

## Über brenztraubensauren Glycidäther.

Von **Ferdinand Erhart**,

*Assistenten am chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität zu Prag.*

(Mitgetheilt und vorgelegt von **E. Linnemann** in der Sitzung am 2. Juli 1885.)

Bei einem Versuche, glycerinsauren Glycerinäther durch Destillation einer Mischung von Glycerinsäure und Glycerin darzustellen, zeigte es sich, dass die Glycerinsäure vor der Ätherification in Brenztraubensäure übergeht, und so brenztraubensaures Glycid entsteht.

Die zu diesen Versuchen verwendete Glycerinsäure war aus glycerinsaurem Kalk mittelst Oxalsäure dargestellt und durch wiederholtes Lösen in Alkohol vom Kalksalze möglichst befreit; das Glycerin bei 200° eingedickt.

Glycerinsäure und Glycerin wurden nach gleichen Molekülen vermischt und in Mengen von 400—500 Grm. destillirt.

Bis 120° geht eine saure, wässrige Flüssigkeit über, von da ab entwickelt sich CO<sub>2</sub> und Ärolein und das bei 190 — 240° übergehende, gelbe, ölige Destillat erstarrt bald.

Bei 240° fand Schäumen des Destillationsrückstandes statt, so dass die Destillation unterbrochen werden musste.

Der brenztraubensaure Glycidäther stellt die höher siedenden, erstarrenden Destillationsantheile vor, kann durch Redestillation der niederen Fractionen in noch grösserer Menge erhalten werden und ist durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Weingeist leicht rein zu erhalten.

Der viermal aus Alkohol umkrystallisirte „brenztraubensaure Glycidäther“ stellt vollkommen geruch- und farblose, lange, durchsichtige Nadeln dar, schmilzt bei 82° C., siedet bei 240—241° C., ohne Zersetzung. Der farblose, schwach stechend riechende Dampf, scheint etwas zersetzt zu sein, wenigstens ergaben mehrere Dampfdichtebestimmungen nach V. Mayer im Diphenylamindampf kein sehr befriedigendes

Resultat. Beim Destilliren erstarrt der Äther in der Vorlage zu einer blättrig krystallinischen Masse. In kaltem Wasser wenig löslich, lässt es sich aus heissem leicht umkrystallisiren und wird hiebei in fischschuppenartigen Blättchen erhalten.

Die Analyse ergab:

1.	0·2711 Grm. Substanz	gaben	0·4950 Grm. CO <sub>2</sub>	0·1408 Grm. H <sub>2</sub> O
2.	0·3823 " " "	"	0·6973 " "	0·1994 " "
3.	0·3108 " " "	"	0·5679 " "	0·1628 " "

Berechnet für	Gefunden		
$C_6H_8O_4$	1.	2.	3.
C = 50·5 %	C = 49·78%	49·74	49·80
H = 5·55	H = 5·70	5·81	5·81

Die wässrige Lösung des brenztraubensauren Glycidäthers reagirt neutral, nimmt jedoch beim Kochen saure Reaction an und wird bei längerem Kochen vollständig verseift zu Glycerin und Brenztraubensäure.

Aus der auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampften, verseiften Masse konnte Brenztraubensäure mit Äther ausgezogen werden, während Glycerin zurückblieb.

Die Säure wurde in das Silbersalz verwandelt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Form von glänzendweissen Blättchen zur Analyse gebracht.

1.	0·3642 Grm. Substanz	gaben	0·2012 Ag
2.	0·4370 " " "	"	0·2935 CO <sub>2</sub> 0·0680 H <sub>2</sub> O

Berechnet für brenztraubensaures Silber	Gefunden
$C_3H_3O_3 Ag$	
C = 18·46%	55·21% C
H = 1·53	18·32 H
Ag = 55·38	17·16 Ag

Die Verbrennung des mit CaCO<sub>3</sub> neutralisirten, mit Alkohol möglichst gereinigten Glycerins, das aber noch 2·5% Asche hinterliess, ergab:

