

212. Wilhelm Wislicenus: Ueber die β -Methyläpfelsäure.

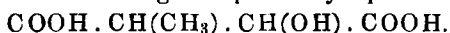
II. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In der ersten Mittheilung¹⁾ ist die β -Methyläpfelsäure als dickhonigartiger Syrup beschrieben worden. Sie war damals durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff gewonnen worden und auch nach langem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure nicht erstarrt. Inzwischen habe ich die Säure auf etwas andere Weise (aus dem unten beschriebenen reinen Natriumsalze) nochmals dargestellt und dabei in krystallisirtem Zustande erhalten. Mit Hülfe der einmal gewonnenen Krystalle war es leicht, auch die monatelang im Syrupzustande verharrenden Präparate zum Krystallisiren zu bringen. Ausserdem sind noch einige gut krystallisirende Salze genauer untersucht worden, sodass die Säure ausreichend charakterisirt ist.

Der Schmelzpunkt der β -Methyläpfelsäure (119—120°) fällt fast genau zusammen mit dem der isomeren α -Methyläpfelsäure (119°) (Oxypropionsäure aus Acetessigester²⁾ oder Citramalsäure³⁾ von Carius). Auch die Zinksalze beider Säuren sind sich äusserlich ähnlich durch ihr ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, doch unterscheiden sie sich durch den Krystallwassergehalt. Zur Unterscheidung von α - und β -Methyläpfelsäure ist daher der Schmelzpunkt nicht geeignet, sondern es ist die genaue analytische Untersuchung einiger Salze nothwendig.

Zur Darstellung der β -Methyläpfelsäure,

In der ersten Mittheilung ist bereits erwähnt worden, dass bei der Reduction von Methyloxalessigester grosse Mengen des Esters und des estersauren Natriumsalzes der β -Methyläpfelsäure gebildet werden. Diese beiden leicht isolirbaren Producte lassen sich mit Vortheil zur Gewinnung der reinen Säure verwenden. Man verfährt am besten in folgender Weise: Eine abgewogene Menge des Esters oder des estersauren Natrons wird mit höchstens der gleichen Menge Wasser übergossen und dann eine Auflösung der zur Verseifung nöthigen Quantität Natrium in absolutem Alkohol hinzugegeben. Rasch beginnt das β -methyläpfelsaure Natron als schneeweisser krystallinischer Nieder-

¹⁾ Diese Berichte XXV, 200.

²⁾ Michael und Tissot, diese Berichte XXIV, 2544.

³⁾ Morawski, Jahresber. 1878, 721.

schlag auszufallen und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction neutral, falls ein Ueberschuss von Natrium vermieden wurde. Das abfiltrirte (unten näher beschriebene) Natriumsalz ist sofort rein. Es wird mit der berechneten Menge verdünnter (titrirter) Schwefelsäure eingedampft. Dem Rückstand entzieht man durch oft wiederholtes Auskochen mit Aether die β -Methyläpfelsäure. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt die Säure als farbloser Syrup, der nach kurzer Zeit beginnt, strahlig-krystallinisch zu erstarren. Durch Absaugen der syrupidicken Mutterlauge von den Krystallen, wiederholtes Auflösen in Wasser, Eindampfen und Krystallisirenlassen wird die Säure endlich so rein, dass sie ein weisses zerreibliches Krystallpulver darstellt. In diesem Zustand schmilzt sie bei 119—120°.

0.2710 g gaben 0.3980 Kohlensäure und 0.1365 Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_6O_5Na_2$
C	40.1	40.5 pCt.
H	5.4	5.6 »

Natriumsalz der β -Methyläpfelsäure,
 $C_5H_6O_5Na_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Dieses Salz, dessen Darstellung aus dem Ester oben beschrieben ist, lässt sich auch aus der Säure durch Neutralisiren mit reiner Natronlauge oder Soda gewinnen. Durch Eindampfen wässriger Lösungen ist es kaum in krystallischem Zustande zu erhalten. Man verfährt daher am besten so, dass man die zur Syrupsconsistenz eingeeengte Lösung mit siedendem Alkohol versetzt. Dabei scheidet es sich als weisses Krystallpulver aus. Durch Wiederlösen in Wasser, Eindampfen und Fällen mit siedendem Alkohol lässt es sich bequem reinigen. Auf diesem Wege dargestellt und an der Luft getrocknet, scheint es noch $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser (oder $\frac{1}{2}$ Mol. Alkohol?) zu enthalten.

