

auf eine Wiederaufnahme meiner Versuche Verzicht leiste, hoffe ich, einer ungestörten, einheitlichen und erspriesslichen Durcharbeitung dieses Problems durch die genannten Forscher von mir aus keine Hemmnisse in den Weg gestellt zu haben.

21. September 1899.  
Riga, Polytechnicum, 3. October

**423. P. Walden: Ueber das Verhalten der *l*-Apfelsäure beim Erhitzen.**

(Eingegangen am 7. October.)

Die gewöhnliche, aus Vogelbeeren dargestellte *l*-Aepfelsäure ist in ihrem Verhalten beim Erhitzen schon so oft und eingehend studirt worden, dass es auf den ersten Blick überflüssig erscheinen könnte, diese Substanz noch einer hierauf bezüglichen Untersuchung zu unterziehen. Es gilt als ausgemachte Thatsache, dass die *l*-Aepfelsäure bei  $100^{\circ}$  ohne Veränderung getrocknet werden kann<sup>1)</sup>, dass sie erst bei  $120-140^{\circ}$  Wasser verliert<sup>2)</sup>, dass sie, längere Zeit bei  $120-130^{\circ}$  gehalten, in Fumarsäure übergeht<sup>3)</sup> u. s. w., — doch ist all' dies nur bedingungsweise richtig, indem unter denselben Bedingungen auch ganz andere und bisher unbekannte Anhydrisirungsproducte entstehen. Schon vor mehreren Jahren war es mir gelungen, aus der *l*-Aepfelsäure durch Erhitzen ein syrpartiges Product — mit dreimal so starker Linksdrehung, als das Ausgangsmaterial — zu erhalten, welches selbst bei vierjährigem (1894—1898) Stehen nicht krystallinisch-starr wurde; durch andere Untersuchungen absorbirt, liess ich damals die weitere Verfolgung dieser Producte liegen, bis im Vorjahre die bemerkenswerthe Arbeit von Aberson<sup>4)</sup> durch ihre tiefgehenden Schlussfolgerungen und die Gegenüberstellung der neuen Aepfelsäure mit der alten Vogelbeerensäure mich veranlasste, meine früheren Beobachtungen zu vervollständigen, bezw. zu Ende zu führen. Im Nachstehenden gebe ich die bisherigen Ergebnisse wieder.

**I. Verhalten der Aepfelsäure bei  $100^{\circ}$  an der Luft.**

Käufliche körnige Aepfelsäure wurde in einer Glasschale in kochendem Wassertrockenschrank während 24 Stunden erhitzt; hierbei tritt allmählich nach einander Schmelzen zu einer klaren Flüssigkeit

<sup>1)</sup> S. z. B. diese Berichte 13, 620.

<sup>2)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch d. organ. Chemie 5, 341, Suppl. 885; Beilstein, 1, 741.

<sup>3)</sup> Gmelin-Kraut, l. c., u. Beilstein, l. c.

und Uebergang dieser in einen weisslich werdenden Syrup ein. Eine der Schale entnommene Probe ergab bei der Polarisation folgende Werthe:

in Acetonlösung:

$t = 18^\circ$ ,  $c = 11$ ,  $l = 200$  mm,  $\alpha_D = -3.95^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -18^\circ$ .

Nach weiterem Erhitzen in kochendem Wassertrockenschrank, während 16 Stunden trat äusserlich keine Veränderung der weisslichen, zähflüssigen Masse ein und die Polarisation ergab nunmehr bei  $t = 18^\circ$ :

in Acetonlösung:

$c = 5.05$ ,  $l = 200$  mm,  $\alpha_D = -1.90^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -18.8^\circ$ ;

in Wasser:

$c = 5$ ,  $l = 200$  mm,  $\alpha_D = -1.40^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -14.0^\circ$ .

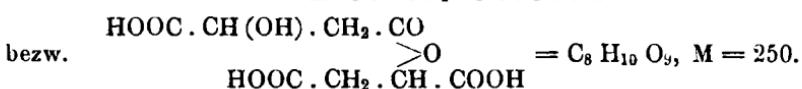
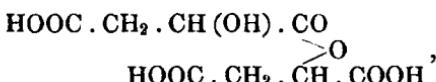
Bei der Elementaranalyse wurde Folgendes erhalten:

$C_8H_{10}O_9$ . Ber. C 38.40, H 4.00.

Gef. » 37.15, 37.12, » 4.12, 4.04 (die Substanz mit CuO gemischt).

Die Titration des kalt gelösten Productes gab für die oben polarisierte wässrige Lösung ( $[\alpha]_D = -14.0^\circ$  und  $c = 5$ ) auf je 10 ccm der Säurelösung, 40.5 ccm Barytwasser (wobei 6.68 ccm Barytwasser, 1 ccm normaler Salzsäure entsprachen). Die obige Formel,  $C_8H_{10}O_9 = 250$ , als das Symbol einer dreibasischen Säure aufgefasst, fordert 40.1 cmm Barytwasser (gef. 40.5). Hiernach ist eine Anhydrisirung der Aepfelsäure nach folgendem Schema eingetreten:

$2 \text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3(\text{COOH})_3$ ,  
was durch die nachstehende Formel versinnbildlicht werden könnte



Auffallend ist die starke Drehungszunahme; während die *l*-Aepfelsäure in Acetonlösung  $[\alpha]_D = -6.0^\circ$ , in Wasser  $[\alpha]_D = -1.2^\circ$  besitzt, weist die Anhydrosäure  $[\alpha]_D = -18.8^\circ$ , resp.  $[\alpha]_D = -14.0^\circ$  auf. Bekanntlich bewirkt der Uebergang in Anhydrid oder Lacton ganz allgemein eine enorme Drehungsänderung<sup>1)</sup>.

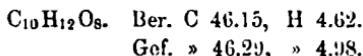
Veresterung der Anhydrosäure. 31.5 g der eben beschriebenen milchglasartigen Säure wurden in Methylalkohol (43 g) gelöst und in Eiswasser durch Salzsäuregas verestert; nach zwölfständigem Stehen wurde überschüssiges Salzsäuregas durch einen Luftstrom entfernt, wobei in der Flüssigkeit Krystalle (A) sich aussiedten, die durch Filtration beseitigt wurden. Durch Destillation im Vacuum wurde der Methylalkohol nebst Wasser verjagt, alsdann

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 20, 570; 21, 383.

