

Studien über die synthetische Bildung von Mesoweinsäure und Traubensäure

von

Fritz Pollak.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1894.)

Im Jahre 1864 hat A. Schöyen¹ auf synthetischem Wege eine Verbindung dargestellt, welche er Glycoweinsäure nannte. Diese Säure krystallisirte selbst nicht; die Untersuchung einer Anzahl ihrer Salze führte jedoch zu der Vermuthung, dass eine Isomere der Weinsäure vorliege. Sie wurde durch Einwirkung von Blausäure auf wässrige Glyoxallösung und Verseifung des wahrscheinlich entstandenen Cyanhydrins, das Schöyen nicht zu isoliren vermochte, mit Kali erhalten. Bald darauf hat Strecker² auf einem ähnlichen Wege (Verseifen des hypothetischen Cyanhydrins des Glyoxals mit Salzsäure) eine Substanz erhalten, die er als Traubensäure erkannte und welche, wie er selbst sagt, durchaus verschieden von der Säure Schöyen's ist.

Ich habe eine neue Untersuchung dieses Gegenstandes in Angriff genommen, um die widersprechenden Angaben einer Controle zu unterziehen. Andererseits schien es mir wahrscheinlich, dass das Additionsproduct des Glyoxals mit Cyanwasserstoffsäure unter geänderten Versuchsbedingungen doch darstellbar sei. Solche Dicyanhydrine, die aller Voraussicht nach sehr umlagerungsfähig sein mussten, wurden bisher überhaupt

¹ Ann. d. Chem. u. Pharm., 132, 168.

² Zeitschr. f. Chem., 1868, 216.

nicht erhalten, und deshalb schien eine darauf hinzielende Untersuchung nicht ohne Interesse zu sein.

Wie ich gleich vorausschicken will, ist es mir gelungen, das erwartete Glyoxaldicyanhydrin zu isoliren, welches ich, mit Rücksicht auf seine zu erwähnende Umsetzung, von nun an als Mesoweinsäurenitril (Butan, 1. 4. Nitril, 2. 3. Diol) benennen will. Weiters war ich auch in der Lage, die widersprechenden Angaben aufzuklären.

Im Nachfolgenden soll der Gang meiner Untersuchung im Einzelnen geschildert werden.

Das Glyoxal, welches ich zu meiner Arbeit verwendete, habe ich nach der von Forcraud¹ angegebenen Methode erhalten und gereinigt, wobei ich nur einige geringfügige Abänderungen traf, um die Ausbeute zu erhöhen und ein möglichst ungefärbtes Product zu erhalten. Zu diesem Zwecke kühlt man die Cylinder, in welchen Paraldehyd, Wasser und Salpetersäure über einander geschichtet wurden, von aussen mit Eiswasser. Die Reaction verläuft dadurch etwas langsamer, was von Vortheil für die Ausbeute an Glyoxal zu sein scheint. Sowie das Gemisch homogen geworden ist, was nach mehreren Tagen der Fall ist, befreit man es von den flüchtigen Producten der Oxydation durch Abdestilliren im Vacuum. Dadurch verhindert man eine stärkere Färbung des Rückstandes, welche beim Abdampfen auf dem Wasserbade bei grösseren Mengen unvermeidlich ist. Der zähe Rückstand war nur schwach gelblich gefärbt und wurde weiterhin, wie Forcraud angibt, behandelt (Fällung mit Kalk, Fällung mit basisch essigsäurem Blei). Zum Schlusse wurden die überschüssige Essigsäure und das Wasser ebenfalls durch Destillation im Vacuum entfernt. So erhält man endlich das Glyoxal in 23—24procentiger Ausbeute (Forcraud gibt dieselbe zu 18⁰/₁₀₀ an) als hellgelbe, in der Wärme zähflüssige Masse, welche in der Kälte ganz hart wird und in diesem Zustande nur schwer in absoluten Alkohol geht. Für meine Versuche habe ich dieselbe in einer grossen Quantität Alkohol aufgenommen und habe diese Lösung so weit concentrirt, dass 1 l derselben 250 g Glyoxal enthielt.

¹ Bull. de la soc. chim., 41, 24.

Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Glyoxal.

Schöyen und Strecker haben die Einwirkung von Glyoxal auf Blausäure in wässriger Lösung vorgenommen, und dies mag wohl auch der Grund sein, dass es Ersterem trotz wiederholter Versuche nicht gelang, das Cyanhydrin herzustellen. Die Lösung färbt sich vielmehr, wie er selbst angibt, rasch braun und zersetzt sich gänzlich unter Abscheidung humusartiger Substanzen. Nimmt man jedoch die Einwirkung in alkoholischer Lösung vor, so tritt Dunkelfärbung der Lösung nur dann ein, wenn man sie einer zu hohen Temperatur aussetzt.

