

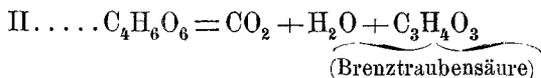
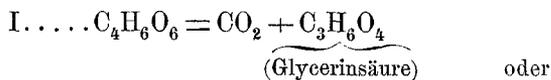
Über den Zerfall der Weinsäure bei Gegenwart von Glycerin in höherer Temperatur.

Von **Kosta Jowanowitsch.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1885.)

Die bekannte Bildungsweise der Ameisensäure aus Oxalsäure durch Erhitzen mit Glycerin ist eine Reaction, welche auf andere zweibasische Säuren kaum ausgedehnt wurde. Ich habe es daher unternommen, das Verhalten ähnlicher Säuren gegen Glycerin zu studiren und zunächst mit der Weinsäure begonnen, weil bei analogem Verlaufe der Reaction im Sinne der Gleichungen



aus der Weinsäure Glycerin- oder Brenztraubensäure entstehen müsste, und es möglich schien, zu brauchbaren Methoden für die Darstellung dieser Körper zu gelangen.

Im Nachstehenden will ich meine gesammelten Erfahrungen hierüber mittheilen. Dieselben bestätigen zum Theil die Voraussetzung, von der ich ausgegangen war.

Das Verhalten der Weinsäure beim Erhitzen mit Glycerin wurde schon vor längerer Zeit von Depla¹ untersucht.

Depla hat offenbar, weil er das Erhitzen dieser beiden Körper nur auf 100° vorgenommen, ein Gemisch von Glycerinmono-, Glycerindiweinsäure und Weinsäureglycid erhalten.

Diese Körper entstehen nur, wie ich gefunden habe, bei niederer, keineswegs aber bei höherer Temperatur.

¹ Compt. rend. XLIX. pag. 216.

Die Bedingungen, unter welchen ich die Einwirkung des Glycerins auf die Weinsäure vorgenommen habe, waren:

Ein Gemisch von 8 Theilen Weinsäure und 10 Theilen Glycerin wurde in einer geräumigen Schale bei eingesenktem Thermometer allmählig auf 140° Celsius erhitzt. Im Anfange löst sich die Weinsäure auf; sowie die Temperatur von 140° erreicht ist, tritt ein lebhaftes Aufschäumen ein, und es entweichen grosse Mengen Wasserdämpfe. Sobald sich die Reaction mässigt, unterbricht man das Erhitzen und lässt erkalten. Dabei geseht die zähe Flüssigkeit zu einer bernsteingelben, durchsichtigen, harzartigen Masse, welche wieder geschmolzen werden muss, um in eine Retorte überleert zu werden, aus welcher man dann die Destillation vornimmt.

Die Einhaltung dieser scheinbar überflüssigen Vorsicht ist dringend geboten, weil man das Destilliren sonst des unbedingt eintretenden Aufschäumens wegen nicht vornehmen kann.

Beim Erhitzen über 140° entweicht noch etwas Wasser; bei 180° wird eine kleine Quantität Acrolein gebildet; über 200° tritt die Bildung einer öligen Substanz ein, die in dem kälteren Theil des Retortenhalses zu einer prächtig krystallisirten, wallratähnlichen Masse (*A*) erstarrt. Weiterhin (260°) destillirt ein öliges, scharf riechendes Product (*B*), in welchem noch bedeutende Mengen der Substanz *A* gelöst sind; desswegen ist es von Vortheil, die Vorlage bei dieser Temperatur zu wechseln.

Über 260° beginnt der Retorteninhalt aufzuquellen, erstarrt plötzlich, und es gelingt nicht, durch weiteres Erhitzen, die vorhin erwähnten Substanzen zu erhalten.

Die Entstehung dieser Körper ist von einer lebhaften Gasentwicklung begleitet. Das Gas habe ich aufgefangen, und habe feststellen können, dass es nur aus Kohlensäure besteht.

