Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band VII. Jahrgang 1877.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1877.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 1. Dezember 1877.

Herr Erlenmeyer spricht:

1) Ueber Hydroxysäuren.

a) Dihydroxypropionsäure, Di- und Monohydroxybernsteinsäure.

Bei der weiteren Verfolgung meiner Untersuchung über Hydroxysäuren habe ich auch einige complicirter zusammengesetzte Verbindungen wie Glycerinsäure, Weinsäure und Aepfelsäure der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure bei 130° ausgesetzt. Es zeigte sich zunächst, dass aus den drei genannten Säuren ebenfalls Ameisensäure abgespalten wird. Die Untersuchung der neben dieser auftretenden Körper ist noch nicht beendet; sie ist sehr erschwert, weil, wie es scheint, die anfangs entstandenen aldehydischen Spaltungsprodukte zum Theil Condensation erfahren.

Ganz besonders interessant ist das Verhalten der Aepfelsäure. Da dieselbe von der einen Seite betrachtet, als α Hydroxysäure von der anderen als β Hydroxysäure erscheint, so konnte man vermuthen, dass sie sich zum Theil als α- zum Theil als β-Säure spalten würde.

Nach dem Erkalten der Röhren, in welchen die Aepfelsäure mehrere Stunden mit verdünnter Schwefelsäure ($1\,SO_4H_2 : 3$ Wasser) auf 130° erhitzt wurde, zeigt sich zunächst ein sehr erheblicher krystallinischer Niederschlag

in der Flüssigkeit, der sich als reine Fumarsäure erwies. Beim Oeffnen der Röhren entweicht unter mässigem Druck CO_2 und die Flüssigkeit enthält (neben noch unveränderter Aepfelsäure) Aethylaldehyd und Ameisensäure. Wenn man die neugebildeten Körper entfernt und die klare Flüssigkeit wieder erhitzt, so bilden sich von neuem dieselben Produkte, aber nach Schätzung in grösster Menge die Fumarsäure. Es ist bis jetzt nicht gelungen, Milchsäure, welche man als Vorläufer der Ameisensäure und des Aethylaldehyds vermuthen könnte, mit Sicherheit nachzuweisen.

Das Auftreten von CO_2 veranlasste mich zu versuchen, ob dieselbe nicht aus der Fumarsäure abgespalten werde, da wie ich früher beobachtete, die analog zusammengesetzte Zimmtsäure leicht eine solche Veränderung erleidet. Es zeigte sich, dass die Fumarsäure in der That unter Bildung von Kohlendioxyd zersetzt wird, dass nebenbei aber merkwürdiger Weise auch Ameisensäure, etwas Kohlenmonoxyd und Aethylaldehyd entstehen. (Von letzterem scheint ein Theil in Crotonaldehyd verwandelt zu werden). Ja es ist hier sogar möglich gewesen eine geringe Menge eines Zinksalzes zu gewinnen, das in der Form des gährungsmilchsauren Zinks krystallisirte.

Es entsteht nun die Frage, ob die Fumarsäure unter (scheinbar denselben) Bedingungen, unter welchen sie aus Aepfelsäure entsteht, auch wieder in dieselbe übergehen kann, oder ob das neben CO_2 aus ihr entstehende Spaltungsproduct, die Acrylsäure, in saurer Flüssigkeit sich mit Wasserbestandtheilen zu gewöhnlicher Milchsäure zu verbinden im Stande ist, die dann ihrerseits in Aethylaldehyd und Ameisensäure gespalten wird. Mit der experimentellen Entscheidung dieser Frage bin ich beschäftigt.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass auch Weith Berl. Ber. 10. 1744. Aepfelsäure mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt hat. „Unter totaler Zersetzung der Aepfelsäure

entstanden Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aldehyd." Die Aepfelsäure war in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung bis zur Siedetemperatur 135° eingekocht worden. Dann wurde sie noch bis zur Beendigung der Gasentwicklung am aufsteigenden Kühler gekocht. Es geht hieraus hervor, dass Weith viel concentrirtere Schwefelsäure einwirken liess als ich und desshalb weder die Bildung von Fumarsäure noch die von Ameisensäure beobachten konnte.

b) Monohydroxypropionsäuren.