Nach mehrfachen vergeblichen Versuchen hat sich das folgende Verfahren als sehr brauchbar erwiesen: In eine verschliessbare Flasche wurden 120 cm^3 der alkoholischen Glyoxal-lösung von der angegebenen Concentration eingebracht und mit alkoholischer Blausäure versetzt, so zwar, dass die Blausäuremenge in etwa 5procentigem Überschusse in Anwendung gebracht wurde. Die theoretisch erforderliche Menge ergibt sich aus der Gleichung:



Die Blausäure, die ich verwendet habe, wurde durch Einleiten von gasförmigem Cyanwasserstoff in absoluten Alkohol dargestellt und hatte bei den verschiedenen Versuchen einen Gehalt von 0.25 — 0.45 g Cyanwasserstoff im Cubikcentimeter.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet eine Einwirkung nur in untergeordneter Weise statt, und die Flüssigkeit behält ihre hellgelbe Farbe bei. Nach dem Verjagen des Alkohols blieb unverändertes Glyoxal zurück, und es konnte die Bildung eines krystallisirenden Körpers nur in Spuren nachgewiesen werden. Rascher und vollständiger erfolgt hingegen die Einwirkung bei etwas erhöhter Temperatur, wenn die verschlossene Flasche während einer Stunde auf 80 — 90° im Wasserbade erhitzt wurde.¹ Die Lösung ist nach dieser Zeit dunkel honiggelb geworden und hinterlässt nach dem Abdestilliren des Alkohols

¹ Ich überzeugte mich durch Bestimmung der unverbraucht gebliebenen CNH-Mengen von dem Verlaufe des unter verschiedenen Bedingungen stattgehabten Processes.

im Vacuum eine braungelbe, dickflüssige Masse, welche gewöhnlich erst nach mehrstündigem Stehen Krystalle abzuscheiden beginnt. Schliesslich erstarrt sie ganz zu einem krystallinischen Brei. Wird aber das Erhitzen durch zu lange Zeit oder auf zu hohe Temperatur vorgenommen, dann findet eine Steigerung der Ausbeute nicht statt, wohl aber sind in der Flasche braune harzartige Ausscheidungen zu bemerken. Ebenso nachtheilig ist die Verwendung zu grosser Quantitäten Blausäure. Steigt der Überschuss über 10%, so findet dieselbe Erscheinung statt.

Nachdem das Reactionsproduct erstarrt ist, wird dasselbe in einer grossen Menge absoluten Äthers (möglichst alkoholfrei) aufgenommen, wodurch eine braungelbe, harzige Masse (*A*) gefällt wird, während der Äther den grössten Theil mit weingelber Farbe auflöst. Die Lösung trocknet man vortheilhaft durch Schütteln mit festem Chlorcalcium und fügt gleichzeitig kohlen-sauren Kalk zu, um geringe Mengen freier Säuren abzustumpfen; dabei findet auch Klärung der Lösung statt, welche anfangs von suspendirten Partikeln der Substanz *A* getrübt war. Ist die Lösung völlig neutral geworden, so filtrirt man, destillirt einen Theil des Äthers bei möglichst niedriger Temperatur ab und verdunstet den Rest langsam in flachen Schalen über Öl im Vacuum. Sowie die Lösung syrupöse Consistenz angenommen hat, beginnt die Ausscheidung von ziemlich grossen Krystallen, die sich auf dem Boden der Schale zu einem festen Kuchen vereinigen und nach mehrtägigem Stehen das Ganze breiig erstarren machen. Diese krystallinische Ausscheidung (*B*) wird an trockener Luft durch Absaugen von der zähen Mutterlauge (*C*) befreit, und kann durch Aufgiessen von absolutem Äther vollständig entfernt werden.

Untersuchung von *B*.

B stellt nunmehr ein schwach braun gefärbtes Product dar, welches in Wasser sehr leicht löslich ist. Die Lösung ist ziemlich zersetzlich, da sie nach kurzer Zeit Blausäure entwickelt. Desswegen habe ich vorgezogen, die Krystalle in Äther zu lösen. Dabei wird noch eine geringe Quantität des Productes *A* abgeschieden, die Lösung lässt sich aber nunmehr

durch Schütteln mit Thierkohle (bei gewöhnlicher Temperatur) leicht entfärben und liefert ein farbloses Filtrat, aus welchem sich durch Abdunsten im Vacuum prachtvolle, glänzende, farblose Krystalle gewinnen lassen. Ich erhielt diese Verbindung in wechselnder Ausbeute. Dieselbe hängt ab von Zufälligkeiten, deren Ursache sich nicht ermitteln liess, und schwankt zwischen 5% und 20% der berechneten Menge. Unter Anderem erhielt ich aus 200 g Glyoxal 54 g reines Mesoweinsäurenitril.

Das Mesoweinsäurenitril krystallisirt monoklin. Die Krystalle werden beim längeren Liegen undurchsichtig, bräunen sich und machen diese Veränderung namentlich dann sehr rasch durch, wenn sie nicht vollkommen rein und trocken sind. Das völlig reine Product ist etwas beständiger und lässt sich auch aus Wasser umkrystallisiren. Beim Erhitzen bräunt sich die Substanz und schmilzt unter totaler Zersetzung bei 131° (corr.).¹ Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht, in Chloroform und Amylalkohol schwer, in Schwefelkohlenstoff nahezu unlöslich und ist durch ihr eminentes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Beim raschen Verdunsten einer ätherischen Lösung bilden sich ganz charakteristische dünne Blättchen, die sich zu concentrisch gruppirten Krystallvegetationen anordnen oder auch in einzelnen haarförmigen, mannigfach verbogenen Krystallnadeln vorkommen. Besonders schön wird es erhalten, wenn eine verdünnte ätherische Lösung langsam abdunsten gelassen wird. Herr Ad. Stengel hatte die Freundlichkeit, das Mesoweinsäurenitril im mineralogischen Institute des Herrn Prof. A. Schrauf einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Hier sein Bericht:

»Krystallsystem: monoklin.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.8627 : 1 : 1.4782$.

$$\eta = 90^\circ 49\frac{1}{2}'.$$

Parallelschalig gebaute, theils dicktafelförmig, theils säulchenförmig ausgebildete Krystalle, an denen nachstehende Flächen auftreten:

$$(001)(111)(11\bar{1})(112)(11\bar{2})(012)(023)(101)(\bar{3}10).$$

¹ Dieser Zersetzungspunkt variirt etwas und ist abhängig von der Art des Erhitzens.

