

Eine Synthese der Isoäpfelsäure

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1892.)

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Essigsäureanhydrid, das zur Mässigung der Reaction in Benzol gelöst worden war, erhielt Kleemann¹ das dimoleculare Acetylcyanid, welches schon vorher Hübner² bei seinen Arbeiten über das einfache Acetylcyanid beobachtet und untersucht hatte.

Beide Forscher geben an, dass sich dieses Dicyanacetyl bei der Behandlung mit Säuren oder Basen in Essigsäure und Blausäure spalte.

Bei der Thatsache, dass man oftmals unter besonderen Bedingungen den sonst bei der Verseifung beobachteten Zerfall der Cyanide in ihre Componenten vermeiden konnte, war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, aus dem dimolecularen Acetylcyanid zu einer kohlenstoffreicheren Säure zu gelangen. Zahlreiche Versuche, bei denen ich nebenbei auch die Kleemann'sche Darstellung des Di-acetylcyanides abänderte, liessen erkennen, dass durch die zur Darstellung von Ketonsäuren aus Säurecyaniden übliche Methode, nämlich durch Behandeln mit rauchender Salzsäure in der Kälte und darauf folgendes Kochen mit verdünnter Salzsäure, der Zerfall des Di-acetylcyanides in Blausäure und Essigsäure vermieden wird, dass hingegen neben Essigsäure noch Isoäpfelsäure entsteht.

Die Darstellung des Cyanides und die Verseifung wurde auf folgende Art ausgeführt.

¹ Ber. der deutsch. chem. Ges. zu Berlin, XVIII. Jahrg. S. 256.

² Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 120, S. 334 und Bd. 124, S. 318.

In eine starke Flasche von 200 cm^3 Inhalt goss ich 16 cm^3 Essigsäureanhydrid und 74 cm^3 Äther, der durch längeres Stehen über Chlorcalcium getrocknet worden war, stellte die Flasche in Eiswasser und führte nach und nach unter wiederholtem Schütteln der Mischung 10 g gepulvertes Cyankalium ein. Die hernach mit einem Korke gut verschlossene Flasche liess ich zwei Stunden hindurch im Eiswasser stehen. Dann leitete ich in die noch durch Eiswasser gekühlte Flasche einen langsamen Strom von getrocknetem Chlorwasserstoffgas ein und liess die hierauf verschlossene Flasche durch 24 Stunden im kalten Wasser. Nach Ablauf dieser Zeit goss ich die über der fast weissen, voluminösen Salzmasse stehende Flüssigkeit auf ein Filter, das zum Absaugen vorgerichtet war, gab auf den Rückstand neuerdings Äther, decantirte wieder und brachte endlich den ganzen Inhalt der Flasche auf das Filter. Durch Absaugen mit der Pumpe und durch Andrücken der teigigen Masse an das Filter, wurde dieselbe fast fest und die ätherische Lösung möglichst vollständig getrennt. Die letztere liess beim Verdunsten, das ich im Vacuum über Natronkalk beendete, das Cyanid in Form von gelb gefärbten, grossen Blättchen zurück, die durch Liegen auf porösem Porzellan vollkommen trocken wurden.¹ Aus 16 g Essigsäureanhydrid erhielt ich durchschnittlich $3\cdot5\text{ g}$ Cyanid, d. i. 32% der theoretischen Menge. Dieses noch unreine Product wurde bei den späteren Versuchen der Verseifung unterworfen. Zur vollständigen Reinigung des Cyanides habe ich dasselbe im Vacuum destillirt und das wieder erstarrte Destillat aus warmem, verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt (69° C.) und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen bewiesen die Identität mit dem von Hübner und Kleemann dargestellten Dicyanacetyl.

Zur Verseifung brachte ich 3 g des Cyanides in ein Kölbchen, das in Eiswasser stand, goss zunächst tropfenweise 4 cm^3 bei 0° gesättigter Salzsäure ein, verschloss das Kölbchen und fügte erst nach mehreren Stunden nochmals die gleiche

¹ Oftmals bleibt auch nach mehrtägigem Stehen das Cyanid flüssig, kann aber dann sofort durch die bekannten Mittel zur Behebung des Krystallisationsverzuges krystallisirt erhalten werden.