Ueberführung der Paramilchsäure in Gährungsmilchsäure.

Strecker hat Fleischmilchsäure durch Erhitzen auf 130—140° in Anhydrid verwandelt und aus diesem durch längeres Kochen mit Wasser Gährungsmilchsäure erhalten. Wislicenus hat diesen Versuch mit reiner Paramilchsäure wiederholt und die Angabe von Strecker bestätigt gefunden. Da nun die Paramilchsäure ganz andere Salze bildet, wie die Gährungsmilchsäure, hielt ich es für interessant, die aus beiden Säuren zu erhaltenden Chlorpropionsäurester mit einander zu vergleichen. Es ergab sich, dass die beiden in ganz gleicher Weise dargestellten Ester denselben Geruch, denselben Siedepunkt und dasselbe specifische Gewicht besassen. Danach war schon zu vermuthen, dass beide durch Verseifung und Substitution des Chlors durch Hydroxyl[1]) — zur gewöhnlichen Milchsäure führen würden. Diese Vermuthung hat sich dann auch bestätigt. Alle Krystallisationen des dargestellten Zinksalzes zeigten die Form, Löslichkeit und den Krystallwassergehalt des gährungsmilchsauren Zinks. Es geht hieraus hervor, dass durch Ersetzung des Hydroxyls in der Paramilchsäure durch Chlor die von Wis-

1) Diese zwei Reactionen liessen sich in einer Operation durch Erhitzen mit Wasser bewerkstelligen.

licenus angenommene geometrische Isomerie verschwindet und auch nicht wieder zum Vorschein kommt, wenn das Chlor wieder durch Hydroxyl substituirt wird.

Versuche zur Darstellung der Wislicenus'schen Aethylenmilchsäure.

Wie ich schon früher mittheilte war mir die Gewinnung des aethylenmilchsauren Zinks nach Wislicenus aus Fleischmilchsäure nicht gelungen. Die damals verwendete Fleischmilchsäure war nach der Methode von Liebig dargestellt. Nachdem nun Wislicenus eine von der Liebig'schen abweichende kürzere Methode bekannt gemacht hatte, bediente ich mich auch noch dieser, indem ich mit peinlicher Gewissenhaftigkeit den Angaben von Wislicenus folgte. Ich erhielt denn auch bei der Fällung des Zinksalzes mit Alkohol in der That eine alkoholische Mutterlauge, die beim Eindampfen eine geringe Menge einer amorphen Masse hinterliess. Diese besass aber einen so entschiedenen Fleischextractgeruch, dass ich sie sofort auf Stickstoff prüfte. Schon beim Erhitzen einer Spur der amorphen Masse auf dem Platinspatel entwickelten sich Dämpfe, die ein darüber gehaltenes Curcumapapier sofort stark braun färbten. Als diese Masse einige Zeit in einem mit Filtrirpapier bedeckten Gefäss an der Luft gestanden hatte, war sie feucht geworden und es hatten sich Krystallwarzen abgeschieden, die sich nachdem die gelbe Mutterlauge mit Alkohol davon entfernt worden war, als gährungsmilchsaures Zink erwiesen. Die Mutterlauge wieder verdampft und an der Luft stehen gelassen, zeigte dieselben Erscheinungen und so noch mehrmals, bis zuletzt eine sehr geringe Menge einer amorphen sehr stickstoffreichen Masse übrig blieb, die aber noch zinkhaltig war. Drei Jahre nachdem ich

diesen Versuch ausgeführt hatte, theilte Klimenko Berl. Ber. 9. 1604 mit, dass er ebenso wie ich das in Alkohol leicht lösliche Zinksalz von Wislicenus aus der Fleischmilchsäure nicht erhalten habe.

Da Klimenko nicht angegeben hat, ob die zu seinem Versuch verwendete Fleischmilchsäure nach Liebig's oder nach Wislicenus' Methode dargestellt war, so entschloss ich mich noch einmal Fleischmilchsäure nach beiden Methoden aus demselben Fleischextract zu bereiten und beide Producte neben einander in Zinksalze zu verwandeln und diese in der Weise zu behandeln wie es Wislicenus angiebt. Das Resultat war dasselbe wie ich es früher erhalten. Das fleischmilchsaure Zink nach Liebig krystallisirte bis auf den letzten Tropfen, das nach Wislicenus verhielt sich genau so wie ich es oben beschrieben habe.