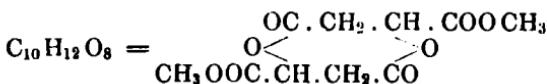
frischer Methylalkohol hinzugefügt und wiederum (in Eis) Salzsäuregas hindurchgeleitet; in gleicher Weise wie oben verarbeitet, resultirten 39 g eines bei 143—144° (b = ca. 25 mm) siedenden Esters, der im 100 mm-Rohr eine Linksdrehung  $\alpha_D = -8.0^\circ$  besass. Hiernach schien das Product nahezu reiner *l*-Aepfelsäuredimethylester zu sein; um denselben jedoch von etwaigen Beimengungen gänzlich zu befreien, wurde er in 60 g Chloroform gelöst und mit 30 g Acetylchlorid digerirt, — nach dem Waschen und Trocknen erhielt man beim Destilliren im Vacuum 43 g eines bei 151° (ca. 20 mm) siedenden Esters, der, bei l = 100 mm,  $\alpha_D = -27.35^\circ$  Linksdrehung aufwies, also wiederum mit dem *l*-Acetyläpfelsäuredimethylester<sup>1)</sup> übereinstimmte. Letztere Ansicht wurde auch durch die Ergebnisse der Elementaranalyse gestützt.

Hieraus ergiebt sich, dass 1. bei der Veresterung der obigen Anhydrosäure eine Aufspaltung stattfindet, sowie 2. bei der Anhydrisirung keine tiefgehende Änderung eingetreten war, da die regenerirten Ester mit den entsprechenden Estern der *l*-Aepfelsäure identisch sind.

Der krystallinische Theil A, von dem oben kurz Erwähnung geschah, stellt eine gut krystallisirende Substanz dar von blättrigem Habitus und vom Schmelzpunkt 101—102°. Obzwar der letztere Umstand die Annahme nahelegte, dass wir den bei 102° schmelzenden Fumarsäuredimethylester vor uns haben, wies der äussere Habitus der Krystalle und noch mehr die Elementaranalyse das Irrthümliche dieser Annahme nach:



Die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8$  lässt sich folgendermaassen auflösen:



Einen Ester derselben Zusammensetzung erhielt auch Aberson (loc. cit.) aus der Crassulaceenäpfelsäure, und zwar schmolz sein Ester bei derselben Temperatur = 102°.

Diesem Ester bin ich auch begegnet bei der Veresterung der Anhydrosäuren A und B (s. III) mittels des Silbersalzes und Jodmethyls: 50 g *l*-Aepfelsäure wurden ohne Vorsichtsmaassregeln im Vacuum durch Erhitzen im Oelbad bis auf 180° anhydrisirt; die restirende Masse (ca. 30 g) wurde in kaltem Wasser gelöst, vom Ungelösten (Fumarsäure) filtrirt, mit concentrirter Kalilauge alkalisch gemacht und während  $2\frac{1}{4}$  Stunden erwärmt. Alsdann wurde die durch Salpetersäure neutralisierte Lösung mit Silbernitratlösung kalt gefällt, das ausgeschiedene Silbersalz mit Wasser, Methylalkohol und

<sup>1)</sup> Walden, Zeitschr. phys. Chem. 17, 248, 256.

Aether gewaschen und mit 50 g Aether und 62 g Jodmethyl am Rückflusskühler  $1\frac{1}{2}$  Stunden gekocht. Das vom Jodsilber getrennte Filtrat wurde fractionirt und lieferte a) eine erstarrende Fraction vom Schmp.  $100-102^\circ$ , und b) eine flüssige Fraction, Sdp.  $104^\circ$  bei ca. 15-20 mm.

Die Fraction a) wurde analysirt:

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_x$ <sup>1)</sup>. Ber. C 46.15, H 4.62.  
Gef. » 45.91, » 4.37.

In Aceton erwies sie sich als schwach linksdrehend:

$c = 6.4$ ,  $l = 200$  mm,  $\alpha_D = -0.25^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -2^\circ$ .

Die Fraction b) stellte den Hauptanteil dar und gab bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Ber. C 44.44, H 6.17.  
Gef. » 44.52, » 6.12.

Die Analyse erweist also, dass dieser flüssige Ester Aepfesäure-CH(OH).COOCH<sub>3</sub> dimethylester,  $\text{CH}_2\text{.COOCH}_3$ , ist; im 100 mm-Rohr betrug seine Drehungsgrösse  $\alpha_D = -8.25^\circ$ , was andererseits beweist, dass dieser Ester der gewöhnliche *l*-Aepfelsäuredimethylester ist, für den ich früher<sup>2)</sup> den Werth  $\alpha_D = -8.45^\circ$  ermittelte.

#### Rückverwandlung der Anhydrosäure in *l*-Aepfelsäure.

a) 9 g der obigen Anhydrosäure wurden mit 20 ccm Wasser versetzt, von einem geringen ungelösten Theil abfiltrirt und im Schiessrohr, während  $3\frac{1}{2}$  Stunden, von  $115^\circ$  beginnend, auf  $125^\circ$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reactionsproduct in einer flachen Schale auf dem Wasserbad eingedampft, im Vacuumexsiccator getrocknet und alsdann polarisirt und analysirt.

CH(OH).COOH  
 $\text{CH}_2\text{.COOH}$ . Ber. C 35.82, H 4.48.  
Gef. » 35.38, » 4.69.

Spec. Drehung:

in Wasser,  $c = 20$ ,  $l = 200$  mm,  $\alpha_D = -0.80^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -\frac{80}{40} = -2.0^\circ$ ;  
in Aceton,  $c = 5$ ,  $l = 200$  mm,  $\alpha_D = -0.70^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -7.0^\circ$ .

b) In einem anderen Versuch wurden 7 g derselben Anhydrosäure im Schiessrohr (im Oelbade) mit 25 ccm Wasser während 2 Stunden auf  $135^\circ$  erhitzt. Die getrocknete Säure gab bei der Elementaranalyse:

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ . Ber. C 35.82, H 4.48.  
Gef. » 35.47, » 4.43.

