

geeignet erscheinen; titrirtes Barytwasser wurde der bequemen Handhabung wegen gewählt.

Die Einzelheiten der Methode sollen andern Orts (Journal für Landwirtschaft von Henneberg) ausführlich veröffentlicht werden.

Zürich, Juni 1880.

**294. R. Anschütz und Amé Pictet: Verfahren zur Herstellung der Weinsäure- und der Traubensäureäther.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der eine von uns hatte früher<sup>1)</sup> die Absicht ausgesprochen, die Aether der beiden isomeren Dibrombernsteinsäuren in die entsprechenden Aether der Dioxybernsteinsäuren überzuführen, um die zu erhaltenen Körper mit den Aethern der verschiedenen Weinsäuren zu vergleichen. Unsere Versuche aus dem Diäthyläther der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure den Aethyläther einer Dioxybernsteinsäure zu gewinnen, waren vorläufig trotz mannigfacher Anläufe nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet, meist wurde vorzugsweise Bromwasserstoffabspaltung statt Bromersatz beobachtet. Vor Allem schien es daher nötig, die wenig bekannten Aether der Weinsäure und Traubensäure darzustellen, da man mit der genauen Kenntniss der Eigenschaften jener Körper vertraut, eher hoffen durfte, auch kleine, etwa entstehende Mengen derselben bei den Umsetzungen der Dibrombernsteinsäureäther aufzufinden.

Von dem Aethyläther der gewöhnlichen Weinsäure, dem einzigen, einigermaassen bekannten, hierher gehörigen Körper wird angegeben, dass er sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt, während sich nach Landolt<sup>2)</sup> die Reinigung durch Destillation im luftverdünnten Raum starken Stossens halber verbietet. Nach unseren Erfahrungen vertragen die reinen Aether die Destillation bei gewöhnlichem Druck unter nur geringfügiger Zersetzung ganz gut, unter verminderter Druck dagegen lassen sie sich vollkommen unzersetzt verflüchtigen. Die Hauptschwierigkeit bei der Darstellung der Wein- und Traubensäureäther beruht in der Eigenschaft dieser Körper, in Beührung mit Wasser partiell verseift zu werden, was es uns unmöglich machte, nach einer der empfohlenen Methoden säurefreie, neutrale Weinsäureäther zu gewinnen. Nun kann man allerdings mit Hülfe der Silbersalze diese Schwierigkeit umgehen und wir erhielten aus dem Silbersalz der gewöhnlichen Weinsäure mit Jodäthyl den

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1645.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 324.

reinen Diäthyläther, allein auch unter Vermeidung der kostspieligen Silbersalzreaktion lassen sich die betreffenden Aether nach folgendem Verfahren leicht in befriedigender Ausbeute völlig rein gewinnen.

Man übergiesst die gepulverte Säure mit dem gleichen Gewicht des betreffenden Alkohols und leitet unter Kühlung bis zu völligen Sättigung Salzsäure ein, lässt mindestens 24 Stunden stehen, saugt durch die von etwa ungelöster Säure abgegossene Flüssigkeit einen trocknen Luftstrom und befreit alsdann das Reaktionsprodukt durch Erhitzen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad unter stark verminderter Druck völlig von Alkohol und wässriger Salzsäure. Soweit konnte den von Conen<sup>1)</sup> zur Darstellung des Citronensäuretriäthyläthers gegebenen Vorschriften gefolgt werden. Dagegen kann man den Aether nicht mit Wasser von den Säuren trennen, wie dies Conen beim Citronensäuretriäthyläther gelang, sondern muss folgendermaassen verfahren. Unter der Voraussetzung, dass durch das bei der Aetherificirung gebildete Wasser die Aetherbildung an einer bestimmten Grenze einhält, folglich das von Alkohol und wässriger Salzsäure befreite Reaktionsprodukt aus einem Gemenge nicht oder nur zur Hälfte ätherificirter Säure mit dem gewünschten, neutralen Aether besteht, setzt man abermals die gleiche Menge Alkohol zu, leitet von neuem Salzsäure ein, lässt 24 Stunden stehen, trocknet wiederum sorgfältig und destilliert schliesslich im Vacuum. Aus dem verbleibenden Destillationsrückstand kann durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure unter den angegebenen Bedingungen eine weitere Menge Aether gewonnen werden. Zur völligen Reinigung wird der Rohäther einmal der fraktionirten Destillation im stark luftverdünnten Raum unterworfen. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren bis 70 pCt. der berechneten Menge an constant siedendem, säurefreien Aether. Bis jetzt wurden in der Art der Methyl-, Aethyl- und Normalpropyläther der gewöhnlichen Weinsäure, sowie der Methyläther der Traubensäure dargestellt. Alle diese Aether lassen sich in reinem Zustande fast unzersetzt destilliren und reagiren neutral, sobald sie aber mit Wasser in Berührung kommen, ertheilen sie demselben eine stark saure Reaktion.

Rechtsweinsäuredimethyläther,  $C_2H_2(OH)_2(CO_2CH_3)_2$ , wird durch Destillation im luftverdünnten Raum zunächst als eine stark lichtbrechende, geruchlose Flüssigkeit von glycerinähnlicher Consistenz und süßlichem Geschmack erhalten, die, sich selbst überlassen, wochenlang im Zustande der Ueberschmelzung verbarrt, aber sich dann plötzlich in eine harte, weisse, bei  $48^{\circ}$  schmelzende Krystallmasse umwandelt. Der feste Aether ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, aus welchem letzteren er sich in gut ausgebildeten Krystallen abscheidet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1653.