Mittlerweile hat Linnemann angegeben, dass acrylsaures Natron mit einer wässerigen Lösung von Natronhydrat bei 100° in hydracrylsaures und äthylenmilchsaures Natron, ungefähr zu gleichen Theilen, umgewandelt würde. Auch diesen Versuch habe ich — in Gemeinschaft mit Herrn F. Fischer — ausgeführt, um endlich einmal die Aethylenmilchsäure kennen zu lernen. Diess war mir aber immer noch nicht vergönnt: Wir erhielten neben unveränderter Acrylsäure nur Hydracrylsäure, deren Natronsalz bei 143° schmolz. Da Linnemann nicht genau angiebt, wie er seinen Versuch ausgeführt hat, so ist es möglich, dass wir unter anderen Bedingungen arbeiteten wie er, und nur desshalb ein anderes Resultat bekamen.

Auch aus den Mutterlaugen der β Jodpropionsäure, deren uns freilich nicht sehr grosse Quantitäten zu Gebote standen, konnten wir nach den Angaben von Wislicenus Berl. Ber. 9. 1208 bisher keine andere Aethylenmilchsäure, als Hydracrylsäure gewinnen. Doch sollen diese Versuche

wiederholt werden, sobald uns eine grössere Menge von Jodpropionsäuremutterlauge zur Verfügung steht[2]).

Was zuletzt die Bildung der Wislicenus'schen Aethylenmilchsäure aus Aethylencyanhydrin anbelangt, so wurde hier schon vor zwei Jahren (vgl. Inauguraldissertation von Adolf Kaysser München 1875 S. 34) nachgewiesen, dass man beim Kochen von Aethylencyanhydrin mit Salzsäure keine andere Aethylenmilchsäure, als Hydracrylsäure erhält. Daraufhin hat Wislicenus Berl. Ber. 8. 1207. seine Aethylenmilchsäure aus Aethylencyanhydrin einer nochmaligen Untersuchung unterworfen und darin auch Hydracrylsäure gefunden, die Hauptmasse scheint aber wie früher Aethylenmilchsäure gewesen zu sein.

Da nun Wislicenus das Aethylencyanhydrin nicht mit Salzsäure, sondern mit Alkalihydrat[3]) zersetzte, so hielt ich es für angemessen, auch einen Versuch in dieser Art auszuführen. Vollkommen reines Aethylencyanhydrin wurde allmälig mit einer Lösung von Natronhydrat, aus Natrium bereitet, zu-

---

2) Ich will bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass es uns gelungen ist, aus der Glycerinsäure regelmässig 89 bis 90 Proc. der theoretischen Menge an β Jodpropionsäure zu erzielen, während Mulder Berl. Ber. 9. 1908 angiebt, dass er die Hälfte der theoretischen Menge erhalten habe und dazu bemerkt: „Mehr wird man in Folge vieler Nebenreactionen, die nicht zu vermeiden sind, wohl nicht erhalten können." Wir bringen Glycerinsäure und Jodphosphor in dem von Beilstein vorgeschriebenen Verhältniss direct zusammen; nach kurzer Zeit beginnt eine sehr heftige Reaction, nach deren Verlauf eine dunkelbraune syrupförmige Flüssigkeit entstanden ist. Manchmal tritt nach einigen Minuten eine zweite weniger heftige Reaction ein, deren Resultat eine hellgelbe Flüssigkeit ist. Sollte diese zweite Reaction nicht von selbst eintreten, so muss sie durch Erhitzen hervorgerufen werden. Die nach dem Erkalten krystallisirte Masse wird durch Auskochen mit Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff erschöpft. Man erhält sogleich reine Säure, die manchmal höchstens etwas gelblich gefärbt ist.