<sup>1)</sup> Für den bei derselben Temperatur schmelzenden und ebenfalls bei der Veresterung der *l*-Aepfelsäure sich bildenden Fumarsäuredimethylester,  $(\text{CH}_2\text{.COOCH}_3)_2$ , berechnet sich: C 50.00, H 5.55.

<sup>2)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 17, 248.

Die specifische Drehung betrug in Aceton:

$$c = 5, l = 200 \text{ mm}, \alpha_D = -0.72^\circ, [\alpha]_D = -7.2^\circ.$$

Zur Identificirung dieser Säuren a) und b) wurden parallel polarisiert:

1. käufliche, im Exsiccator andauernd getrocknete Aepfelsäure: in Aceton,  $c = 5, l = 200 \text{ mm}, \alpha_D = -0.70^\circ, [\alpha]_D = -7.0^\circ$ ;

2. aus Wasser umkristallisierte, im Vacuumexsiccator getrocknete Aepfelsäure:

in Aceton,  $c = 7.5, l = 200 \text{ mm}, \alpha_D = -1.05^\circ, [\alpha]_D = -7.0^\circ$ .

(Sämmtliche vier Säuren gaben beim Lösen eine geringe flockige Trübung.)

Es wandelt sich daher die Anhydrosäure beim Erhitzen mit Wasser zurück in die ursprüngliche *l*-Aepfelsäure.

## II. Verhalten der *l*-Aepfelsäure bei höherer Temperatur im Vacuum: Darstellung der Anhydrosäure, $C_5H_7O_3(COOH)_2$ .

50 g pulverisierte, im Exsiccator getrocknete Aepfelsäure wurde in einen Fractionirkolben gebracht, bis auf 25 mm Druck evakuit und alsdann im Oelbade erhitzt; während die Temperatur des letzteren schnell von  $135^\circ$  auf  $160^\circ$  gesteigert wurde, trat im Kolben Schmelzen der Aepfelsäure und Blasenwerfen ein, wobei die Temperatur der Masse etwa  $110^\circ$  betrug. Alsdann stieg die Temperatur im Oelbade auf  $185^\circ$ , während sie innen in der Schmelze  $160^\circ$  betrug: hierbei trat plötzlich im Kolbenhals ein weisser Anflug auf, durch die Vorlage strich ein weisslicher Rauch; die Temperatur der Schmelze war  $165^\circ$ , die des Oelbades  $190^\circ$ ; der Kolben wurde aus dem Oelbade entfernt und im Vacuum abkühlen gelassen. Der ganze Versuch dauerte 20 Minuten; die klare Schmelze wurde beim Abkühlen trübe und glasartig und erstarrte nach dem Stehenlassen im Exsiccator zu einer milchglasartigen, undurchsichtigen, weisslichen Masse. Ihre Zusammensetzung ergab sich aus der Elementaranalyse zu  $C_8H_{10}O_9$ .

$C_8H_{10}O_9$ . Ber. C 38.40, H 4.00.

Gef. » 38.09, » 3.85.

» 38.10, » 3.83 (mit CuO gemischt).

Demnach stellt das Product die bereits unter I erhaltene Anhydrosäure, und zwar in reiner Form, dar; wie diese, ist es in Aceton und Wasser leicht löslich und besitzt starke Linksdrehung. Wie aus den Analysenzahlen zu ersehen, ist die Anhydrisirung gegenüber I vollständig, daher sind auch die Drehungswerte etwas grösser:

in Aceton,  $c = 5.6, l = 200 \text{ mm}, \alpha_D = -2.40^\circ, [\alpha]_D = -\frac{240}{11.2} = -21.4^\circ$ ,

in Wasser,  $c = 4.0, l = 200 \text{ mm}, \alpha_D = -1.30^\circ, [\alpha]_D = -\frac{130}{8} = -16.2^\circ$ .

Die letztere (wässrige) Lösung lieferte bei der Titration mit Barytwasser in Gegenwart von Phenolphthalein scharfe Resultate:

auf 10 ccm Säurelösung = 96.7 ccm Barytwasser

(wobei 1 ccm norm. Salzsäure 20.0 ccm Barytwasser forderten); für eine dreibasische Säure  $C_3H_7O_3(COOH)_3 = 250$  berechnen sich 96.0 ccm Barytwasser.

Diese Anhydrosäure ist in wässriger Lösung recht beständig, indem eine kalt bereitete Lösung bei mehrtägigem Stehen weder den Titer, noch die Drehungsgrösse änderte; dass beim Erwärmen eine Hydratisirung erfolgt, ist aus folgenden Daten ersichtlich:

4 g der Anhydrosäure wurden kalt auf 100 ccm Wasser gelöst,

$$l = 200, \alpha_D = -1.30^\circ, [\alpha]_D = -16.3^\circ,$$

wobei 1 ccm der Lösung 9.7 ccm Barytwasser  $\left(\frac{n}{20}\right)$  erheischte. 50 ccm dieser Lösung wurden in einer Schale auf dem Wasserbade verdampft, zweimal mit Wasser aufgenommen und wieder zur Trockne eingeengt; als der Rückstand in 50 ccm Wasser gelöst wurde, zeigte er nunmehr

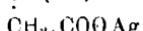
$$\text{für } l = 200, \alpha_D = -0.77^\circ, [\alpha]_D = -\frac{77}{8} = -9.6^\circ,$$

während 1 ccm der Säurelösung zur Neutralisation 10.7 ccm obigen Barytwassers erforderte.

Es ist demnach eine theilweise Aufspaltung der Sauerstoffbindung unter Bildung der Carboxylgruppe eingetreten, welcher Vorgang sich jedoch sehr langsam und nur schwierig vollzieht.