Rechtsweinsäurediäthyläther,  $C_2H_2(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$ , bildet eine farblose, träge Flüssigkeit, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Rechtsweinsäuredinormalpropyläther,  $C_2H_2(OH)_2(CO_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ , gleichfalls eine farblose Flüssigkeit, die indessen dünnflüssiger als der Aethyläther ist.

In folgender Tabelle sind die Siedepunkte und spezifischen Gewichte der drei Aether zusammengestellt.

Name des Aethers	spezifisches Gewicht	Siedepunkte				Bei normalem Druck (Queck- silber ganz in Dampf)	
		Siedepunkt im luftverdünnten Raum					
		Druck im Apparat	Temp. des Bades	Thermo- meter bis 70° in D.			
Dimethyläther (flüss.)	b. 15° 1.3403	etwa 23 mm	geg. 210°	163°	280°		
Diäthyläther . . . .	b. 14° 1.2097	etwa 19 mm	geg. 210°	162°	280°		
Dinormalpropyläther	b. 17° 1.1392	etwa 23 mm	geg. 220°	181°	303°		

Interessant ist das Verhalten der drei flüssigen Aether gegen das polarisierte Licht. Zu den Beobachtungen diente ein Wild'sches Polaristrobometer mit einer 220 mm langen Röhre. Die Temperatur betrug für alle Messungen 18°, ganz genau konnte sie nicht bestimmt werden, da das zur Verfügung stehende Instrument hierzu nicht eingerichtet war. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Name des Aethers	beob. Ablen- kungswinkel	$[\alpha]_D$	M	Differenz
Dimethyläther (flüssig) . .	+ 5.40	+ 2.454	+ 4.369	{ 14.246
Diäthyläther . . . . .	+ 19.88	+ 9.036 <sup>1)</sup>	+ 18.615	{ 13.613
Dinormalpropyläther . .	+ 30.30	+ 13.773	+ 32.228	

Es scheint demnach, dass bei den drei Rechtsweinsäureäthern die Differenz des molekularen Drehungsvermögens zwischen Dimethyl- und Diäthyläther dieselbe ist, wie die zwischen Diäthyl- und Dinormalpropyläther. Diese Resultate laden selbstverständlich zu einer

<sup>1)</sup> Landolt, l. c., fand + 8.309, hatte aber der Beschreibung nach offenbar kein völlig reines Präparat zur Verfügung.

optischen Untersuchung der homologen Aether anderer optisch aktiver Säuren und Alkohole ein, die bei den Aepfelsäureäthern von dem einen von uns bereits in Angriff genommen wurde. Der Aepfelsäuremethyl- und Aepfelsäureäthyläther drehen stark nach links, die Einführung einer Acetylgruppe in den Aethyläther erhöht das Drehungsvermögen beträchtlich. Der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen homologer Aether von optisch aktiven Substanzen wird gleichfalls geprüft werden.

**Traubensäuredimethyläther**,  $C_2H_2(OH)_2(CO_2CH_3)_2$ , bildet in reinem Zustande eine weisse Krystallmasse, die sich aus Alkohol in monoklinen Krystallen mit augitischer Ausbildung<sup>1)</sup> abscheidet, bei  $85^\circ$  schmilzt und unter gewöhnlichem Druck bei  $282^\circ$  siedet (Quecksilber des Thermometers ganz in Dampf). Seine Lösung in Alkohol ist optisch inaktiv.

Im Anschluss an diese Aether mögen noch einige Anhydride erwähnt werden, die durch Einwirkung von Säurechloriden aus der Rechtsweinsäure und Traubensäure erhalten wurden.

**Diacetylrechtsweinsäureanhydrid**,  $C_2H_2(O.C_2H_3O)_2.C_2O_3$ , schmilzt nicht ganz scharf von  $125-129^\circ$  (Perkin  $126^\circ$ ). In Benzollösung dreht es stark nach rechts. Die wässrige oder alkoholische Lösung des syrupösen Säurehydrates ist linksdrehend, ebenso die des Barium- und des Natriumsalzes.

**Dibenzoylrechtsweinsäureanhydrid**,  $C_2H_2(O.CO.C_6H_5)_2.C_2O_3$  bildet kleine, weisse, in Alkohol, Chloroform und Benzol lösliche Nadeln, die bei  $174^\circ$  schmelzen und in Wasser unlöslich sind. In Alkalien und Ammoniak löst sich das Anhydrid auf und aus der ammoniakalischen Lösung wird durch Salzsäure ein weisser, gegen  $140^\circ$  schmelzender Körper gefällt.

**Diacetyltraubensäureanhydrid**,  $C_2H_2(O.C_2H_3O)_2C_2O_3$ , schmilzt bei  $122-123^\circ$  und ist optisch inaktiv, ebenso seine wässrige Lösung.

Die Untersuchung der oben beschriebenen Aether sowie der Anhydride ist noch zu vervollständigen. Ferner werden die Einwirkungsprodukte der Säurechloride auf die neutralen Aether untersucht. Besonderen Werth legen wir auf die Bestimmung der Dampfdichte der Wein- und Traubensäureäther, sowie auf Versuche den Traubensäureäther in Rechts- und Linkswässräther zu zerlegen.

Bonn, 9. Juni 1880.

---

<sup>1)</sup> Privatmittheilung von Hrn. Bodewig.

---