0·2120 Substanz	lieferten	0·3026 Grm. CO <sub>2</sub>	0·1708 Grm. H <sub>2</sub> O
-----------------	-----------	-----------------------------	------------------------------

Berechnet für Glycerin $C_3H_8O_3$	Gefunden
$C = 39.30$	$C = 38.91$
$H = 8.69$	$H = 8.91$

Mit Jod und Phosphor konnte das erhaltene Glycerin leicht in Jodallyl übergeführt werden, dessen Quecksilberverbindung bei der Analyse 54.85% Hg ergab, insofern 0.3865 Grm. Quecksilberallyljodid 0.2460 Grm.  $Hg_5$  lieferten. Reines Quecksilberallyljodid verlangt 54.64% Hg. Lässt man die wässrige Lösung von brenztraubensaurem Glycid bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verdunsten, so findet gleichfalls schon Verseifung statt, wesshalb ein so vorbereitetes Präparat keine hinreichend genauen analytischen Resultate geben kann.

So lieferte die Analyse eines derartigen Präparates z. B. in 0.2090 Grm. Substanz 0.3700 Grm.  $CO_2$  0.1093 Grm.  $H_2O$ .

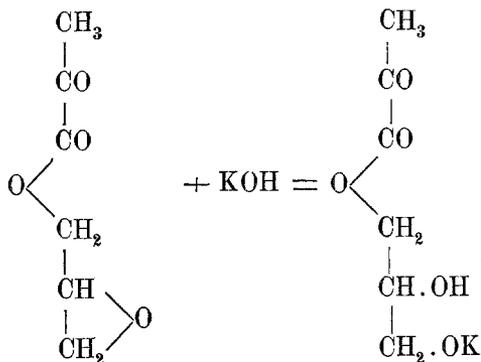
Berechnet für $C_6H_8O_4$	Gefunden
$C = 50.0 \%$	$C = 48.27\%$
$H = 5.55$	$H = 5.78$

Diese Erscheinung tritt auch schon beim Umkrystallisiren des Esters aus heissem Wasser, durch rasches Abkühlen der Lösung ein. Ein solches Präparat ergab in 0.2951 Grm. Substanz 0.5278 Grm.  $CO_2$  0.1407 Grm.  $H_2O$ .

Berechnet für $C_6H_8O_4$	Gefunden
$C = 50.0 \%$	$C = 48.77\%$
$H = 5.55$	$H = 5.22$

Der brenztraubensaure Glycidäther zeigt grosse Neigung, sich mit Metalloxyden direct zu verbinden und so in „Metallsubstituirtre brenztraubensaure Glycerinäther“ überzugehen.

Verdünnte wässrige Kalilösung verliert ihre alkalische Reaction, ohne dass Verseifung eintritt und es entsteht ein Kalium substituirtre brenztraubensaurer Glycerinäther, der in Nadeln krystallisirt erhalten werden kann, nach folgender Gleichung:



Dieser, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirende, in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger lösliche Körper ergab über Schwefelsäure getrocknet:

0·2137 Grm. Substanz 0·9290  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

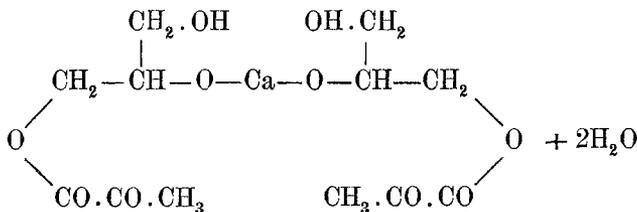
Berechnet für  
 $\text{C}_6\text{H}_9\text{KaO}_5$   
 $\text{Ka} = 19\cdot54\%$

Gefunden  
 $\text{Ka} = 19\cdot46\%$

Auch mit den Hydroxyden von Kupfer, Kalk und Silber erhält man solche Verbindungen.

Die Kalkverbindung stellt durchsichtige, glänzende Krystalle dar, die an der Luft verwittern und in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Ich erhielt aus:

0·3214 Grm. Subst. 0·0462 Grm.  $\text{CaO}$  entsprechend  $10\cdot26\%$  Ca, während die Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} =$



$10\cdot05\%$  Ca verlangt.