Die Ausbeute an den beiden Producten ist grossen Schwankungen unterworfen und scheint abzuhängen von der sorgfältigen Entwässerung und vom raschen Destilliren. Bei sorgfältig geleiteten Operationen habe ich bis zu 25% der Substanz *A*, bis zu 20% der Substanz *B* erhalten; circa 50% des Gemisches aus Weinsäure und Glycerin bleiben als zähe, nicht destillirbare Masse in der Retorte zurück.

Untersuchung der Substanz *A*.

Nach beendeter Destillation wurden die ausgeschiedenen Krystalle durch Absaugen auf der Pumpe von dem öligen Antheile *B* getrennt. Das Öl wird für sich destillirt, und liefert das zwischen 250° bis 260° Übergehende noch eine weitere Menge des krystallisirten Products.

Die Verbindung *A* bot der Reinigung anfänglich grosse Schwierigkeiten; denn sie wird durch Wasser zum Theile zersetzt, auch lässt sie sich nicht ohne grosse Verluste destilliren. Aus Benzol jedoch kann sie leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden.

So gereinigt, stellt die Substanz, welche vermöge der gleich unten beschriebenen Reactionen als Brenztraubensäureglycid zu bezeichnen ist, eine farblose und geruchlose, schön krystallisirende Masse dar. Die Krystalle erreichen, wenn man einige Vorsicht verwendet, eine beträchtliche (1—2^{cm}) Grösse, besitzen einen lebhaften Glasglanz und einen säulenförmigen Habitus.

Herr Ed. Palla hatte die Freundlichkeit, im mineralogischen Museum des Prof. Schrauf eine krystallographische Bestimmung dieser Substanz vorzunehmen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausdrücke. Er theilt mir über seine Messungen Folgendes mit:

„Die Substanz liegt in grossen, dünntafeligen, nach der Orthoaxe verlängerten, durchsichtigen Lamellen vor. Wetzsteinartige Gebilde und Zwillinge nach *a* (100) treten auf.

Flächen: *a* (100), *c* (001), *d* (101), *p* (110).

Winkel:

Flächen:	Gemessen:	Gerechnet:
<i>a, p,</i>	55° 7'	—
<i>ap</i>	55° 9'	—
<i>ac</i>	74° 27'	—
<i>ad</i>	51° 12'	—
<i>cd</i>	23° 59'	—
<i>cp</i>	81° 11'	81° 11'
<i>cp,</i>	101° 46'	98° 49'

Wird Monosymmetrie angenommen, so folgt:

$$a : b : c = 1.4883 : 1 : 0.7742, \quad \gamma = 105^\circ 33'.$$

Da die Flächen p , d , c , eine raue Oberfläche haben, und infolge dessen nur verschwommene Reflexe geben, ist auch ihre Lage nicht genau bestimmbar, und nur Schimmermessungen sind möglich.

Die Hauptschwingungsrichtung auf der Fläche a zeigt nur einen Unterschied von höchstens einem Grad gegen die Kante ac , so dass kein besonders zwingender Grund vorliegt, als erste Annäherung das monosymmetrische System zu verlassen.“

Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Benzol, Äther, Aceton ausserordentlich leicht, schon in der Kälte löslich; sie ist vollkommen neutral.

Beim Erhitzen schmilzt das Brenztraubensäureglycid, und verflüchtigt sich theilweise beim weiteren Erhitzen.