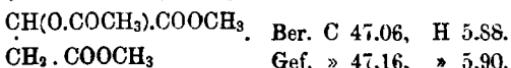
Die grosse Beständigkeit der Anhydrosäure sei noch durch nachstehende Angaben belegt: die soeben beschriebene, theilweise hydratisirte Säurelösung wurde mit 4 g Kalihydrat versetzt und 1 Stunde hindurch im kochenden Wasserbad erwärmt; nach der Neutralisation mit Salpetersäure wurde das Salzgemisch mit 15 g Silbernitrat heiß gefällt. Das ausgeschiedene Silbersalz wurde durch Waschen mit Wasser gereinigt, wonach es in zwei Theile zerlegt wurde: I. Theil, mit Salzsäure zerlegt, von Chlorsilber geschieden und die Lösung zur Trockne eingedampft, lieferte eine Säure, die viel stärker linksdrehend war, als es der *l*-Aepfelsäure zukommt:

in Aceton,  $c = 6, l = 200 \text{ mm}, \alpha_D = -1.90^\circ, [\alpha]_D = -15.8^\circ$ , während die *l*-Aepfelsäure eine spec. Drehung  $[\alpha]_D = -7.0^\circ$  besitzt; das Product enthält daher noch viel unzersetzte Anhydrosäure. II. Theil, mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und analysirt, ergab



Man erkennt unschwer, dass im gegebenen Fall ein Gemisch von nahezu gleichen Theilen beider Säuren vorliegt, d. h. dass die Anhydrosäure — selbst bei Gegenwart überschüssigen Alkalis und Erwärmen — nur schwierig sich zur Aepfelsäure hydratisirt.

**Veresterung der Anhydrosäure.** Aus 45 g *l*-Aepfelsäure wurde in der beschriebenen Weise die Anhydrosäure erhalten und sofort in 70 g Methylalkohol gelöst, mit Salzsäuregas in der Kältemischung gesättigt und 12 Stunden sich selbst überlassen. Nachher wurde durch einen Luftstrom überschüssiges Salzsäuregas entfernt, der wässrige Methylalkohol im Vacuum abdestillirt und abermals die in frischem Methylalkohol gelöste Masse mit Salzsäuregas gesättigt; die Aufarbeitung geschah, wie oben unter I skizzirt, und es wurden 45 g eines trüben, bei 140—145° (b = ca. 20 mm) siedenden Esters erhalten, der im 100 mm-Rohr eine Linksdrehung von  $\alpha_D = -7.75^\circ$  gab. Dieser wurde nun in Chloroform-Lösung mit 50 g Acetylchlorid digerirt und in bekannter Weise weiter behandelt; es resultirten 40 g eines bei 158° (b = circa 30 mm) siedenden Esters, dessen Drehung im 100 mm-Rohr  $\alpha_D = -26.45^\circ$  betrug. Diese Eigenschaften, so wie die Elementaranalyse erweisen, dass aus der Anhydrosäure der *l*-Aepfelsäuredimethylester und aus diesem der Acetyläpfelsäuredimethylester entstanden sind:



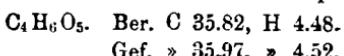
Bei der beschriebenen Reaction ist also eine Aufspaltung und Hydratisirung der Anhydrosäure zur *l*-Aepfelsäure in derselben Weise eingetreten, wie wir sie bereits oben (s. S. 2709) kennen lernten.

**Silbersalz.** Von der Anhydrosäure wurden 15 g in warmem Wasser gelöst, mit Kalilauge neutralisiert und heiss mit Silbernitrat-Lösung gefällt; der gelbliche Niederschlag wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und schwach getrocknet.



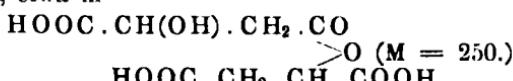
**Regenerirung der *l*-Aepfelsäure aus der Anhydrosäure.**

4 g des Anhydroproducts wurden mit circa 30 ccm Wasser im Schiessrohr erst eine Stunde im kochenden Wasserbad, dann während 2 Stunden im Oelbad auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck bemerkbar; der farblose Inhalt wurde auf dem Wasserbade eingedampft und im Vacuum-Exsiccator getrocknet; die rückständige Säure erwies sich als reine *l*-Aepfelsäure.



**Die specifische Drehung:** in Aceton,  $c = 5$ ,  $l = 200$  mm,  $\alpha_D = -0.74^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -7.4^\circ$ .

Aus diesen Versuchen ist zu erkennen, dass die *l*-Aepfelsäure bei  $165^{\circ}$  und im Vacuum 1. keine Inaktivierung erleidet, 2. keine stereochemische Umlagerung (etwa in eine andere Configuration) erfährt, 3. keine Fumar- und Malein-Säure bildet, sondern dass 4. aus 2 Molekülen der *l*-Aepfelsäure unter Austritt von 1 Molekel Wasser eine dreibasische Anhydrosäure entsteht, deren Formel  $C_8H_{10}O_9$  sich auflösen lässt, etwa in



Dass dem Körper die summarische Formel und keine polymere zukommt, wird durch die Ergebnisse der Molekulargewichts-Bestimmungen in Aceton-Lösung gestützt:

Für die Anhydrosäure

$$p = 2.61, \quad t = 0.14^{\circ}, \quad M = \frac{16.7 \cdot 2.61}{0.14} = 311,$$

Parallel für getrocknete käufliche Aepfelsäure

$$\begin{array}{ll} p = 3.08, & t = 0.34^{\circ}, \quad M = 150, \\ p = 4.24, & t = 0.47, \quad M = 150. \end{array}$$

III. Verhalten der *l*-Aepfelsäure bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen im Vacuum: Darstellung der Anhydrosäure,  $C_8H_8O_8 = C_6H_6O_4(COOH)_2$ .

A) 52 g gepulverte und ca. 4 Monate im Exsiccator getrocknete *l*-Aepfelsäure wurde im Fractionirkolben, der im Oelbade sich befand, bei  $40 - 60$  mm Druck erhitzt: die Oeltemperatur betrug  $180^{\circ}$  und das Erhitzen dauerte  $2\frac{3}{4}$  Stunden. Nach dem Abkühlen wurde der porzellanähnliche feste Kolbeninhalt in der Reibschale zerkleinert und mit ca. 200 ccm kalten Acetons intensiv geschüttelt, wobei ein kleiner ungelöster Rückstand (Fumarsäure und Salze) durch Filtration entfernt wurde. Das Filtrat wurde in einer flachen Schale auf dem Wasserbade eingedampft und zwecks Entfernung des hartnäckig zurückgehaltenen Acetons mehrere Stunden bei  $105 - 110^{\circ}$  (im Lufttrockenschränk) getrocknet.