- I. 0.2434 g lieferten 0.1586 g Natriumsulfat.
 II. 0.2428 g lieferten 0.1581 g Natriumsulfat.
 III. 0.2820 g lieferten 0.1839 g Natriumsulfat.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_5H_6O_5Na_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$
Na	21.1	21.1	21.3	21.0 pCt.

Beim Erhitzen nimmt das Salz sehr langsam an Gewicht ab, sodass eine Krystallwasserbestimmung nicht zu Ende geführt werden konnte, eine Erscheinung, die bei derartigen Salzen nicht ungewöhnlich ist. Nach mehrtägigem Erhitzen auf 180° betrug die Gewichtsabnahme 10.6 pCt., während für die Formel 12.3 pCt. berechnet sind. Da diese analytischen Daten nicht genügen, um obige Formel für das Natriumsalz nachzuweisen, so wurde aus demselben durch Umsetzung

mit Silbernitrat das schon in der I. Mittheilung ¹⁾ beschriebene Silbersalz dargestellt, das denn auch den richtigen Silbergehalt (59.3 pCt. statt 59.7 pCt.) zeigte.

Das Natriumsalz ist ungemein leicht löslich in Wasser, nahezu unlöslich in Alkohol, in wasserdampfgesättigter Atmosphäre zerfließt es. Seine Lösung giebt mit den Nitraten von Silber, Blei und Quecksilberoxydul sofort weisse amorphe Niederschläge.

Die mit Chlorcalcium versetzte Lösung scheidet nach längerem Stehen das schon beschriebene neutrale Kalksalz in weissen dichten Flöckchen ab; mit Chlorbaryum, Chlormagnesium und Chlorzink bilden sich, jedoch auch erst nach längerem Stehen, die entsprechenden Salze der β -Methyläpfelsäure in deutlichen gut ausgebildeten Krystallen.

Baryumsalz der β -Methyläpfelsäure,
 $C_5H_6O_5Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Das Baryumsalz wurde erhalten durch Verseifung des Esters mit Barytwasser, durch Auflösen von Baryumcarbonat in einer wässerigen Lösung der Säure und durch Umsetzen zwischen dem Natriumsalz der β -Methyläpfelsäure mit der berechneten Menge Chlorbaryum. Im letzteren Falle entsteht, wie erwähnt, in der Kälte erst nach einiger Zeit ein Niederschlag, in der Wärme dagegen sofort.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser nicht viel leichter löslich. Beim Abkühlen der heissgesättigten Lösung krystallisirt es in glänzenden Blättchen, deren charakteristische Form unter dem Mikroskop gut zu beobachten ist.²⁾ Das Salz wurde lufttrocken analysirt.

- I. 0.2474 g gaben 0.1752 g Baryumsulfat.
 II. 0.2188 g gaben 0.1556 g Baryumsulfat.
 III. 0.3043 g gaben bei 130° 0.0429 g Gewichtsverlust und 0.2153 g Baryumsulfat.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_5H_6O_5Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$
Ba	41.7	41.9	41.6	41.8 pCt.
H ₂ O	—	—	14.0	13.7 »

Zinksalz der β -Methyläpfelsäure
 $C_5H_6O_5Zn + 6H_2O$.

Wenn man eine Lösung des β -methyläpfelsauren Natrons mit der berechneten Menge Zinksulfat versetzt und etwa 24 Stunden stehen lässt, so erhält man das Zinksalz in schönen glänzenden prismatischen

¹⁾ Diese Berichte XXV, 201.

²⁾ Beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man leicht auch andere Krystallformen, die ich bis jetzt nicht weiter untersucht habe.

Krystallen. Die Lösung darf nicht zu verdünnt sein und man wendet am besten nicht mehr als die sechsfache Menge Wasser, vom angewendeten Natriumsalz aus berechnet, an. Das Zinksalz entsteht auch, wenn man reines Zinkhydroxyd in einer Lösung der Säure löst. Beim Eindampfen entsteht dann allerdings zuerst eine amorphe, glasige Masse, die aber beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser schön krystallisirt. Man muss aber in der Regel die Krystallisation durch ein Krystallfragment anregen.

Das Zinksalz wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in gepulvertem Zustande, an der Luft getrocknet und vollständig analysirt.