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$$001:\bar{1}11 = 66^{\circ}41'$$

$$001:111 = 65^{\circ}38'$$

$$111:\bar{1}11 = 73^{\circ}00'$$

Diagonale Auslöschung, optisch positiv, Austritt zweier Axen auf 001.«

Die Analyse der im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

1. 0·2656 g Substanz gaben 0·4147 g Kohlensäure und 0·0916 g Wasser.
2. 0·2667 g Substanz gaben 0·4192 g Kohlensäure und 0·0876 g Wasser.
3. 0·2502 g Substanz gaben 0·3937 g Kohlensäure und 0·0825 g Wasser.
4. 0·1952 g Substanz gaben bei 21·7° C. und 749 mm Druck 43·25 cm³

Stickstoff.

5. 0·1804 g Substanz gaben bei 15° C. und 753 mm Druck 39·5 cm³

Stickstoff.

Gefunden in 100 Theilen:

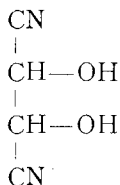
	1.	2.	3.	4.	5.
C	42·58	42·86	42·91	—	—
H	3·83	3·64	3·66	—	—
N	—	—	—	24·74	25·35

Aus diesen Zahlen rechnet sich die Formel $C_4H_4N_2O_2$, welche verlangt:

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	42·85	42·78
H	3·57	3·71
N	25·00	25·04

Die durch die gegebene Formel vorausgesetzte Moleculargrösse würde beweisen, dass das beschriebene Reactionsproduct das nach der Formel



constituirte Glyoxaldicyanhydrin darstellt. Da eine Moleculargewichtsbestimmung durch Schmelzpunktserniedrigung wegen der Zersetzlichkeit der Substanz keine Aussicht auf Erfolg zu haben schien, so habe ich dieselbe durch Ermittlung der Siedepunktserhöhung vorgenommen, wobei als Lösungsmittel absoluter Äther Verwendung fand. Dieselbe ergab, wie die folgende Tabelle zeigt, Werthe, die in genügender Übereinstimmung mit dem von der Formel verlangten Moleculargewichte stehen.

	1.	2.	Berechnet
Substanzmenge	0·4370 g	0·4420 g	—
Menge des Lösungsmittels	22·8195 g	23·0515 g	—
Siedepunktserhöhung	0·28°	0·315°	—
Gefundenes Moleculargewicht ...	143 ¹	127	112

Eine Bestätigung erhielt die angegebene Constitutionsformel noch durch den Umstand, dass bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein Diacetylproduct entsteht. Ausserdem erhielt ich bei Behandlung des Mesoweinsäurenitrils mit Kali und Benzoylchlorid nach der von Baumann² angegebenen Methode ein in Wasser unlösliches Benzoylproduct, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Äther zu 67 bis 69° C. gefunden wurde. Auf eine nähere Untersuchung dieses Körpers bin ich nicht eingegangen.

Diacetylmesoweinsäurenitril.

Nach mehrfachen Versuchen habe ich folgende Darstellungsmethode dieses Körpers am vortheilhaftesten befunden: Mesoweinsäurenitril wird in der zur Lösung gerade hinreichenden Menge Essigsäureanhydrid gelöst und durch einige Stunden im Wasserbade auf etwa 60° C. erwärmt. Die Lösung färbt sich hiebei dunkelgelb und liefert nach dem Abdunsten des Anhydrids eine zähflüssige Masse, welche beim Reiben

¹ In diesem Falle scheint der verwendete Äther nicht ganz trocken gewesen zu sein.

² Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 3218.

mit dem Glasstabe unter starker Wärmeentbindung sogleich krystallinisch erstarrt. Löst man die Rohkrystallisation in Äther, so lässt sich die erhaltene Lösung durch Schütteln mit Thierkohle in der Kälte völlig entfärben und liefert beim allmähigen Abdunsten des Lösungsmittels farblose, glänzende, wohlausgebildete, prismenförmige Krystalle, die von allen gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 75—77° C. (corr.). Die Substanz besitzt schwach süßes Geschmack. Ihre Bildung erfolgt nahezu quantitativ; ich erhielt an reinem Producte 85 bis 90% der berechneten Menge.