Die Analyse dieses Productes ergab folgende Zahlen.

$(\text{CHO})_n$ . Ber. C 41.38, H 3.5.

Gef. • 40.96, • 4.25.

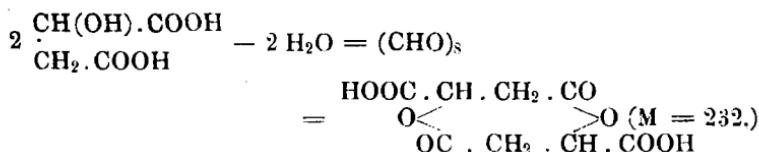
Für die specifische Drehung wurden erhalten

$$\text{in Aceton } c = 4.8, l = 200, \alpha_D = -2.0^{\circ}, [\alpha]_D = -\frac{200}{2 \times 4.8} = -20.8^{\circ}.$$

Die starre Masse ist Wasser gegenüber recht beständig: nach dem Lösen in Wasser, Eindampfen der Lösung zur Trockne, Wiederaufnahme mit Wasser und Eindampfen hatte die Drehung nur wenig abgenommen, und zwar

$$\text{in Aceton } c = 4.4, l = 200 \text{ mm}, \alpha_D = -1.65, [\alpha]_D = -18.75.$$

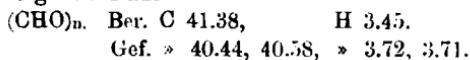
Vermuthlich verläuft nun die Bildung des Körpers  $(\text{CHO})_n$  nach folgender Gleichung:



indem die in den vorbeschriebenen Fällen I und II beginnende Anhydrisirung im vorliegenden Fall durch die Beteiligung auch der zweiten Hydroxylgruppe zur Bildung eines Doppellactons (Märlids) führt.

B) Dasselbe Doppellacton entsteht auch bei kurz dauerndem Erhitzen der Aepfelsäure, wobei jedoch eine höhere Temperatur angewandt werden muss: 30 g mässig getrockneter Aepfelsäure wurden im evakuirten Fractionirkolben in ein auf  $110-115^\circ$  gehaltenes Oelbad gebracht, nach 25 Minuten war Alles geschmolzen und in der Vorlage traten Wassertröpfchen auf. Nunmehr wurde die Temperatur des Oelbades schnell gesteigert auf  $170^\circ$ , wobei die geschmolzene blasenwerfende Masse im Kolben die Temperatur von  $150^\circ$  annahm und im Kolbenhalse ein weisser Anflug sich zeigte, — nach Verlauf von 15 Minuten wurde plötzlich der vorher klare und leicht bewegliche Kolbeninhalt trübe; die Temperatur des Oelbades wurde alsdann auf  $180-190^\circ$  gesteigert, wobei das in der Schmelze befindliche Thermometer über  $160^\circ$  stieg, während die geschmolzene Masse immer zähflüssiger und weisslicher wurde und der Anflug im Kolbenhalse erheblich zugenommen hatte. Nach Verlauf von  $1\frac{1}{4}$  Stunde seit dem Einsenken des Kolbens in's Oelbad wurde das Erhitzen unterbrochen und der Kolbeninhalt im Vacuum abkühlen lassen.

Bei der Elementaranalyse lieferte die erstarrte porzellanartige Masse folgende Zahlen:



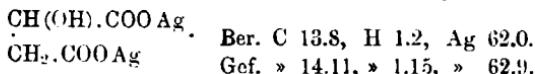
Die specifische Drehung ergab sich

in Aceton,  $c = 5.0$ ,  $l = 200$ ,  $\alpha_D = -2.0^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -20.0^\circ$ .  
in Wasser,  $c = 4.0$ ,  $l = 200$ ,  $\alpha_D = -1.40^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -17.5^\circ$ .

(Beim Lösen in beiden Lösungsmitteln verblieb eine geringe Menge eines unlöslichen Antheils.)

**Rückverwandlung in Aepfelsäure.** Von dem obigen Doppellacton wurden 11 g in 60 ccm Wasser gelöst und mit der Lösung von 20 g Kalilauge in 50 ccm Wasser vereinigt; die gesamte Flüssigkeit wurde alsdann während  $2\frac{1}{4}$  Stunden auf dem Asbesteller erhitzt, mit Salpetersäure neutralisiert und mit der Lösung von 40 g Silbernitrat kalt gefällt; das ausgeschiedene weisse Silbersalz wurde auf

dem Saugfilter viermal mit warmem Wasser ausgewaschen und in zwei Theile geschieden. Der erste Theil wurde mit Alkohol und Aether behandelt und getrocknet, worauf er analysirt wurde:



Die Analyse stimmt demnach befriedigend auf das normale Silbersalz der Aepfelsäure, d. h. bei der obigen Behandlung mit Kalihydrat hat sich die Aufspaltung und Hydratisirung des Doppel-lactons zur Aepfelsäure vollzogen. Der andere Theil des Silbersalzes wurde zwecks Isolirung der regenerirten Aepfelsäure, mit Salzsäure versetzt, entsilbert und zur Trockne eingedampft; hierbei schieden sich nicht unerhebliche Mengen von Fumarsäure aus, von welchen die Aepfelsäure durch Lösen in einer geringen Menge Wasser und Filtriren befreit wurde. Die im Wasserschrank bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Linksdrehung:

in Wasser,  $c = 11.5$ ,  $l = 200 \text{ mm}$ ,  $\alpha_D = -1.70^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -7.4^\circ$ .