Die Silberverbindung stellt man dar, indem man frisch gefälltes Silberoxyd mit einer heiss gesättigten Lösung von brenztraubensaurem Glycidäther gerade so lange erwärmt, bis beim Abkühlen kein unveränderter Äther mehr ausgeschieden

wird. Durch freiwillige Verdunstung erhält man alsdann die Ag-Verbindung in büschelförmig verwachsenen weissen Nadeln. Die Analyse ergab:

1. 0·1895 Grm. Substanz 0·0760 Grm Ag
2. 0·3098 „ „ 0·3000 Grm. CO<sub>2</sub> 0·1060 H<sub>2</sub>O

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> AgO <sub>5</sub>	Gefunden
C = 26·76 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	C = 26·42 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H = 3·34	H = 3·77
Ag = 40·14	Ag = 40·10

Die ähnlich dargestellte Kupferverbindung krystallisirt in prachtvoll tiefblau glänzenden Krusten, die in kaltem Wasser schwierig, leichter in heissem löslich sind.

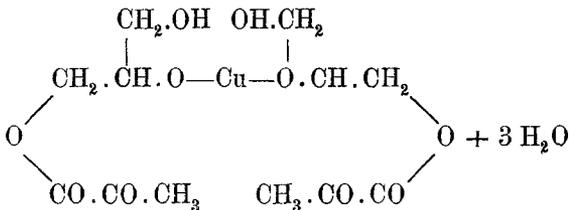
Die Analyse dieses, wie die anderen Metallverbindungen, im Exsiccator getrockneten Präparates ergab:

1. 0·2843 Substanz 0·0508 CuO
2. 0·1702 „ 0·0303 „
3. 0·3637 „ 0·4343 Co<sub>2</sub> — 0·1865 Grm. H<sub>2</sub>O
4. 0·3620 „ 0·4351 Co<sub>2</sub> — 0·1852 Grm. H<sub>2</sub>O

Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O
C = 32·80 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H = 5·46
Cu = 14·35
Gefunden

1.	2.	3.	4.
Cu = 14·27 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Cu = 14·18 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	C = 32·55 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	C = 32·71 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
		H = 5·66	H = 5·66

Die Bildungsweise und Zusammensetzung der Kupferverbindung entspricht also der Structurformel:



Sie lässt sich nicht ohne Krystallwasser darstellen. Bei höherer Temperatur im Luftstrome entweicht zwar Wasser, aber die Kupferverbindung selbst zerfällt wieder in den anhydridischen Äther, das brenztraubensaure Glycid und Kupferoxyd. Letzteres bleibt zurück, während der Äther abdestillirt und dann krystallinisch erstarrt.

Man kann desshalb kein Trockenproduct von constanter Zusammensetzung erhalten.

Dass man bei der Darstellung dieser Verbindungen jede überflüssige Erwärmung des brenztraubensauren Glycidäthers mit den Metalloxyden vermeiden muss, weil sonst Verseifung vor sich geht, ist selbstverständlich.

Bei der Einwirkung von Brom auf brenztraubensauren Glycidäther entsteht „Bibrombrenztraubensäure“ und eine ölige, bromhaltige, offenbar den Glycerinrest enthaltende Substanz, deren Studium noch nicht abgeschlossen ist.

Diese Producte wurden bei 4—5ständigem Erwärmen von je 10 Grm. Ester und 80 Grm. Brom auf 100° C. in zugeschmolzenen Röhren, unter Abspaltung von HBr erhalten.

Der Röhreninhalt, nach dem Verjagen von Br und HKr durch entsprechendes Erwärmen über KOH gestellt, krystallisirt bald.

Durch Absaugen und viermaliges Umkrystallisiren aus heissem Chloroform, konnte die Bibrombrenztraubensäure rein erhalten werden. Aus Chloroform umkrystallisirt, enthält sie 1 Molekül Krystallwasser, entsprechend der Formel  $C_3H_2Br_2O_3 + H_2O$  und stellt ein weisses Krystallpulver dar, das bei 89° C. schmilzt.