Quantität rauchender Salzsäure hinzu. Nach 24 Stunden verdünnte ich den Inhalt mit Wasser, erwärmte das nun mit einem Rückflusskühler verbundene Kölbchen durch eine Stunde auf dem Wasserbade und dampfte den Inhalt endlich in einer Schale unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockene ein. Den Rückstand übergoss ich mit Äther, erwärmte gelinde und filtrirte die ätherische Lösung vom ausgeschiedenen Salmiak ab. Der mehrmals mit Äther erschöpfte Rückstand war fast weiss und bestand nur aus Salmiak, die ätherische Lösung aber liess beim Verdunsten eine rein weisse, oder nur wenig gelb gefärbte krystallisirte Substanz von etwas brenzlichem Geruche zurück. Die Eigenschaften dieser Substanz führten zur Vermuthung, dass hier eine isomere Äpfelsäure vorlag. Mittelst obigen Verfahrens erhielt ich aus 3 g Cyanid $2\frac{1}{4}$ g trockener Säure, d. i. 77% der theoretisch für die Bildung von Äpfelsäure berechneten Menge. Zur genaueren Prüfung dieser Säure löste ich sie in Wasser, filtrirte die etwas trübe Lösung und gab Bleiacetat im grossen Überschusse hinzu. Es entstand dadurch zunächst ein flockiger, voluminöser Niederschlag, der beim längeren Stehen, oder schneller beim Erwärmen krystallinisch wurde und sich rasch auf dem Boden des Gefässes abschied. Der Niederschlag wurde gewaschen, mit wenig Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei durch Filtriren und wiederholtes Aufgiessen von warmen Wasser getrennte Lösung brachte ich über Schwefelsäure im Vacuum zur Trockne. Den farblosen, krystallinischen Rückstand liess ich, weil er noch nach Essigsäure roch, mehrere Tage über Natronkalk im Vacuum stehen. Die nunmehr geruchlose Substanz wurde zur Analyse im Vacuum bei 60° C. getrocknet. Ihre procentische Zusammensetzung führt zur Formel einer Äpfelsäure.

0·2623 g Substanz gaben 0·3461 g Kohlendioxyd und 0·1061 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6O_5$
C	35·98	35·81
H	4·49	4·48

Die Säure ist in Wasser, Weingeist oder Äther leicht löslich, ihr Schmelzpunkt liegt bei 138°C ., jedoch tritt schon einige Grade vorher eine Gasentwicklung unter Erweichen der Substanz ein. Beim Eindampfen ihrer Lösung scheint diese Zersetzung im geringen Grade ebenfalls stattzufinden. Gegen Oxydationsmittel ist die Säure ziemlich beständig. Eine Probe wurde mit concentrirter Salpetersäure eine Stunde hindurch auf dem Wasserbade erwärmt und dennoch krystallisirte nach dem Verdunsten die Säure wieder fast unverändert aus. Die mit Ammoniak neutralisirte Säurelösung gibt noch bei grosser Verdünnung mit Bleiacetat einen Niederschlag. Concentrirtere Lösungen werden auch durch Chlorbaryum oder Silbernitrat, nicht aber durch Chlorcalcium gefällt.

Silbersalz. Die mit Silbernitrat in der mit Ammon neutralisirten Säurelösung entstandene Fällung ist zunächst gelblich und amorph. Beim Trocknen wird der Niederschlag krystallinisch und bildet Krystallnadeln, die ziemlich lichtempfindlich sind. Das lufttrockene Salz gab bei der Analyse:

0·2233 g Substanz, 0·1133 g Kohlendioxyd, 0·0247 g Wasser, 0·1383 g Silber.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{Ag}_2$
C	13·83	13·79 ⁰ / ₀
H	1·23	1·14
Ag	61·93	62·1

Barytsalz. Eine ziemlich concentrirte Lösung des Ammonsalzes der Säure wird durch Baryumacetatlösung sogleich gefällt. Der Niederschlag ist anfangs amorph, wird aber beim Kochen krystallinisch. Er ist auch in heissem Wasser nur wenig löslich. Zur Analyse wurde das Salz mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das lufttrockene Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser, von denen ein Molekül schon über Chlorcalcium, das zweite Molekül aber erst bei 180° vollkommen abgegeben wird.

- I. 0·3756 g lufttrockene Substanz verloren über Chlorcalcium 0·0218 g Wasser, bei 180° 0·0427 g. 0·2549 g des bei 180° getrockneten Salzes gaben 0·1650 g CO_2 , 0·0383 g Wasser und 0·1849 g Baryumcarbonat.