Bei der Titration (Phenolphthalein als Indicator) verlangten je 1 ccm dieser Lösung 28.7 ccm Barytwasser (wobei 1 ccm normaler Salzsäure 20.0 ccm Barytwasser forderten); im Falle einer reinen Aepfelsäure sollten aber 34.3 ccm Barytwasser auf je 1 ccm der Säure verbraucht werden. Diese Abweichung findet ihre Erklärung durch die Ergebnisse der Polarisation, indem auf Grund des hohen Drehungswertes  $[\alpha]_D = -7.4^\circ$  (statt  $[\alpha]_D = -1.3^\circ$  für reine Aepfelsäure) in unserer Säure ein erheblicher Theil der Anhydroverbindung vorhanden ist, welche ja geringerer Basenmengen zur Neutralisation bedarf. Diese Anhydroverbindung kann hervorruhen von einer unvollkommenen Zersetzung des obigen Doppel-lactons, sowie aus der *l*-Aepfelsäure durch die Behandlung mit concentrirter Salzsäure und das nachfolgende Trocknen bei 100° entstanden sein.

C) In einer dritten Versuchsreihe dauerte das Erhitzen im Vacuum nur 30 Minuten: 50 g käuflicher, sehr lange im Exsiccator getrockneter Aepfelsäure wurden im Oelbade von 130° an schnell erhitzt; die Temperatur im Oelbade wurde binnen 12 Minuten auf 178° gesteigert, wobei der Kolbeninhalt geschmolzen war und unter starkem Blasenwerfen die Temperatur von 167° angenommen hatte, — in der Vorlage war eine Flüssigkeit, während im Kolbenhals ein geringes weisses Sublimat auftrat. Nach Verlauf von 25 Minuten zeigte das Oelbad 205°, der klare, flüssige, blasenwerfende Kolbeninhalt dagegen 185°, die Menge des flüssigen Destillats in der Vorlage, sowie des weissen Sublimats im Kolbenhalse hatte zugenommen; nach 30 Minuten wies das Oelbad 210°, die bereits weisslich-trübe Schmelze 185° auf und das Erhitzen wurde unterbrochen. Nach dem Abkühlen lassen im Vacuum (ca. 15 mm Druck) wurde der Apparat aus ein-

ander genommen; der Vorlauf, bestehend aus einer Flüssigkeit (Wasser) mit wenig festen Partikeln (Fumarsäure), wog 6 g, — das Sublimat (im Kolbenhalse) wurde in Aceton gelöst und erwies sich als stark linksdrehend, seine Menge betrug 6 g. — Der nicht flüchtige Kolbeninhalt stellte eine harte Masse dar, die leicht pulverisirbar, leicht löslich in Wasser und Aceton und ungemein hygroskopisch war, sie ist das bereits bekannte Dilacton (CHO)<sub>8</sub>:

(CHO)<sub>8</sub>. Ber. C 41.38, H 3.45.

Gef. » 40.97, » 4.01.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Aceton ergab Folgendes:

$$p = 1.92, \quad t = 0.10^\circ, \quad M = \frac{16.7 \times 1.92}{0.10} = 321,$$

$$p = 3.35, \quad t = 0.18^\circ, \quad M = \frac{16.7 \times 3.35}{0.18} = 311;$$

für den Körper (CHO)<sub>8</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub> berechnet sich M = 232.

Für die specifische Drehung des Körpers wurde ermittelt in Aceton: c = 6.0, l = 200 mm,  $\alpha_D = -2.95^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -\frac{2.95}{2 \times 6} = -24.6^\circ$ ,

in Wasser (kalt gelöst): c = 5.0, l = 200 mm,  $\alpha_D = -1.75^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -17.5^\circ$ .

Bei der Titration mit verdünntem Baryhydrat (Phenolphthalein als Indicator) lieferte die eben polarisierte wässrige Lösung folgende Werthe: Je 1 ccm dieser Lösung verlangten 9.40 ccm Ba(OH)<sub>2</sub>, wobei 1 ccm normaler Salzsäure 17.9 ccm Baryhydrat erforderten, — falls die Säure C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub> = 232 sich nicht hydratisirt hätte, so sollte sie theoretisch verlangen: 7.71 ccm Baryhydrat; beim Auflösen in Wasser ist also theilweise eine Spaltung des Körpers unter Wasser- aufnahme und Regeneration der Carboxylgruppe eingetreten.

#### D) Ueber die Flüchtigkeit der *l*-Aepfelsäure.

Bereits im vorigen Abschnitt wurde erwähnt, dass beim Erhitzen der *l*-Aepfelsäure im Vacuum recht erhebliche Mengen eines Sublimats erhalten werden können, welches linksdrehend ist, also ein actives Derivat der Aepfelsäure, eine flüchtige Anhydroverbindung sein muss. Dasselbe war jedoch mit Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid gemischt, sodass die Grösse der Drehung des activen Bestandtheils nicht direct ermittelt werden konnte. Es wurde daher eine Beseitigung der Fumar- und Malein-Säure versucht, indem die wässrige Lösung des Sublimats mit Kupfercarbonat gekocht wurde<sup>1)</sup>: hierbei entstand eine blaugrüne Fällung, welche aus maleinsaurem und fumarsaurem Kupfer bestand, sowie eine intensiv grün gefärbte Lösung: schon der letztere Umstand wies darauf hin, dass in dem Sublimat grössere Mengen Aepfelsäure vorhanden sein mussten,

<sup>1)</sup> Tanatar, diese Berichte 27, 1365; Aberson, diese Berichte 31, 1440.

da nur diese (bezw. ihre Anhydrosäuren) leicht lösliche Kupfersalze liefern. Nach dem Entkupfern des Filtrats durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen wurde der Rückstand (derselbe enthielt erhebliche Mengen Fumarsäure) mit Aceton behandelt, filtrirt und die Acetonlösung polarisiert.

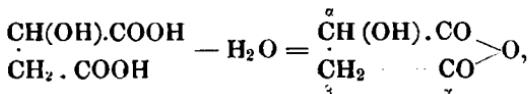
$$l = 100 \text{ mm}, c = 7, \alpha_D = -0.60^\circ, [\alpha]_D = -8.5^\circ.$$

Hiernach liegt nahezu reine (durch etwas Anhydrosäure verunreinigte) *l*-Aepfelsäure vor.