Der Schmelzpunkt der mehrmals aus Benzol umkrystallisirten Verbindung wurde bei 78° C. (uncorrigirt) gefunden.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Werthe:

- I. 0.2140 Grm. Substanz gaben 0.3915 Grm. Kohlensäure und 0.1100 Grm. Wasser.
 II. 0.1830 Grm. Substanz gaben 0.3345 Grm. Kohlensäure und 0.0955 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

I.	II.
$C = 49.87$	$C = 49.93$
$H = 5.70$	$H = 5.73$

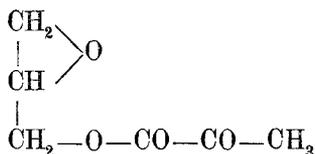
Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:



welche folgende Procentgehalte verlangt:

$C_6H_8O_4$	gefunden im Mittel:
$C = 50.00$	$C = 49.90$
$H = 5.56$	$H = 5.72$

Diese Zahlen, sowie der Umstand, dass der Körper aus Weinsäure und Glycerin unter Kohlensäure-Abspaltung entstanden ist, liessen vermuthen, dass er ein ätherartiges, nach der Formel:

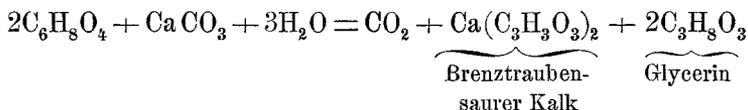


zusammengesetztes Product ist.

Diese Vermuthung wird durch folgende Reactionen gerechtfertigt:

I. Einwirkung von kohlen-saurem Kalk.

Wird ein Gemisch von etwa 10 Grm. des Körpers mit 4 Grm. kohlen-sauren Kalks mit Wasser so lange im Sieden erhalten, bis die sich einstellende Kohlensäureentwicklung ihr Ende erreicht hat, so ist die Substanz im Sinne der Gleichung:



in brenztraubensauren Kalk und Glycerin gespalten worden.

Die Gewinnung der Reactionsproducte wurde auf folgende Weise bewerkstelligt:

Nach beendeter Einwirkung wurde die farblose Lösung durch Filtration vom Überschusse des kohlen-sauren Kalks getrennt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand durch längere Zeit bei 100° getrocknet und hierauf mit absolutem Alkohol extrahirt.

Der in Alkohol unlösliche brenztraubensaure Kalk wurde zur weiteren Reinigung aus Wasser mehrmals umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten dieser Lösung konnte er in grossen, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden, welche von Herrn Dr. Březina untersucht wurden, wofür auch ihm hiemit mein bester Dank ausgesprochen sei.

Seine Resultate sind die folgenden:

Krystalle vielfach verwachsen, Flächen durchaus mehrfache, oft 3—4° von einander entfernte Bilder gebend.

Krystallsystem: Monoklin.

Die Winkelverhältnisse deuten auf Asymmetrie, doch sind die Unterschiede der symmetrisch gleich sein sollenden Winkel meist kleiner, als die Schwankungen eines Winkels.

Elemente: (in rohester Näherung) $a:b:c = 0.608:1:1.204$;
 $\gamma = 100^\circ 58'$.

Formen: $c(001)$, $m(110)$, $a(100)$, $e(\bar{1}01)$, $d(011)$.

Winkel:

Flächen:	Gemessen:	Gerechnet:
am (100)(110)	$30^\circ 50'$	—
ac (100)(001)	$80^\circ 25'$	$79^\circ 2'$
$\bar{a}e$ ($\bar{1}00$)($\bar{1}01$)	$40^\circ 8'$	$43^\circ 23'$
cd (001)(011)	$36^\circ 16'$	—
cm (001)(110)	$80^\circ 36'$	—

Dieses krystallwasserfreie, bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse Zahlen, welche mit denen für brenztraubensauren Kalk gerechneten vollkommene Übereinstimmung zeigten. Die erhaltenen Zahlen sind:

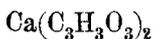
I. 0.1960 Grm. Substanz gaben 0.2405 Grm. Kohlensäure und 0.0510 Grm. Wasser.