Die Analysen stimmten mit den theoretischen Werthen annähernd überein:

1. 0·2030 g Substanz gaben 0·3654 g Kohlensäure und 0·0848 g Wasser.
2. 0·2059 g Substanz gaben 0·3718 g Kohlensäure und 0·0739 g Wasser.
3. 0·2193 g Substanz gaben bei 17·5° und 752 mm Druck 28·1 cm³

Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_3N_2O_4$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	48·98	49·08	49·24	—
H	4·08	4·64	3·98	—
N	14·28	—	—	14·66

Besonders gut ausgebildete, schöne, massive Krystalle des Diacetylproductes wurden gewonnen, wenn eine ätherische oder essigsäure Lösung (Eisessig) langsam abdunsten gelassen wurde. Besonders aus letzterer Lösung bilden sich grosse, glasglänzende Tafeln, die nicht selten eine Länge bis zu 5 mm erlangen. Herr Hofrath v. Lang hatte die Güte, dieselben einer krystallographischen Bestimmung zu unterwerfen und theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 0·7150 : 1 : 0·6809.$$

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Flächen (100), welche durch die Flächen (010) und (111) begrenzt werden.«

Die beiden beschriebenen Substanzen, das Mesoweinsäurenitril und die Diacetylverbindung desselben erwiesen sich bei der Untersuchung im Lippich'schen Halbschattenapparate, wie zu erwarten war, als optisch inactiv. Hieraus ergab sich die Folgerung, dass hier das Nitril einer inactiven Weinsäure vorliege; es konnte also nur noch zweifelhaft sein, ob durch Verseifung mit Salzsäure Traubensäure oder Mesoweinsäure entstände.

Bildung von Mesoweinsäure durch Einwirkung von Salzsäure.

Wie eingangs erwähnt, hat Strecker bei der gleichzeitigen Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxal Traubensäure erhalten. Mein reines Nitril lieferte zu meinem Erstaunen nur Mesoweinsäure.

Behufs Gewinnung derselben habe ich 4 g des reinen Nitrils in wenig Wasser gelöst und mit 24 g einer 22 procentigen Salzsäure versetzt. Nach fünfstündigem Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade und weiterem dreistündigem Kochen auf dem Sandbade ist die Verseifung beendet. Die klare Lösung hatte sich hiebei dunkel gefärbt und entwickelte schon auf Zusatz von Kali stark Ammoniak. Behufs gänzlicher Entfernung der überschüssigen Salzsäure dampfte ich zur Trockne, nahm den Rückstand in Wasser auf und fällte die mit Silberoxyd behandelte Lösung mit basisch essigsaurem Blei. Das gut gewaschene, in Wasser suspendirte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und vom Schwefelblei befreit, gab ein Filtrat, welches sich durch Behandeln mit Thierkohle ganz entfärben liess. Aus der hinreichend concentrirten Lösung schieden sich schon nach kurzer Zeit Krusten ab, die aus kleinen, farblosen Krystallblättchen zusammengesetzt waren. Die Säure erwies sich als stickstofffrei, ausserordentlich leicht löslich in Wasser und gibt alle die charakteristischen Reactionen der Mesoweinsäure. Unter Anderem ist sie optisch inactiv, durch Gypswasser nicht fällbar, gibt ein leicht lösliches saures Kalisalz und enthält Krystallwasser. Die Analyse der zur Gewichtsconstanz getrockneten Säure ergab Werthe, die mit den aus der Formel $C_4H_6O_6$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

0·2775 g gaben 0·3230 g Kohlensäure und 0·0965 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_6O_6$	Gefunden
C	32·00	31·74
H	4·00	3·86

Die lufttrockene Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, wie die Bestimmung zeigt:

0·3077 g lufttrockene Säure ergaben nach dem Trocknen über Schwefelsäure, später bei 100° einen Gewichtsverlust von 0·0302 g.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_6O_6 + H_2O$	Gefunden
H_2O	10·71	9·81

Aus den angeführten Eigenschaften der Säure ergibt sich, dass dieselbe identisch mit Mesoweinsäure ist. Die Identität findet fernere Bestätigung durch den Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz, den ich zu 140—143° C. (corr.) gefunden habe. Bischoff und Walden,¹ die zuletzt genaue vergleichende Untersuchungen über die Schmelzpunkte der verschiedenen Weinsäuren ausgeführt haben, bestimmten den Schmelzpunkt der Mesoweinsäure wie folgt:

Beginn des Schmelzens: 139—140° C.

Klar von Krystallen: 142·5—143° C.

Einen weiteren Beleg für die Identität meiner Säure mit Mesoweinsäure fand ich durch die Bestimmung des Krystallwassergehaltes des Kalksalzes, welches ich nach der Vorschrift von Kekulé² dargestellt habe. Dasselbe krystallisirte aus der verdünnten salzsauren Lösung auf Zusatz von Ammoniak nach einigen Stunden in kleinen Krystallen aus, welche conform den Beobachtungen, die Kekulé¹ gemacht hat, 3 Moleküle Krystallwasser enthielten.

¹ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 14, 713.

² Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XXII, 1815.