Da nun die *l*-Aepfelsäure — wie unter I, II und III dargelegt worden ist — schon bei  $100^\circ$  mit relativer Leichtigkeit Wasser abspaltet, wobei das active (asymmetrische) Kohlenstoffatom erhalten bleibt, so erscheint es berechtigt, jenes linksdrehende Sublimat als eine der oben beschriebenen Anhydrosäuren anzusehen, welche beim nachherigen Kochen mit Wasser und Kupfercarbonat allmählich in das Kupfermalat sich zurückverwandelt. Da es mir darauf ankam, die eventuelle Flüchtigkeit der *l*-Aepfelsäure zu erweisen, so beschränkte ich mich auf die eben skizzirten Versuche, ohne die überaus umständliche Isolirung jener flüchtigen Aepfelsäureform durchzuführen.

Was nun die Bezeichnung der abgehandelten neuen Anhydrisierungsproducte der *l*-Aepfelsäure betrifft, so ergiebt sich dieselbe auf Grundlage der nachstehenden Erwägungen. Die *l*-Aepfelsäure kann zugleich als eine  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxysäure aufgefasst werden, demnach muss erwartet werden, dass die Art ihrer Wasserabspaltung und die Natur der dabei entstehenden Producte analog sein werden den Verhältnissen, wie sie bei den einbasischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxysäuren, z. B. der Glykolsäure u. a., eingehend studirt worden sind und als typisch betrachtet werden.

a) Eine Einzelmolekel der Aepfelsäure kann sich unter Wasser- verlust umwandeln, indem entweder ein normales Anhydrid,



oder ein inneres Anhydrid,  $\text{HOOC} \cdot \overset{\beta}{\text{CH}} \cdot \overset{\alpha}{\text{CH}_2} \cdot \text{CO}$ , sich bildet;



beide sind isomer mit der Fumarsäure und Maleinsäure und entsprechen der empirischen Formel  $(\text{CHO})_n$ . Unter den oben beschriebenen Anhydrisierungsproducten der *l*-Aepfelsäure finden wir nun tatsächlich einen dieser Formel  $(\text{CHO})_n$  entsprechenden Körper, — derselbe kann jedoch weder der einen, noch der anderen der eben gegebenen, aufgelösten Formel entsprechen: 1. Der unter III aufgeführte Körper ist eine Säure, kann also nicht die Structur eines normalen Anhydrids besitzen; 2. derselbe Körper kann aber ebenso wenig die Structur

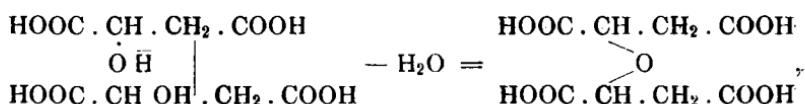
eines inneren Anhydrides (das ja eine einbasische Säure sein könnte), besitzen, weil dieses das Molekulargewicht  $M = 116$  aufweist, während für das oben isolirte Product  $M = 300$  ermittelt wurde; 3. ist die Existenz des inneren Anhydrides an sich unwahrscheinlich, da für seine Bildung die Verhältnisse der  $\beta$ -Oxysäuren maassgebend erscheinen; die letzteren anhydrisiren sich eben unter Bildung von ungesättigten Säuren, was ja tatsächlich durch die Entstehung von Fumarsäure und Maleinsäure aus der Aepfelsäure bestätigt wird. Demnach erscheint als einziges beständiges-

O

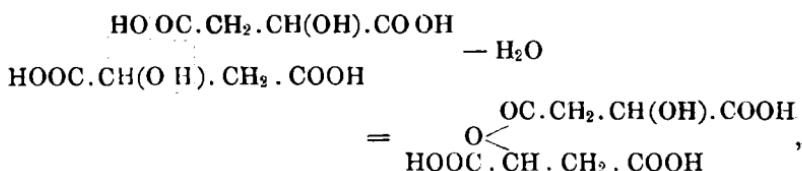
Product: das normale Anhydrid  $OC.CH(OH).CH_2.CO$ , welches bisher aber ebenso wenig isolirt werden konnte, wie das normale Anhydrid der Glykolsäure,  $HO.CH_2.CO>O$ .

b) Nehmen dagegen zwei Moleküle Aepfelsäure wechselseitigen Anteil an der Anhydrisirung, so werden die Resultate viel mannigfaltiger;

1. unter Austritt nur eines Moleküls Wasser:

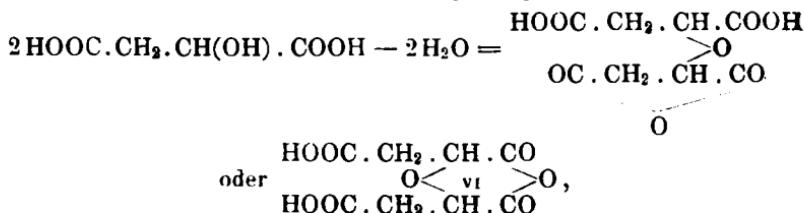


d. h. ein Alkoholanhydrid der Aepfelsäure, eine Dimalsäure, entsprechend der bekannten Diglykolsäure,  $HOOC \cdot CH_2 > O$ . Diese Dimalsäure ist bisher jedoch nicht gefasst worden, — oder

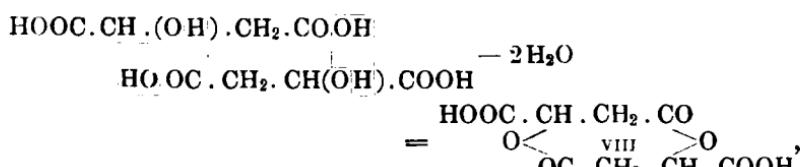


d. h. eine offene Malestersäure, Malomalsäure, analog der bekannten Glykologlykolsäure,  $HO \cdot CH_2 \cdot CO > O$ . Diese Malomalsäure,  $C_5H_7O_3(COOH)_3$ , ist in den Versuchsreihen I und II oben beschrieben worden und durch die Analyse der Säure und ihres Silbersalzes, durch die Ermittelung des Molekulargewichts, sowie durch die Rückverwandlung in *l*-Aepfelsäure charakterisiert worden. Sie stellt das am leichtesten entstehende Anhydrop product der *l*-Aepfelsäure dar, welches schon beim Erhitzen (Trocknen) der Aepfelsäure bei  $100^\circ$  sich bildet.