II. 0·3384 g lufttrockene Substanz gaben 0·0795 g Wasser, 0·1967 g Kohlendioxyd und 0·2198 g Baryumcarbonat.

III. 0·3414 g lufttrockene Substanz gaben 0·2606 g Baryumsulfat.

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_4O_3Ba + 2H_2O$
	II.	III.	
C.....	15·86	—	15·74%
H.....	2·61	—	2·62
Ba.....	45·19	44·89	44·91

Endlich

	Gefunden I.	Berechnet
		5·8
	11·37	für 2 Mol. Wasser 11·80
		für das wasserfreie Salz
C.....	17·66	17·84%
H.....	1·66	1·49
Ba.....	50·48	50·92

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Säurelösung gegen Bleiacetat, das zunächst einen amorphen Niederschlag erzeugt, der beim Erwärmen sich zu Klumpen zusammenballt, aber mit einem grossen Überschusse von essigsaurem Blei krystallinisch wird und sich rasch abscheidet. Der krystallinische Niederschlag stellt unter dem Mikroskope rhombische Blättchen dar. Die Analyse desselben lässt vermuthen, dass hier ein Doppelsalz mit essigsaurem Blei vorliegt. Thatsächlich gibt der gut gewaschene Niederschlag beim Erwärmen mit Schwefelsäure nach Essigsäure riechende Dämpfe ab.

Die beim Schmelzen der Säure eintretende Zersetzung liess erkennen, dass die Säure dabei glatt in Kohlendioxyd und Milchsäure zerfällt.

1·3916 g im Vacuum bei 70° getrocknete Säure gaben beim mehrstündigen Erhitzen auf 170° 0·4539 vorher getrocknetes Kohlendioxyd; während nach der Berechnung 0·4569 g Kohlendioxyd auftreten sollten.

Die Milchsäure wurde nach Überführung in das Zinksalz durch die Beobachtung desselben unter dem Mikroskope und durch die Wasser- und Zinkbestimmung nachgewiesen.

0·3300 g lufttrockenes Salz gaben bei 120° 0·0604 g Wasser und 0·0910 g Zinkoxyd.

	Gefunden	Berechnet für (C ₈ H ₅ O ₃) ₂ Zn + 3H ₂ O
Krystallwasser	18·30	18·18 ⁰ / ₀
Zn	22·12	21·89

Durch obige Beobachtungen ist die Identität dieser Säure mit der Isoäpfelsäure, welche Schmoeger¹ aus der Monobromisobornsteinsäure durch Einwirkung von Silberoxyd erhielt, unzweifelhaft nachgewiesen, dagegen stimmt der Schmelzpunkt der Säure, der Wassergehalt des Barytsalzes und das wasserfreie Silbersalz, sowie endlich das Verhalten der neutralisirten Säurelösung nicht mit den Eigenschaften der von Böttinger² aus der Brenztraubensäure dargestellten Isoäpfelsäure überein.

Der Umstand nun, dass Di-acetylcyanid eine Verbindung der Formel C₆H₆O₂N₂, Isoäpfelsäure von der Formel C₄H₆O₅ liefert, wird einigermaßen dadurch verständlich, dass schon bei der Einwirkung von kalter concentrirter Salzsäure Essigsäure abgespalten wird. Das Auftreten von Essigsäure habe ich dadurch nachgewiesen, dass ich die nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Anwendung eines Rückflusskühlers zurückgebliebene Flüssigkeit zur Bindung der Salzsäure mit Silbersulfat ausfällte und der Destillation unterwarf. Im Destillat habe ich die Essigsäure zunächst qualitativ nachgewiesen, ferner auch durch Titration zu bestimmen versucht. Es fanden sich dabei zwei Drittel der berechneten Menge vor.

Ich bin eben beschäftigt das Verhalten anderer dimolecularer Säurecyanide in dieser Weise zu prüfen, um wo möglich auch einige Anhaltspunkte zur Aufklärung ihrer bisher noch unbekanntten Constitution zu erhalten.

¹ Journal für prakt. Chemie, Bd. 14, S. 81, Bd. 19, S. 168, Bd. 24, S. 38.

² Ber. der deutsch. chem. Ges. zu Berlin, Bd. XIV, S. 148, Bd. XVII, S. 144.