Die Analyse lieferte Werthe, die mit den theoretischen übereinstimmen:

0·3846 g wasserfreie Substanz gaben beim Abglühen 0·1152 g Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca$	Gefunden
Ca	21·27	21·39

0·5066 g lufttrockene Substanz nahmen beim Trocknen bei 100° ab um 0·0768 g, entsprechend etwa 2 Molekülen Krystallwasser. Beim ferneren Erwärmen auf 100—170° entstand ein weiterer Gewichtsverlust von 0·0380 g.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca+3H_2O$	Gefunden
H ₂ O	22·31	22·66

Ich vermochte nachzuweisen, dass Mesoweinsäure das einzige Product ist, welches bei der geschilderten Verseifung entsteht. Vor Allem ist die Ausbeute an Mesoweinsäure eine sehr gute, indem ich bei der Verarbeitung von 4 g Nitril 4 g völlig reine Säure erhielt, welche Menge einer 75 procentigen Ausbeute gleichkommt. Ferner habe ich bei der Verseifung insbesondere auf die Entstehung der Traubensäure Rücksicht genommen, konnte dieselbe jedoch nicht auffinden. Weder in den zuerst auskrystallisirenden Partien, noch in den letzten Laugen war durch Gypslösung eine Ausscheidung zu bewirken. Überdies zeigten die verschiedenen Krystallfractionen stets denselben Schmelzpunkt, welcher oben angeführt wurde.

Dieses Resultat erscheint im ersten Augenblicke befremdlich, weil es den Strecker'schen Angaben direct widerspricht, nach welchen hier ausschliesslich Traubensäure zu erwarten war. Dieser Widerspruch könnte dadurch erklärt werden, dass Strecker bei der Verseifung zu lange Zeit auf hohe Temperatur erhitzt und dadurch die primär entstandene Mesoweinsäure in Traubensäure umgelagert hat, entsprechend den Beobachtungen,

welche Dessaignes¹ hierüber gemacht hat. Strecker kann aber auch, infolge der von ihm eingehaltenen Bereitungsweise, die Mesoweinsäure übersehen haben. Aus der sehr kurz gehaltenen Mittheilung ist nämlich zu folgern, dass Strecker zwei verschiedene Kalksalze bei der Aufarbeitung des verseiften Glyoxaldicyanhydrins erhalten haben dürfte, und zwar ein schwerlösliches, welches Strecker untersucht hat, das beim Neutralisiren der Lösung mit kohlensaurem Kalk ausgefallen ist, das in Essigsäure unlöslich war und demnach traubensauren Kalk vorstellte. Die essigsäure Lösung, die Strecker durch Extraction des Kalksalzes erhalten hat, könnte die Mesoweinsäure enthalten haben; denn frisch gefällter mesoweinsaurer Kalk ist vor seinem Übergang in die krystallinische Modification nach Przybytek² sehr leicht in Essigsäure löslich. Nachdem Strecker über die Ausbeuten keine Angaben macht, so ist eine endgiltige Entscheidung hierüber vorläufig nicht zu treffen.

Untersuchung von C.

Nach dem Auskrystallisiren des Mesoweinsäurenitrils hinterblieb ein brauner Syrup, welcher noch Stickstoff enthielt und nach mehrwöchentlichem Stehen an der Luft oder im Vacuum über Schwefelsäure geringe Krystallmengen abschied, die sich als Mesoweinsäurenitril erwiesen. Nach dem Entfernen derselben hinterblieb eine durchsichtige, dickflüssige Masse, die bei weiterem, mehrmonatlichem Stehen keine Veränderung zeigte. Da dieselbe aller Voraussicht nach noch Mesoweinsäurenitril enthält, eine gewinnbare Abscheidung desselben aber nicht mehr eintrat, so habe ich versucht, mit Hilfe der leicht zu reinigenden Acetylverbindung die Abtrennung durchzuführen. Zu diesem Behufe wurde die Masse in einer grossen Menge Essigsäureanhydrid, in dem sie sehr leicht löslich ist, aufgenommen (50 g Rückstand in etwa 200 *cm*³ Essigsäureanhydrid). Diese Lösung wurde mehrere Stunden am Wasserbade auf etwa 60° erwärmt und hierauf durch

¹ Bull. de la soc. chim., 1865, III, 34.

² Ber. d. d. chem. Gesellsch., XVII, 1414.

Destillation im Vacuum vom Essigsäureanhydrid befreit. Die zurückbleibende, noch warme, dünnflüssige Masse wurde in circa 17 Äther eingegossen, wodurch eine raschere Lösung bewirkt wird; der grösste Theil wird leicht vom Äther aufgenommen und bildet eine hellgelbe, klare Lösung; zugleich scheidet sich aber eine geringe Menge eines harzigen Productes aus. Aus der filtrirten Flüssigkeit resultirt nach dem Verjagen des Lösungsmittels eine ölige Masse, die nach mehrstündigem Stehen reichliche Mengen noch ziemlich gefärbter Krystalle ausschied. Diese haften so fest am Boden der Schale, dass die nicht krystallisirenden Mutterlaugen durch Abgiessen zum allergrössten Theil entfernt werden können. Es sei hier gleich erwähnt, dass sich aus diesen Laugen weitere Krystallmengen nicht abschieden. Desshalb habe ich versucht, durch Destillation einen isolirbaren Körper zu gewinnen. Dabei geht erstlich Essigsäure über und weiter ein dickliches Öl, welches bald krystallinisch erstarrt. Bei weitem der grösste Theil wird aber unter Bildung nicht condensirbarer gasiger Zersetzungsproducte total zersetzt. Die Krystalle erwiesen sich als ein Gemenge der beiden Acetylproducte.