- I. 6.2344 g gaben 0.1599 g Kohlensäure und 0.1214 g Wasser.
 II. 0.2657 g gaben 0.1843 g Kohlensäure und 0.1374 g Wasser.
 III. 0.3085 g gaben 0.0796 g Zinksauerstoff.
 IV. 0.2958 g gaben 0.0760 g Zinksauerstoff.
 V. 0.3117 g gaben bei 140° 0.1042 g Gewichtsverlust und 0.797 g Zinksauerstoff.

	Gefunden					Berechnet für $C_5H_6O_5Zn + 6H_2O$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	18.6	18.9	—	—	—	18.8 pCt.
H	5.8	5.8	—	—	—	5.6 »
Zn	—	—	20.7	20.6	20.5	20.4 »
H ₂ O	—	—	—	—	33.4	33.9 »

Verhalten der β -Methyläpfelsäure beim Erhitzen.

Beim Erhitzen der β -Methyläpfelsäure entstehen, wie es der Theorie entspricht Mesoconsäure und Citraconsäure.

Die Säure wurde im Oelbade im trockenen Luftstrom erhitzt. Bei 170° beginnt eine lebhaftere Wasserentwicklung und es destillirt bei weiterem Steigern der Temperatur Citraconsäureanhydrid über. Nach dem Lösen desselben in warmem Wasser und Verdunsten im Vacuum wurde die Citraconsäure in Krystallen vom Schmp. 92—94° erhalten. Beim Destilliren zerfielen dieselben in Wasser und bei 212° siedendes Citraconsäureanhydrid. Der beim Erhitzen der β -Methyläpfelsäure zurückgebliebene braune feste Rückstand liess sich aus Wasser umkrystallisiren. Die Krystalle sublimirten beim Erhitzen und zeigten den Schmelzpunkt 202—203°, erwiesen sich somit als Mesoconsäure, deren Menge aber geringer war als die der Citraconsäure.

In folgender Tabelle sind diejenigen Salze der Citramalsäure, α -Methyläpfelsäure und β -Methyläpfelsäure zusammengestellt, welche unter gleichen Verhältnissen dargestellt, genauer untersucht, und also vergleichbar sind. Es ergibt sich daraus sehr deutlich die Identität der Citramalsäure mit α -Methyläpfelsäure.

Schmelzpunkt	α -Methyläpfelsäure		β -Methyläpfelsäure
	Citramalsäure	Oxybrenzweinsäure	
	119° ¹⁾	119° ²⁾	119—120°
Kalksalz	$C_5H_6O_5Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$ ³⁾ sechseckige Kryställchen	$C_5H_6O_5Ca + 1\frac{1}{2}C_2O$ ⁴⁾	$C_5H_6O_5Ca + 3H_2O$ keine Krystallform
Baryumsalz	spröder Gummi	glasige Masse ⁵⁾ $C_5H_6O_5Ba + 2H_2O$	$C_5H_6O_5Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ glänzende Blättchen
Bleisalz	$C_5H_6O_5Pb + 3\frac{1}{2}H_2O$ ³⁾ quadratische Blättchen		$C_5H_6O_5Pb + H_2O$ keine Krystallform
Silbersalz ¹⁾	$C_5H_6O_5Ag_2$ (getrocknet ³⁾) mikroskopische Nadelchen	$C_5H_6O_5Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$ ⁵⁾ (Blättchen)	$C_5H_6O_5Ag_2$ keine Krystallform
Zinksalz	$C_5H_6O_5Zn + 2H_2O$ ³⁾ kleine glänzende Krystalle		$C_5H_6O_5Zn + 6H_2O$ glänzende Krystalle

Der Unterschied in der Zusammensetzung der Silbersalze von Morawski und von Morris lässt sich wohl aus der verschiedenen Art des Trocknens der Präparate erklären. Die übrigen Salze sind nicht so genau untersucht, um einer Vergleichung dienen zu können.

Auch bei dieser Untersuchung habe ich mich der Unterstützung meines Assistenten, des Herrn Dr. Rudolf Stahel, erfreut, dem ich an dieser Stelle meinen Dank sage.

¹⁾ Morawsky, Jahresber. 1878, 721.

²⁾ Michael, Tissot, diese Berichte XXIV, 2545.

³⁾ Morawski, Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch., Wien, 76, II, 670.

⁴⁾ Bredt, diese Berichte XV, 2319.

⁵⁾ Morris, Journal of the Chemical Society 1880, 10.