II. 1.0750 Grm. Substanz gaben 0.5000 Grm. kohlen-sauren Kalk.

In 100 Theilen:

I.	II.
$C = 33.46$	—
$H = 2.88$	$Ca = 18.67$

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:



welche folgendem Procentgehalt entspricht:

$Ca(C_3H_3O_3)_2$:	Gefunden:
$C = 33.63$	$C = 33.46$
$H = 2.80$	$H = 2.88$
$Ca = 18.69$	$Ca = 18.60$

Zum Überflusse habe ich auch aus dem gewonnenen Kalksalz die Brenztraubensäure nach der von Völkel¹ angegebenen Methode abgeschieden. Die so erhaltene Brenztraubensäure hatte einen Siedepunkt von 165° — 170° C. und zeigte alle schon bekannten Eigenschaften dieser Säure. Sie wurde mit folgenden Resultaten der Analyse unterworfen:

¹ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX., pag. 57.

0·2170 Grm. Substanz gaben 0·3240 Grm. Kohlensäure und 0·0910 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:	Berechnet:
C = 40·78	C = 40·99
H = 4·65	H = 4·54

Das zweite, in Alkoholäther lösliche Product, welches durch die Einwirkung von kohlensaurem Kalk und Wasser gebildet worden war, wurde in folgender Weise gereinigt:

Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterblieb ein farblos-er Syrup, der noch Spuren von brenztraubensaurem Kalk enthielt. Er wurde zunächst durch anhaltendes Erhitzen auf 100° getrocknet und dann aus einer kleinen Retorte im Vacuum destillirt.

Alle Eigenschaften dieses Körpers, wie: Consistenz, Geschmack, sprachen für die Identität mit Glycerin. Dieselbe wurde durch das Verhalten gegen Wasser entziehende Agenzien, sowie durch eine Verbrennung ausser Zweifel gestellt.

Die Zahlen, die ich erhielt, sind die folgenden:

0·1470 Grm. Substanz gaben 0·2100 Grm. Kohlensäure und 0·1160 Grm Wasser.

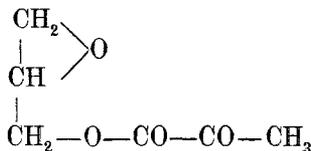
In 100 Theilen:	$C_3H_8O_3$
C = 38·97	C = 39·13
H = 8·84	H = 8·69

Der Zerfall des Brenztraubensäureglycids bei der beschriebenen Reaction verläuft quantitativ und entspricht der oben gegebenen Gleichung.

Obzwar die Constitution durch diese Reaction schon ausser Zweifel gesetzt war, habe ich doch getrachtet, einen weiteren Beweis zu erbringen, und desswegen

II. Die Einwirkung des Natriumamalgams auf den Körper vorgenommen.

Die Richtigkeit der Formel



vorausgesetzt, so muss bei dieser Behandlung der Körper in Milchsäure und Glycerin oder Propylenglycol zerfallen, da von Wislicenus¹ nachgewiesen wurde, dass durch die Einwirkung reducirender Körper auf Brenztraubensäure Milchsäure gebildet wird.

Die gefundenen Thatsachen haben diese Voraussetzung in Bezug auf die Milchsäure bestätigt.

Das zweite Spaltungsproduct jedoch war sicher nicht Glycerin, sondern eine ölige, nicht unzersetztes destillirbare Substanz, welche einen an Aceton erinnernden Geruch besass, aus der ich mich vergeblich bemüht habe, reine Individuen zu isoliren.

Die Einwirkung wurde folgendermassen vorgenommen:

Das in Wasser suspendirte Brenztraubensäureglycid wurde während mehrerer Stunden mit Natriumamalgam auf 100° erhitzt. Die wasserklare, mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit wurde am Wasserbade zur Trockene gebracht und hierauf mit absolutem Äther extrahirt.

Nach dem Verjagen desselben hinterblieb ein saurer hygroskopischer Syrup, der in Wasser leicht löslich war und mit kohlen-saurem Zink neutralisirt wurde.

Die eingeeengte Lösung des Zinksalzes gab nach längerem Stehen eine krystallinische Ausscheidung; dieselbe wurde von der Mutterlauge getrennt und nochmals umkrystallisirt, wobei das Zinksalz in feinen, zu warzenförmigen Gebilden vereinigten Drusen erhalten wurde.