Der letzte Rest der Laugen lässt sich von der Krystallmasse durch Pressen zwischen Papier mit Leichtigkeit abtrennen. Der Presskuchen bildet eine gelblichweisse Krystallmasse, welche sich in Äther schon in der Kälte ziemlich leicht löst. Nach dem Entfärben der Flüssigkeit mit Thierkohle erhält man beim Einengen schöne, farblose, nadelförmige Krystalle, die augenscheinlich verschieden von dem Diacetylmesoweinsäurenitril waren; wohl aber vermochte ich das Auftreten des letzteren Körpers in geringen Mengen auch hier nachzuweisen. Das neu erhaltene Product besass einen um 18° höheren Schmelzpunkt als das Diacetylmesoweinsäurenitril, hatte keinen süssen Geschmack und war etwas leichter löslich; hieraus geht hervor, dass ein neuer Körper vorliegt. Die durchgreifende Trennung der beiden Acetylproducte ist eine ziemlich mühevollen Arbeit, da die Löslichkeitsdifferenzen beider gering sind und eigentlich nur Äther zur Trennung Verwendung finden kann. Durch Einhaltung des folgenden Kunstgriffes ist es mir schliesslich gelungen, die Reindarstellung der Substanz vorzunehmen. Ich habe je 3 g des

Gemisches in der zur Lösung eben erforderlichen Menge Äther aufgenommen und die Lösung im partiellen Vacuum (circa 300 *mm* Druck) abgedunstet. Nunmehr schied sich, offenbar infolge der schwereren Löslichkeit, ein niedriger schmelzendes Gemenge beider Acetylproducte in undeutlich krystallisirten Formen am Rande der Schale aus, während sich auf dem Boden derselben schön ausgebildete, nadelförmige Krystalle absetzten, welche einen höheren Schmelzpunkt zeigten. Die Krystallfractionen von gleichem Schmelzpunkt, die ich bei Aufarbeitung vieler Partien erhielt, wurden vereint, wiederholt umkrystallisirt und in gleicher Weise wie früher getrennt, bis endlich bei weiterem Umkrystallisiren eine Veränderung des Schmelzpunktes nicht mehr eintrat. Dieser lag jetzt constant bei 97—98° C. (corr.).

Diese Substanz ist, wie aus den später zu beschreibenden Versuchen hervorgeht, unbedingt als

Diacetyltraubensäurenitril

zu bezeichnen. Sie bildet, nach dem angegebenen Verfahren gereinigt, völlig geschmacklose, prächtig glänzende, derbe Krystallnadeln, die in Wasser löslich sind. Aus concentrirter Essigsäure, in der es beim Erwärmen leicht löslich ist, krystallisirt es beim allmäligen Abdunsten in grossen Tafeln oder Prismen, die sehr gut ausgebildet sind und lebhaften Glasglanz besitzen.

Herr Hofrath v. Lang hatte abermals die grosse Güte, dieselben krystallographisch zu untersuchen:

»Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1 \cdot 2569 : 1 : 2 \cdot 6102$$

$$ac = 97^{\circ} 15'$$

Die Krystalle sind Platten oder Prismen, je nachdem die Flächen (001) allein oder in Verbindung mit den Flächen (100) vorherrschend sind. Ausserdem wurden noch die Flächen (110) und untergeordneter die Flächen (011) beobachtet.«

Die Analyse dieser Verbindung ergab Zahlen, die in gewünschter Übereinstimmung mit den für die Formel $C_8H_8N_2O_4$ stehen.

1. 0·1866 g Substanz gaben 0·3323 g Kohlensäure und 0·0730 g Wasser.
2. 0·2445 g Substanz gaben 0·4402 g Kohlensäure und 0·0905 g Wasser.
3. 0·1962 g Substanz gaben bei 18° C. und 740·5 mm Druck 25·25 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₈ H ₈ N ₂ O ₄
	1.	2.	3.	
C	48·56	49·10	—	48·98
H	4·34	4·11	—	4·08
N	—	—	14·44	14·28

Diese Zahlen stimmen, wie ersichtlich, mit den für das beschriebene Diacetylmesoweinsäurenitril berechneten überein. Bei der unzweifelhaften Verschiedenheit der beiden Körper, welche sich aus ihrem ganzen Verhalten ergibt, war hier nur an eine Isomerie zu denken. Die geringe Differenz in den Schmelzpunkten (21°) schien von Anfang an die Möglichkeit einer Polymerie auszuschliessen. In der That überzeugte ich mich durch die Bestimmung der Moleculargewichte beider Körper von der Richtigkeit dieser Annahme. Die Bestimmung wurde wieder mit Hilfe der Beckmann'schen Methode mit folgenden Resultaten vorgenommen.

Substanz	Gewicht der Substanz	Lösungs- mittel	Gewicht des Lösungs- mittels	Siede- punkts- erhöhung	Gefundenes Molecular- gewicht	Berechnetes Molecular- gewicht
1. Diacetylmeso- weinsäurenitril	0·3942 g	Äther	24·233 g	0·162° C.	210·9	} 196
2. Diacetyltrauben- säurenitril	0·3892 g	Äther	24·042 g	0·168° C.	202·4	

Die beiden Acetylproducte erwiesen sich, wie voraus-
zusehen war, als optisch inactiv. Hieraus, sowie aus den oben
angeführten Gründen, war es in hohem Grade wahrscheinlich,
dass die zwei vorliegenden stereoisomeren Verbindungen sich
zu einander verhalten würden, wie die spaltbare Modification
der Weinsäure zur inactiven, nicht spaltbaren Form derselben.

