

Notiz über die trockene Destillation von Weinsäure und Citronensäure mit überschüssigem Kalk.

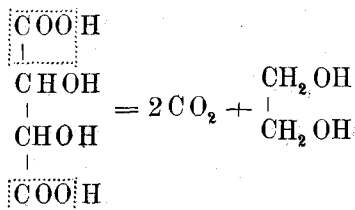
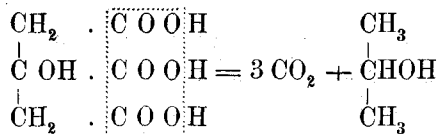
Von **Julian Freydl**.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1883.)

Da über die Zersetzungsproducte, welche bei der trockenen Destillation von weinsäuren und citronensäuren Salzen mit Kalk entstehen, wie mich Prof. Maly aufmerksam machte, in der Literatur keine Angaben zu finden sind,¹ so habe ich darüber einige Versuche angestellt.

Wenn man von den üblichen Constitutionsformeln dieser Säuren ausgeht und annimmt, dass aus der dreibasischen Citronensäure 3, aus der zweibasischen Weinsäure beim Glühen mit Kalk 2 Mol. Kohlensäure austreten, so müsste, wie die nachfolgenden Gleichungen ausdrücken, aus der ersteren Isopropylalkohol, aus der letzteren Äthylenalkohol entstehen können:



¹ So z. B. weder in Gmelins Handbuch 4. Aufl. Bd. II der org. Chemie bei dem Artikel Weinsäure pag. 378 und bei dem Artikel Citronensäure pag. 827, noch im Beilstein'schen Handbuch.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben jedoch ganz andere als die erwarteten und überhaupt keine glatten Resultate.

I. Versuch mit Weinsäure.

Ein Kilo entwässertes Seignettesalz wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Ätzkalk gemengt und portionenweise in einer Kupferretorte destillirt. Man erhielt dabei 1. ein in reichlicher Menge sich entwickelndes Gas, ferner ein Destillat, welches aus 2 Schichten, einer dunkeln, öligen, oberen 2. und einer wässerigen, unteren Schichte 3. bestand, die mittels Scheidetrichters getrennt wurden.

1. Das Gas wurde über Wasser aufgefangen, es war farblos und brannte mit schwachleuchtender Flamme. Die gasometrische Untersuchung ergab Folgendes:

Volumen, red. auf 0°C. und 760^{mm} B.

Ursprüngliches Gas	10·00 CC.
nach Zufuhr von Sauerstoff . . .	30·80 CC.
nach der Verpuffung	15·20 CC.

Eine in das zurückgebliebene Gas eingeführte Kalikugel bewirkte keine weitere Volumsverminderung was somit die Anwesenheit eines kohlenstoffhaltigen Gases ausschloss und daher nur mehr auf Wasserstoff hindeuten konnte. Dieser müsste aber von dem Volumen des verschwundenen Gasgemenges d. i. 15·60CC. $\frac{2}{3}$ Volumen d. i. 10·4CC eingenommen haben, welches letzteres Volumen mit dem Volumen des ursprünglichen Gases d. i. 10·00 nahezu übereinstimmt.

Das Gas war somit nahezu reiner Wasserstoff.

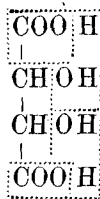
2. Die untere wässerige Schichte wurde für sich destillirt, solange noch eine brennbare Flüssigkeit überging. Dieselbe zeigte nach vollkommener Entwässerung durch wiederholte Rectification über Pottasche den constanten Siedepunkt von 56°, brannte mit leuchtender Flamme und hatte den charakteristischen Geruch des Acetons. Zur grösseren Sicherheit wurde noch die Sulfitverbindung daraus dargestellt.

Ausser Aceten konnte in dieser wässerigen Schichte kein Körper gefunden werden.

3. Die dunkle, ölige Schichte besass einen intensiv aromatischen Geruch und wurde mit Wasser im Dampfstrom destillirt, wobei ein gelbes, klares Öl überging, das mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Der schwarze, theerige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Rückstand wurde nicht weiter berücksichtigt.

Aus dem getrockneten gelben Öle liessen sich keine constant siedenden Fractionen erhalten. Der Siedepunkt stieg vielmehr stetig von 60 bis gegen 200°. Nachdem das Ganze über Natrium wiederholt destillirt worden war, resultirte ein farbloses Öl, aus dem bei erneuerter Fractionirung eine um 80° herum siedende Flüssigkeit erhalten wurde, die durch Analyse sowohl, wie durch ihre Überführbarkeit in Mirbanöl sich als Benzol erwies. Seine Menge war jedoch eine verhältnissmässig geringe. Der höher siedende Theil des mit Natrium behandelten Öls wurde, da fractionirtes Destilliren zu keinem weiteren Ziele führte, mit Chromsäuremischung gekocht, und darauf mit eingeleitetem Dampfe destillirt. Es ging jedoch keine andere Säure über als etwas Essigsäure.

Die Bildung des Benzols lässt sich in der Art verstehen, dass man in einem nicht weiter fassbaren Zwischenstadium die Bildung von Acetylen annimmt, das unter dem Einflusse der hohen Temperatur sich sofort zu Benzol polymerisirt, wie folgendes Schema dies andeuten soll.



II. Versuch mit Citronensäure.

Citronensaures Natrium wurde mit der doppelten Menge Ätzkalk partienweise destillirt und wieder ein aus einer wässerigen und einer aufschwimmenden obigen Schichte bestehendes

Destillat erhalten. Da es mir nur darauf ankam, eventuell gebildeten Isopropylalkohol aufzufinden, so wurde die ölige Schichte nicht weiter berücksichtigt.

Aus der wässrigen Schichte des Destillates erhielt man eine reichliche Menge eines dünnflüssigen, farblosen, brennbaren Destillates, das nach wiederholter Entwässerung durch Pottasche bei 56° siedete und reines Aceton war.

Isopropylalkohol wurde nach der Methode, welche Linne-
mann¹ angibt, um diesen Körper aus einem Gemisch mit Aceton zu erhalten, darzustellen versucht, jedoch Nichts davon gefunden.

¹ Ann. Chem. Pharm. 136, pag. 37.