

422. Lasser-Cohn: Ueber Natrium und Kaliumweinsäureäther.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mononatriumweinsäureäther, $C_8H_{13}O_6Na$, ist bereits von Perkin dargestellt aber nicht genauer untersucht worden ¹⁾. Man erhält diese Verbindung durch Lösen der betreffenden Menge Natrium in mit etwa dem sechsfachen Gewicht Benzol verdünntem Weinsäureäther. Das Gemisch erwärmt sich stark, trübt sich alsdann durch die entstehende Natriumverbindung und destillirt man nach beendeter Reaction das Benzol ab, so hinterbleibt der Ester als leichtes schwachgelbes Pulver, welches, wenn benzolfrei, ziemlich luftbeständig ist.

Ausserdem kann man den Natriumweinsäureäther auch nach dem Verfahren von Conrad und Limpach gewinnen. Versetzt man nämlich den mit Aether verdünnten Weinsäureäther mit der berechneten Menge Natriumalkoholates, so gesteht das Ganze zu einer seifenähnlichen Masse, aus der durch Zugabe von sehr wenig Wasser die Natriumverbindung abgeschieden wird. Man erhält sie auf diese Art als rein weisses Pulver. Eine Natriumbestimmung ergab 11.2 pCt. Natrium, während $C_8H_{13}O_6Na$ 10.1 pCt. verlangt.

In Aether gelöstes Jod wirkt weder bei monatelangem Stehen noch beim Erwärmen auf den festen Natriumweinsäureäther ein, auch wenn er mit Benzol, Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff übergossen ist.

Scheinbar bessere Resultate werden bei Anwendung von Brom erhalten, indem sehr bald die Ausscheidung von Bromkalium beginnt. Das hiervon Abfiltrirte hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers eine Flüssigkeit, die sich aber durch ihr ganzes Verhalten als regenerirter Weinsäureäther erwies.

Analyse:

Ber. für $C_8H_{14}O_6$		Gefunden
C	46.60	46.21 pCt.
H	6.79	7.01 „

Der erwartete Körper $C_{16}H_{26}O_8$ würde $C = 46.83$, $H = 6.34$ verlangen. Sehr viel ausschlaggebender als die Analyse ist aber, dass der Siedepunkt der Flüssigkeit mit dem des Weinsäureesters übereinstimmt, und dass der Ester beim Spalten mittelst Kaliumhydroxyds saures weinsaures Kalium liefert.

0.2243 g Kaliumsalz ergaben 0.1032 g Kaliumsulfat entsprechend 0.04628 g Kalium.

Ber. für $C_4H_5O_6K$		Gefunden
K	20.80	20.68 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 293.

Da alle angewandten Materialien vollkommen trocken waren, ist die Rückbildung des Weinsäureäther nur so zu erklären, dass bei längerer Dauer der Einwirkung die ätherische Bromlösung Bromwasserstoff abgespalten hat, welcher die Regenerirung bewirkte.

Nunmehr wurde versucht, Natriumweinsäureäther mit Jodmethyl oder Bromäthyl umzusetzen, beides mit negativem Erfolge. Perkin giebt an, dass er auf diese Art wahrscheinlich Aethylweinsäureäther erhalten habe. Er hat wohl, mit nicht vollkommen trockenen Materialien arbeitend, etwas durch die Feuchtigkeit regenerirten Weinsäureäther für die erwartete Verbindung gehalten.

Es wurde nun statt des Natriumesters Kaliumweinsäureester dargestellt, und zwar ergaben 150 g Weinsäureäther nach der Methode von Conrad und Limpach 97 g der Kaliumverbindung. Sie ist an der Luft zerfliesslicher aber nicht reactionsfähiger als die Natriumverbindung.

Nachdem mit den festen Körpern Umsetzungen nicht zu erreichen waren, wurde nunmehr Natriumweinsäureäther in seinem 15fachen Gewicht Benzol gelöst angewandt. Giebt man hierzu in Benzol gelöstes Jod, so entfärbt sich das Gemisch rasch bis $\frac{3}{4}$ der theoretischen Menge eingetragen ist. Es fällt ein harzartiger Körper, der sich mit Hinterlassung von Jodkalium in Alkohol löst. Aus dieser Lösung krystallisirt in reichlicher Menge ein gelber Körper, der nach mehrfachem Umkrystallisiren sich als Jodoform erwies.

0.7205 g Substanz gaben 1.1936 g Jodsilber entsprechend 0.645 g Jod.

Ber. für CH_3J	Gefunden
J 89.43	89.52 pCt.

Ausserdem zeigte er den richtigen Schmelzpunkt 119^0 und den charakteristischen Geruch. Unter diesen Umständen tritt also ein vollständiger Zerfall der Weinsäure ein.

Ausser den Monoverbindungen können auch noch der Dinatrium- und Dikaliumweinsäureäther erhalten werden, und zwar in der Art, dass man zu dem mit sehr viel Benzol verdünntem Weinsäureäther die erforderliche Menge Kalium oder Natrium zugiebt. Fast alles löst sich in der Kälte, der Rest beim Erwärmen. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleiben die Körper als schwach röthliche, leichte, an der Luft sehr zerfliessliche Pulver. Zu Umsetzungen scheinen sie ebenso wenig brauchbar wie die Monoverbindungen.

Schliesslich wurde noch versucht, die Natriumverbindung mittelst Silbernitrats in ein reactionsfähigeres Silbersalz überzuführen. Die erhaltene weisse Silberverbindung zerfällt aber auch beim Aufbewahren im Dunkeln sehr bald von selbst.