In Wasser ist sie leicht löslich, und wird aus dieser Lösung in durchsichtigen, an der Luft verwitternden Nadeln erhalten, die aber 2 Moleküle Krystallwasser einschliessen:  $C_3H_2Br_2O_3 + 2H_2O$ .

Das aus Chloroform umkrystallisirte Präparat ergab folgende Analysen:

1. 0·2115 Grm. Substanz	0·3000 Grm. Ag Br
2. 0·2423     "     "	0·3437     "     "
3. 0·4545     "     "	0·2265 Grm. CO <sub>2</sub> 0·0710 Grm. H <sub>2</sub> O
4. 0·3904     "     "	0·1970     "     " 0·0671     "     "

Berechnet für $C_3H_2Br_2O_3 + H_2O$	Gefunden	
C = 13·63%	1. 60·33% Br	2. 60·33% Br
H = 1·51	3. 1·71 H	4. 1·92 H
Br = 60·60	3. 13·59 C	4. 13·75 C

Die aus Wasser krystallisirte Säure gab in

0·3622 Grm. Substanz      0·4774 Grm. AgBr

Berechnet für $C_3H_2Br_2O_3 + 2H_2O$	Gefunden
Br = 56·73%	Br = 56·07%

Ist es nach dem Vorausgehenden sicher, dass bei der Einwirkung von Glycerinsäure auf Glycerin, brenztraubensaurer Glycidäther entsteht, so kann es bei einem Vergleich der hier gemachten Mittheilungen mit den Angaben Böttinger's<sup>1</sup> über seine „Glycuvinsäure“ nicht einen Augenblick zweifelhaft sein, dass diese Substanz, welcher die Zusammensetzung  $C_8H_{10}O_6$  zukommen soll, und welche er bei der Destillation von Glycerinsäure erhielt, identisch mit dem brenztraubensauren Glycid ist.

Eine Glycuvinsäure existirt nicht, die Interpretationen Böttinger's sind unzutreffend, seine Analysen mit unreinen, theilweise verseiften brenztraubensauren Glycidäther vorgenommen. Die angeblichen glycuvinsäuren Salze finden ihre Erklärung in der Existenz der metallsubstituirten brenztraubensauren Glycerinäther.

Es gelang bei mehrfachen Versuchen nicht, durch Destillation der, zur vorliegenden Arbeit verwendeten Glycerinsäure, Glycuvinsäure (brenztraubensauren Glycidäther) zu erhalten. Stets wurden nur die von Moldenhausner<sup>2</sup> nachgewiesenen Zersetzungsproducte der Glycerinsäure, nämlich:  $CO_2$ , Essigsäure, Brenzweinsäure und Brenztraubensäure erhalten. Böttinger stellte die Glycerinsäure aus ihrem Bleisalze dar. Moldenhausner wies nach, dass selbst weisses glycerinsaures Blei noch Glycerin zurückhalte, wonach sich das Auftreten von brenztrau-

<sup>1</sup> Böttinger, Berl. Ber. X. 266; XIV. 316.

„ Anal. 196. 92.

<sup>2</sup> Moldenhausner, Anal. 131. 323.

bensaurem Glycidäther bei der Destillation von Glycerinsäure aus glycerinsaurem Blei, von selbst erklärt.

In der That genügte es, obiger reiner, aus Calciumglycerat dargestellten Säure 1—2<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Glycerin zuzusetzen, um in den Destillationsproducten sofort brenztraubensauren Glycidäther nachweisen zu können. Ebenso leicht lässt sich erkennen, dass das von Schlagghdenhauffen<sup>1</sup> aus Weinsäure und Glycerin dargestellte sogenannte „Pyruvin“ C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> nichts Anderes ist, als brenztraubensaures Glycid.

Ein Vergleich zwischen, aus Weinsäure und Glycerin, zu diesem Zwecke dargestellten „Pyruvin“ und dem aus Glycerinsäure und Glycerin erhaltenen Ester, stellte dies zweifellos fest.

---

<sup>1</sup> Schlagghdenhauffen, Compt. rend. 74. 672.