Eine Zinkbestimmung in dem bei 100° getrockneten Salze erhärtete die Identität mit milchsaurem Zink.

2·1030 Grm. Substanz gaben 0·6985 Grm. Zinkoxyd.

Gefunden:	Berechnet:
Zn = 26·65	Zn = 26·75

Untersuchung der Substanz B.

Dieser Antheil stellt ein ziemlich complicirtes Gemisch von Substanzen dar, aus welchen durch die in Weiterem beschriebenen Operationen eine Anzahl von Körpern isolirt werden konnte.

¹ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 126, pag. 227.

Ich beschränke mich darauf, nur kurz die Trennungsmethoden anzugeben.

Circa 200 Grm. des öligen Productes wurde durch Rectification von kleinen Mengen des Körpers *A* befreit, zur Entfernung, eventuell vorhandener Aldehyde mit saurem schwefligsaurem Natron behandelt und hierauf mit Äther ausgeschüttelt. Diese ätherische Lösung enthält Brenztraubensäure. (Dieselbe wurde durch die Analyse, und durch den Vergleich der Calciumsalze als solche erkannt.)

Die wässrige, saures schwefligsaures Natron enthaltende, mit Äther ausgeschüttelte Lösung wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und hierauf wieder mit Äther geschüttelt. Dieser Auszug enthält Acroleïn (dasselbe wurde an seinem Geruche und an dem Siedepunkte erkannt.) Eine Analyse bestätigte überdies die Identität.

Die nach der Entfernung des Acroleïns verbleibende wässrige Lösung wurde zur Trockene gebracht und dann mit absolutem Alkohol extrahirt. In Lösung ging eine kleine Quantität Glycerin, welches durch seine Eigenschaften und durch eine Analyse identificirt wurde.

Die nach der Extraction übrig bleibende Salzmasse wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, neuerdings zur Trockene gebracht, und hierauf mit Alkohol ausgekocht.

Der Alkohol nahm eine kleine Quantität Brenztraubensäure auf und eine zweite syrupöse, nicht zu reinigende Substanz, über deren Natur ich gar nichts Sicheres ermitteln konnte.

Ein Versuch, direct aus dem Destillationsproducte *B* ein Salz (Calciumsalz) herzustellen, gab ebenfalls ein amorphes gummiartiges Product, welches nach Abscheidung des Calcium anscheinend wieder dieselbe amorphe saure Substanz wie oben lieferte.

Der Eingangs erwähnte zähe Rückstand, welcher nach der Destillation in der Retorte verbleibt, und der circa 40% der gesammten Menge ausmacht, setzt der Reindarstellung ebenfalls unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen. Offenbar enthält er harzige, aus Acroleïn entstandene Producte neben den von Depla schon beschriebenen Polyweinsäureglyceriden.

Fasst man die Resultate meiner Untersuchung zusammen, so ergibt sich, dass bei der Destillation der Weinsäure mit Glycerin gebildet werden:

als Hauptproducte:	als Nebenproducte:
Kohlensäure,	Brenztraubensäure,
Wasser,	Acroleïn.
Brenztraubensäureglycid,	
Unkrystallisirbare Substanzen.	

Die Entstehung dieser Substanzen zeigt, dass der Zerfall der Weinsäure bis zu einem gewissen Grade im Sinne der Eingangs gegebenen Gleichung II verläuft und demnach ähnlich der Bildung der Ameisensäure aus Oxalsäure ist.

Vorversuche haben gezeigt, dass das Brenztraubensäureglycid von ausserordentlicher Reactionsfähigkeit ist, und es ist bereits eine Reihe von interessanten Verbindungen gewonnen worden, welche bei der Einwirkung von Ammoniak und Schwefelammonium entstehen. Über diese Verbindungen seien weitere Mittheilungen vorbehalten.