Es war also zu erwarten, dass durch Verseifung des letzt-erhaltenen Productes Traubensäure entstehen müsse. Diese Voraussetzung hat sich denn auch vollkommen bestätigt.

Bildung von Traubensäure durch Einwirkung von Salzsäure.

Es wurden 6 g des reinen Acetylproductes mit 20·5 g 22 procentiger Salzsäure versetzt und genau so behandelt, wie dies bei der Darstellung der Mesoweinsäure angegeben worden ist. Dabei wurde Gewicht darauf gelegt, die früher angegebene Dauer der Verseifung genau einzuhalten, um unter völlig gleichen Bedingungen zu arbeiten. Auch die Aufarbeitung des Reactionsproductes wurde in gleicher Weise vorgenommen. Nach dem Fällen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhielt ich beim Eindampfen der filtrirten Lösung schwach gelblich gefärbte Krystalle, welche durch Abpressen und einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser leicht völlig rein erhalten werden konnten.

Die Säure bildet glasglänzende, trikline Tafeln, die in Wasser weit schwerer löslich sind als Mesoweinsäure und welche Herr Hofrath v. Lang einer krystallographischen Untersuchung unterzog. Aus dieser ergibt sich die Identität dieser Substanz mit Traubensäure als völlige Gewissheit. Die Resultate dieser Messungen sind:

Gemessen wurden die Winkel:

$\left. \begin{array}{l} pp' = 77^{\circ} 42' \\ p'b = 68 \ 48 \end{array} \right\}$	$77^{\circ} 19'$ gerechnet	
$\left. \begin{array}{l} p'q' = 62 \text{ appr.} \\ q'r' = 51 \ 17 \end{array} \right\}$	62 35	„
$p'q' = 72 \text{ appr.}$	71 1	„
$b'q' = 51 \ 35$	51 25	„
$br' = 84 \ 32$	84 17	„

Rechnung und Bezeichnung nach Rammelsberg, II, 101.

Die erhaltene Traubensäure enthält Krystallwasser, welches bei 110° vollständig abgegeben wird, und gibt bei der Analyse die mit den berechneten Werthen der Traubensäure übereinstimmenden Zahlen:

0·2411 g Substanz gaben 0·2799 g Kohlensäure und 0·0842 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_6O_6$	Gefunden
C	32·00	31·66
H	4·00	3·88

Folgende Resultate ergaben zwei bei etwas verschiedenen Temperaturen durchgeführte Krystallwasserbestimmungen:

1. 0·2697 g Substanz nahmen beim Trocknen bei 100° ab um 0·0286 g.
2. 0·3894 g Substanz nahmen beim Trocknen bei 110° ab um 0·0445 g.

	Berechnet für $C_4H_8O_7$	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	10·71	10·64	11·42

Weitere Belege für die Identität meiner Säure mit Traubensäure sind der Schmelzpunkt, den ich bei der lufttrockenen Substanz zu 196—199° C. gefunden habe, während die bei 100—110° getrocknete sich unter theilweiser Zersetzung bei 199—201° verflüssigte. Bischoff und Walden haben in der früher citirten Abhandlung auch den Schmelzpunkt der Traubensäure sehr sorgfältig ermittelt und fanden:

Spurenweises Erweichen: 200—203°.

Klar von Krystallen: 203—206·5°.

Die Säure gab, wie nicht anders zu erwarten, mit Gypswasser einen krystallinischen Niederschlag von traubensaurem Kalk, welcher in Essigsäure nicht, wohl aber in Salzsäure löslich war. Auch das saure Kalisalz zeigt die charakteristische Schwerlöslichkeit des sauren traubensauren Kalis.

Bei der Verseifung meines Diacetyltraubensäurenitrils habe ich die Traubensäure in einer 84procentigen Ausbeute erhalten. Dabei hat sich nicht die geringste Spur Mesoweinsäure gebildet, da die gesammte Säuremenge bis zum letzten Tropfen die bekannten triklinen Krystalltafeln lieferte.

Neben dem Diacetyltraubensäurenitril konnten weitere charakterisirbare Reactionsproducte aus (C) nicht isolirt werden.

Ebensowenig gelang die Abscheidung des Nitrils aus dieser Masse.

Ich habe daher versucht, aus dem Acetylproduct zum Traubensäurenitril zu gelangen. Da aber durch die Einwirkung schon ganz verdünnter Alkalien eine totale Zersetzung eintritt, mussten diese Versuche aufgegeben werden. Sowohl das freie Nitril, als auch das Acetylproduct geben nämlich bei Einwirkung von Alkalien sofort eine dunkelgelbe Lösung, welche schwach nach Ammoniak riecht.