3) vgl. Liebigs Annalen 128. 6.

sammengebracht und bis zum Aufhören der Ammoniakbildung erhitzt. Das erhaltene Produkt wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Das aus dem ersten Auszug erhaltene Salz fing schon bei 120° an zu schmelzen. Es zeigte sich aber, dass ihm eine in kaltem Alkohol lösliche an der Luft zerfliessliche gelblich gefärbte stickstoffhaltige Substanz, die schon bei der Wärme des Wasserbads schmolz, in geringer Menge beigemischt war. Nach Beseitigung derselben zeigte das Natronsalz den von Wislicenus für das hydracrylsaure Natron angegebenen Schmelzpunkt 142 bis 143° und in keinem der alkoholischen Auszüge war ein Salz enthalten, das die Eigenschaften des Natronsalzes der Wislicenus'schen Aethylenmilchsäure besass. Doch will ich nicht unerwähnt lassen, dass in dem Salzrückstand, der an kochenden Alkohol nichts mehr abgab, noch organische Substanz enthalten war, die bis jetzt nicht näher untersucht wurde, die aber keinesfalls das Natronsalz der fraglichen Aethylenmilchsäure sein kann, weil dieses nach Wislicenus in Alkohol leicht löslich ist. Da ich keinen Grund hatte, in die Richtigkeit der Beobachtungen eines so hervorragenden Forschers wie Wislicenus irgend welchen Zweifel zu setzen, so habe ich mir alle erdenkliche Mühe gegeben, die zweite resp. die eigentliche Aethylenmilchsäure, welche sich in ihren Salzen sowie in ihrem Verhalten zu Jodwasserstoff und zu Oxydationsmitteln so wesentlich von der Hydracrylsäure unterscheidet, nach den Angaben von Wislicenus wie nach der von Linnemann darzustellen, um sie näher kennen zu lernen, aber es ist mir bis jetzt leider nicht geglückt. Die Frage, ob neben der Hydracrylsäure noch eine andere Aethylenmilchsäure existirt. ist aber wissenschaftlich so interessant und wichtig, dass ich es noch nicht aufgeben werde, auf dieselbe zu fahnden, wenn ich auch nicht leugnen kann, dass mein Glaube an deren Exi-

stenz durch meine seitherigen Erfahrungen erheblich erschüttert worden ist.

2) Ueber das Verhalten des acrylsauren Natrons gegen wässerige und schmelzende alkalische Basen.

Redtenbacher sagt in seiner Abhandlung „Ueber die Zersetzungsproducte des Glyceryloxyds durch trockne Destillation" Liebigs Annalen 47. 135 bei Besprechung der Acrylsäure: „Gegen Basen verhält sie sich wie Essigsäure und Ameisensäure, bei langer Behandlung mit alkalischen Basen erhält man zuletzt essigsaure Salze." Ausser dieser Beobachtung hat Redtenbacher in der ganzen Abhandlung keine andere über das Verhalten der Acrylsäure zu den Alkalien angeführt, aber trotzdem werden ihm noch zwei andere zugeschrieben. So sagt Linnemann Berl. Ber. 6. 1530. „Nach R. wird die Acrylsäure bei längerem Stehen mit wässerigen Alkalien durch den Sauerstoff der Luft zu Essigsäure und Ameisensäure oxydirt. Ferner meint Linnemann, wie aus seinen Bemerkungen Berl. Ber. 10. 1121 und 22 unzweideutig hervorgeht, Redtenbacher habe Acrylsäure mit Kalihydrat geschmolzen und dabei Essigsäure und Ameisensäure erhalten. (Siehe unten S. 232.)

Wer den Versuch ausgeführt hat, auf welchen sich die in allen Lehrbüchern enthaltene Angabe gründet, die Acrylsäure werde durch schmelzendes Kali in Essigsäure und Ameisensäure verwandelt, habe ich nicht ausfindig machen können. Ich glaube nicht fehl zu gehen, wenn ich sage, diese Angabe verdankt ihre Entstehung einem Analogieschluss, nicht aber einem Experiment, das man mit Acrylsäure ausgeführt hat. Aber trotzdem hat sie jeder Chemiker für richtig gehalten, ehe Linnemann Berl. Ber. 6. 1531 den Ausspruch that: