

Vorläufige Mittheilung über eine neue Säure der Reihe $C_n H_{2n-4} O_6$.

Von **A. Bauer** und **M. Gröger**.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1880.)

H. Gal und J. Gay-Lussac¹ haben schon vor mehreren Jahren versucht, die Korksäure zum Ausgangspunkt für die Synthese von Oxysäuren zu wählen und befolgten hiebei, im Allgemeinen den Weg, der von Kekulé² mit so grossem Erfolge zur Bereitung der Äpfelsäure und Weinsäure aus Bernsteinsäure, eingeschlagen wurde.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, die Korksäure durch Einführung der Cyangruppe und darauf folgenden Behandlung mit Kalilösung in eine dreibasische, der Tricarallylsäure homologe Säure überzuführen. Die Korksäure wurde zu dem Behufe durch Oxydation der käuflichen Ölsäure mittelst Salpetersäure dargestellt und nach der Methode von Arppe³ sorgfältig gereinigt. Die Versuche, dieselbe in das Mono- und Dibromsubstitutionsproduct überzuführen, liessen jedoch alsbald Schwierigkeiten erkennen, die auch von den eingangs genannten Forschern angedeutet wurden und darin bestehen, dass beim Erhitzen der das Gemisch von Brom und Säure enthaltenen zugeschmolzenen Röhren auf 170° C., welche Temperatur nothwendig ist, um die Reaction einzuleiten, diese so plötzlich erfolgt, dass durch Zertrümmern eine grosse Anzahl von Röhren, diese Methode quantitativ ganz ungenügende Resultate liefert.

Wir versuchten daher die Darstellung des Mono-Chlorsubstitutionsproductes und erreichten dieses Ziel, indem wir durch

¹ Annalen der Chemie. Bd. 155, p. 248.

² Annalen der Chemie. Suppl.-Bd. I.

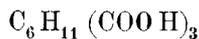
³ Chemische Centralblatt. Jahrg. 1865, pag. 209.

geschmolzene Korksäure eine zur Bildung des Chlorproductes unzureichende Menge von Chlorgas leiteten, um die Entstehung höherer Chlorderivate zu hindern. Das unter starker Salzsäureausscheidung entstandene Product wurde mit einer zu völliger Lösung unzureichenden Menge von Äther behandelt und lieferte einen nur 3% Chlor haltenden Rückstand. Durch wiederholte Behandlung des aus der ätherischen Lösung erhaltenen Abdampf-Rückstandes mit, zur vollständigen Lösung ungenügenden Äthermengen, resultirte schliesslich eine ätherische Lösung, welche ein von Korksäure (die in Äther schwieriger löslich ist), nahezu freies Product lieferte, welches auf Grund der vorgenommenen Analyse, als Monochlorkorksäure betrachtet wurde und nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure, in Vacuum, eine syrupartige Flüssigkeit darstellte, die noch eine kleine Menge von Korksäure abschied.

Die Monochlorkorksäure, welche in Äther sehr leicht und in Wasser viel leichter löslich ist als Korksäure, wurde durch sechs Stunden am Rückflusskühler mit einer Cyankaliumlösung und später noch 10 Stunden mit Kalilösung behandelt, wobei starke Ammoniakentwicklung beobachtet wurde. Nach dem Absättigen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther erhielt man einen braungefärbten Krystallbrei, welcher vorerst mit Wasser behandelt wurde, um einen schwerer löslichen Theil, welcher wahrscheinlich unveränderte Korksäure war, zu entfernen und die wässrige Lösung mit Blutkohle gekocht, in neutrales Ammonsalz verwandelt, dieses in Bleisalz übergeführt und hieraus mittelst Schwefelwasserstoff, eine in schön glänzenden Kryställchen erschienene Säure abgeschieden, welche, der Analyse unterworfen, folgende Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	49·98	49·54
Wasserstoff	7·12	6·42
Sauerstoff	—	44·04
	<hr/>	<hr/>
		100·00

Diese Zahlen stimmen nahe mit jenen für die Formel

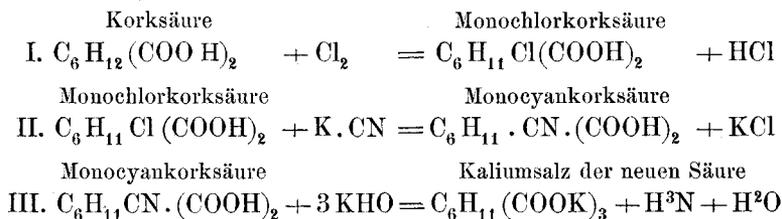


berechnet überein und finden eine weitere Bestätigung in dem Resultate der Analyse des neutralen Silbersalzes, welches durch Fällung des neutralen Ammonsalzes mittelst Silbernitrat, als weisser voluminöser und ziemlich beständiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten wurde.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab in 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	19·62	C ₉ =	20·03
Wasserstoff	2·28	H ₁₁ =	2·04
Silber	59·32	Ag ₃ =	60·11
Sauerstoff	—	O ₁ =	67·82
			100·00

Die Entstehung der in Rede stehenden Säure aus der Korksäure lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen.



Diese neue Säure gehört in die Classe der dreibasischen, dreiatomigen Säuren und steht, der empirischen Formel (C₉H₁₄O₆) nach, zur Korksäure (C₈H₁₄O₄) in einer ähnlichen Beziehung, wie die Tricarballylsäure (C₆H₈O₆) zu den Säuren von der Zusammensetzung C₅H₈O₄ (Brenzweinsäuren). Ihre Oxysäure wäre der Citronensäure homolog.

Wir hoffen, bald in der Lage zu sein, diese Beziehungen durch Darstellung und Studium einer grösseren Menge der neuen Säure näher zu erforschen.