Da ferner die Möglichkeit vorlag, dass das Traubensäurenitril bei Einwirkung von Blausäure auf Glyoxal nicht direct gebildet wurde, sondern erst durch Umlagerung aus dem Mesoweinsäurenitril hervorgegangen war, so habe ich sowohl mit dem Mesoweinsäurenitril, als auch mit dem Acetylproduct desselben Versuche unternommen, durch welche eine solche Umlagerung herbeigeführt werden sollte. Bei der grossen Empfindlichkeit des Nitrils für Wasser und Säuren konnten die Versuche nur mit alkoholischen und ätherischen Lösungen ausgeführt werden. Aber selbst durch anhaltendes Erhitzen einer concentrirten ätherischen Lösung auf 100° oder durch Erhitzen einer mit alkoholischer Blausäure versetzten Lösung trat eine Verwandlung des Mesoweinsäurenitrils in Traubensäurenitril nicht ein. Der grösste Theil der Substanz blieb unverändert und konnte wieder gewonnen werden, während ein kleiner Theil eine tiefergehende Zersetzung erlitt.

Auch das Diacetyltraubensäurenitril konnte nicht umgelagert werden. Weder beim Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid, noch durch Erhitzen dieser Lösung unter Zugabe von Acetylchlorid auf $100-130^{\circ}$ erhielt ich ein positives Resultat. Eine Umlagerung war niemals zu beobachten, da aus den Lösungen das Acetylproduct unverändert wieder gewonnen werden konnte. Andere Substanzen konnten begreiflicherweise bei der Zersetzlichkeit dieser Cyanproducte nicht in Verwendung gezogen werden.

Diese negativen Versuche haben insofern ein Interesse, als durch sie der Beweis erbracht ist, dass das Diacetyltraubensäurenitril, welches aus der Masse C erhalten wurde, nicht erst bei der Acetylierung durch Umlagerung entstanden ist. Das

Nitril der Traubensäure muss demnach in der Masse *C* fertig gebildet enthalten gewesen sein und dürfte sich durch freiwillige Umlagerung des primär gebildeten Mesoweinsäurenitrils beim langen Stehen gebildet haben. Für diese Annahme spricht der Umstand, dass ich bei der Aufarbeitung der Laugen *C*, die frisch dargestellt waren, das Acetylproduct des Traubensäurenitrils nicht isoliren konnte. Eine Umlagerung der Mesoweinsäure in Traubensäure, allerdings bei höherer Temperatur, hat bereits Jungfleisch¹ erwähnt; man kann nun recht gut die Annahme machen, dass die labileren Cyanverbindungen sich leichter, also schon bei gewöhnlicher Temperatur in einander umwandeln.

Die von meinen und Strecker's Beobachtungen vollkommen differenten Angaben Schöyen's dürften wohl darauf zurückzuführen sein, dass Schöyen sein Reactionsproduct nicht zu reinigen vermochte. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte die Glycowsäure Schöyen's ein Gemisch von Glycolsäure mit wenig Mesoweinsäure gewesen sein. Die Löslichkeitsverhältnisse der Salze, die er anführt, zeigen theilweise Übereinstimmung mit den Löslichkeitsverhältnissen der mesoweinsauren Salze. Schöyen hat die Verseifung des Additionsproductes des Glyoxals mit Cyanwasserstoff mit Hilfe von Ätzbaryt oder Ätzkali durchgeführt. Da in diesen Lösungen gewiss noch unverändertes Glyoxal enthalten war, welches bei dieser Behandlungsweise unbedingt in Glycolsäure übergehen musste, so erhielt Schöyen bei der Fällung mit Blei einen Niederschlag, in welchem Glycolsäure und Mesoweinsäure enthalten waren, da auch glycolsaures Blei (basisch) in Wasser unlöslich ist. Eben dieser Glycolsäuregehalt war auch Ursache, dass Schöyen seine freie Säure kaum zur Krystallisation zu bringen vermochte.

In den dickflüssigen Laugen *C*, die, wie oben angegeben trotz mehrmonatlichem Stehen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten, ist auch noch viel unverändertes Glyoxal vorhanden. Man kann sich hievon leicht Überzeugung verschaffen durch die Einwirkung von Phenylhydrazin. Versetzt man eine

¹ Ber. d. d. chem. Gesellsch., V, 985.

wässrige Lösung der Mutterlaugen *C* mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsäurem Natron, wie dies Pickel¹ angibt, so fällt beim gelinden Erwärmen eine reichliche Menge des krystallisirten Glyoxaldiphenylhydrazons aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus concentrirtem Alkohol alle die angegebenen Eigenschaften zeigte und einen Schmelzpunkt von 167—169° besass (Pickel gibt denselben zu 169—170° C. an). Ebenso ist auch die salzsaure Verbindung dieses Hydrazons identisch mit dem von Pickel erhaltenen, da dasselbe bei 155 bis 156° C. schmolz.

Was schliesslich die gleich anfangs erwähnte Ausscheidung *A* angeht, die äusserst hygroskopisch ist, so will ich nur erwähnen, dass aus derselben charakterisirbare Producte nicht zu erhalten waren. Ich konnte nur ermitteln, dass dieselbe stickstoffhältig ist und kein Glyoxal enthält.

Ich erfülle zum Schlusse die angenehme Pflicht, Herrn Hofrath v. Lang, sowie Herrn Adolf Stengel meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Die beiden Herren haben die krystallographische Bestimmung meiner Substanzen in ausserordentlich liebenswürdiger Weise übernommen und durchgeführt.

Weiterhin sei es mir auch gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, der mir im Laufe dieser Arbeit zu jeder Zeit Förderung angedeihen liess, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

¹ Ann. d. Chem. u. Pharm., 232, 231.
