Mutterlaugen in Untersuchung gezogen und daraus neben Akonitsäure eine Säure isolirt, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 153° zeigte. Da die gebräuchlichsten Lehrbücher, selbst Beilstein³⁾, nichts von der gewiss auffälligen Eigenschaft der einmal wasserfrei krystallisirten Citronensäure, beim Umkrystallisiren auch aus kaltem Wasser immer wieder wasserfrei anzuschiessen, enthalten, erkannten wir die Natur unserer Substanz als unverändertes Ausgangsproduct nicht sofort.

Die beachtenswerthe Thatsache, dass der Unterschied zwischen krystallwasserhaltiger und wasserfreier Citronensäure auch noch in wässriger Lösung fortheht, veranlasste uns zu einigen weiteren Versuchen. Wasserfreie Citronensäure wird am besten gewonnen durch Eindampfen der wässrigen Lösung der wasserhaltigen Säure bis die Temperatur auf 130° gestiegen ist. Beim Erkalten scheidet sich die wasserfreie Säure in farblosen Krystallen vom Schmp. 153° aus; bei 130° geht also die krystallwasserhaltige Säure selbst bei Gegenwart von Wasser in die wasserfreie Modification über. Trägt man in eine

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3534.

²⁾ Die Formel $C_6H_6O_5$ der Isomalsäure entspricht $C_6H_8O_7 + \frac{1}{2} aq$.

³⁾ II. Auflage Bd. I, 699; dagegen fanden sich in der Folge unsere Beobachtungen bestätigende Angaben im »Comm. z. Arzneib.« von Hager, F. u. H., III. Aufl. 72, sowie einige Worte darüber in Fehling's Hdwb.

kalte concentrirte Lösung wasserfreier Citronensäure einen Krystall wasserhaltige Säure ein, so scheidet sich wasserhaltige Säure aus. Umgekehrt gelingt es aber nicht, aus einer kalt gesättigten Lösung wasserhaltiger Säure durch Eintragen eines Krystalles wasserfreier Säure diese letztere zu erzielen, es bilden sich trotzdem wasserhaltige Krystalle. Die wasserfreie wie die wasserhaltige Citronensäure geben beim Esterificiren mit Methylalkohol und Salzsäure denselben Methyl-ester, Schmp. 78—79°. Wird dieser nun durch Kochen mit Natronlauge verseift, das Bleisalz dargestellt und mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt, so resultirt auch beim Eindampfen im Vacuum immer die wasserfreie Säure. Wird dagegen wasserhaltige Citronensäure ins Bleisalz übergeführt und dieses Salz durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so erhält man bekanntlich die krystallwasserhaltige Säure. Es existiren also auch den beiden Modificationen der Citronensäure entsprechende Bleisalze.

Endlich sei noch eines Irrthums gedacht, welcher sich in viele Lehrbücher eingeschlichen hat. Die wasserhaltige Citronensäure schmilzt nicht bei 100°, sondern schrumpft zwischen 70 und 75° offenbar unter Wasserverlust zusammen, verändert sich bei weiterer Temperatursteigerung zunächst wenig und schmilzt erst je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 135 und 152° vollständig.

3. Ueber Bromacetamid von A. Papendieck.

Um Bromessigäther zu identificiren, welchen wir bei der Einwirkung von α, β -Bibrompropionsäureäther auf Diazoessigäther als Nebenproduct erhalten hatten, sollte derselbe in das krystallisirende Amid übergeführt werden. Dabei ergab sich, dass die in den Lehrbüchern über diese Verbindung vorliegenden Angaben, welche sich auf eine Untersuchung von Fr. Kessel¹⁾ stützen, sehr der Berichtigung bedürfen. Kessel äussert selbst einige Bedenken über die Reinheit seines Bromacetamids, Schmp. 165°; das Resultat der Brombestimmung (1.5 pCt. Brom zu viel) sowie die Inconstanz des Schmelzpunktes verschiedener Krystallindividuen hätten die Verunreinigung mit Bromammon eigentlich genugsam angedeutet.

Um reines Bromacetamid zu erhalten, muss die Bildung von Bromammonium möglichst vermieden werden, da eine Trennung der beiden Substanzen kaum gelingt. Wir liessen deshalb die Einwirkung des Ammoniaks auf den Bromessigäther bei unterhalb — 10° vor sich gehen. Monobromessigäther, dargestellt mittels Methylalkohol und Schwefelsäure aus von C. A. F. Kahlbaum bezogener Säure, wurde in einer Kältemischung mit dem doppelten Volum wässrigen 10 procentigen Ammoniaks übergossen; bei anhaltendem Schütteln ist der

¹⁾ Diese Berichte XI, 2117.

Ester nach 20 Minuten gelöst; die neue Verbindung scheidet sich allmählich in farblosen, sich zusammenballenden Massen aus. Schliesslich wird die Mutterlauge abgegossen und das Product in heissem Alkohol aufgenommen, woraus es beim Einengen in farblosen, flachen Nadeln anschießt. Nach mehrfachem Umkrystallisiren ist der Schmelzpunkt constant 91° . Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen den Angaben von Kessel. Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

- I. 0.1607 g gaben 0.1033 Kohlensäure und 0.0461 g Wasser.
 II. 0.1111 g gaben 9.9 ccm Stickstoff bei 7° und 713.5 mm.
 III. 0.1536 g gaben 0.2095 g Bromsilber.

Berechnet		Gefunden		
für C_2H_4NOBr		I.	II.	III.
C	17.39	17.53	—	— pCt.
H	2.90	3.19	—	— „
N	10.15	—	10.14	— „
Br	57.97	—	—	58.03 „

Die Verbindung ist demnach reines Bromacetamid.

169. Eduard Buchner: Notiz aus der Gährungschemie.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. März.)

Die optisch activen Modificationen verschiedener organischen Säuren mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen werden von Mycelpilzen bekanntlich nicht gleichmässig leicht assimilirt. Pasteur, der Entdecker dieser Thatsache, hat darauf eine Methode begründet, um aus Traubensäure Linksweinsäure zu isoliren. In der Folge sind von anderen Forschern eine ganze Reihe derartiger Verbindungen demselben Verfahren mit gutem Ergebniss unterworfen worden.

Es schien mir nun von Interesse zu constatiren, ob ähnliche Unterschiede in der Verwendbarkeit für die Ernährung der Mycelpilze wie zwischen optisch activen Isomeren auch zwischen stereochemisch isomeren Verbindungen, welche nur relativ asymmetrische Kohlenstoffatome¹⁾ besitzen, also zwischen Körpern vom Typus der Fumar- und der Maleinsäure nachzuweisen seien. Zunächst kamen Fumar- und Maleinsäure selbst zur Verwendung. In der That ergab sich ein eclatanter Unterschied; bei einer Reihe von Parallelversuchen, welche unten aufgeführt werden sollen, zeigte sich sowohl für *Penicillium glaucum* bei Zimmertemperatur als für *Aspergillus niger* bei $30-35^{\circ}$, dass, während Fumarsäure zur Bildung der

¹⁾ von Bayer, Ann. Chem. Pharm. 245, 130.