2. Es treten zwei Moleküle Wasser aus:



d. h. ein Alkohol- und Säure-Anhydrid, Dimalsäureanhydrid, entsprechend dem bekannten Diglykolsäureanhydrid,  $\text{O} \text{---} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \text{---} \text{O}$ , oder



ein geschlossener Doppelester der Malsäure, d. h. ein Malid, entsprechend dem Glykolid,  $\text{O} \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \text{---} \text{O}$ .

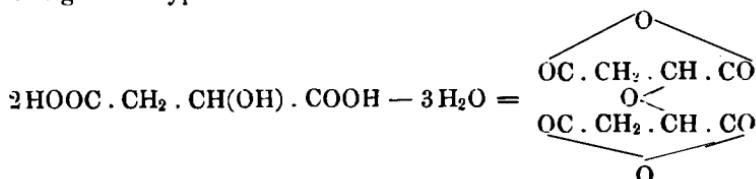
Beide theoretisch möglichen Verbindungen, Dimalsäureanhydrid und Malid, besitzen dieselbe empirische Formel  $(\text{CHO})_8$ , wie die Körper unter a), sie unterscheiden sich von denselben jedoch durch ihr doppelt so grosses Molekulargewicht (232 gegenüber 116). Eine Substanz, die diesen Formeln entspricht, haben wir tatsächlich oben isoliren (III) und ebenfalls einen zur selben Formel passenden Dimethylester fassen können (I); hierdurch ist die saure Natur und der zweibasische Charakter dieses Anhydroproducts,

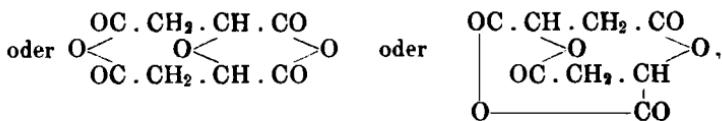


dargethan, dagegen ist eine Entscheidung über die Constitution des selben nicht ganz leicht.

Indessen dürfte die Configuration mit dem VIII-Ring mehr Wahrscheinlichkeit haben, da bei der Aepfelsäure die Tendenz vorwaltet, die Anhydrierung unter Mitwirkung des Alkoholhydroxyls stattfinden zu lassen, wogegen der Wasseraustritt direct zwischen zwei Corboxylgruppen nur schwierig sich zu vollziehen scheint.

3. Lässt man drei Moleküle Wasser austreten, so gelangt man zu folgenden Typen:





— ein derartiges Anhydrid dürfte am ehesten destillirbar sein und könnte in dem oben erwähnten, linksdrehenden Sublimat der Aepfelsäure enthalten sein. —

Abschliessend wollen wir die erhaltenen Resultate kurz zusammenfassen und sie, durch Gegenüberstellung, mit den von Aberson an der Crassulaceenäpfelsäure gewonnenen Daten vergleichen.

Vogelbeerensäure:

Bei trockner Destillation flüchtig, daneben entsteht Fumar- und Maleinsäure:

die Säure bildet sehr leicht lactonartige Anhydride, u. zwar  $C_5H_7O_3(COOH)_3$ , sowie  $C_6H_6O_4(COOH)_2$ , der Dimethylester der letzteren schmilzt bei  $101-102^\circ$ .

Die Krystallisation der *l*-Aepfelsäure wird verhindert oder sehr erschwert durch die Anwesenheit der obigen Anhydride, welche hygroskopisch und glasartig sind.

Das Anhydrid wandelt sich nur äusserst schwierig beim Kochen der wässrigen Lösung in die Säure zurück.

Die beim Kochen mit Wasser erhaltenen Lösung der Anhydrosäuren liefert kein leicht krystallisierendes saures Ammoniumsalz, sowie keine krystallinische Fällung des Calciummalats beim Kochen.

Die Säure ist in verdünnter wässriger Lösung linksdrehend.

Die Anhydride sind in Aceton stark linksdrehend, u. zwar  $[\alpha]_D = -19^\circ$  bis  $-25^\circ$ .

Die Kalium- und Natrium-Salze sind in mässiger Concentration linksdrehend.

Die Säure erleidet bei der Umwandlung in die Anhydride und bei der Rückwärtsverwandlung der letzteren durch Erhitzen mit Wasser im Schiessrohr keine Configurationsänderung.

Crassulaceensäure<sup>1)</sup>:

Bei trockner Destillation flüchtig, daneben entsteht jedoch Fumarsäure und Maleinsäure.

Die Säure bildet sehr leicht lactonartige Anhydride:  $C_5H_7O_3(COOH)_3$  und  $C_6H_6O_4(COOH)_2$ , wobei der Dimethylester der letzteren Verbindung bei  $102^\circ$  schmilzt.

Krystallisiert nicht; die Anhydride sind amorph.

Erst mehrstündig Kochen des Anhydrids mit Wasser liefert die Säure.

Giebt kein saures Ammoniumsalz.

Giebt keine krystallinische Fällung des Calciumsalzes.

Die Säure dreht nach rechts.

Die Anhydride sind in Aceton linksdrehend,  $[\alpha]_D = -3^\circ$  bis  $-40^\circ$ .

Die Kalium- und Natrium-Salze sind linksdrehend.

Die Anhydride wandeln sich beim Kochen mit Wasser rückwärts in die ursprüngliche Säure um.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1443.

Aus dieser Gegenüberstellung ist ersichtlich, dass in dem chemischen Verhalten beider Säuren eine bemerkenswerthe Ueber-einstimmung existirt; ein eigentlicher Unterschied tritt nur in dem einzigen Fall auf, wo es sich um die Drehungsrichtung beider Säuren handelt. Hiernach liegt es nahe, anzunehmen, dass der chemische Bau und die Configuration beider Säuren, wenn nicht identisch, so jedenfalls überaus ähnlich ist. Da infolge der einen physikalischen Differenz beider Säuren, der entgegengesetzten Drehung, die Annahme der Identität vorderhand nicht zulässig ist, andererseits die Möglichkeit, dass wir in der Crassulaceensäure den optischen Antipoden der *l*-Aepfelsäure vor uns haben, ausgeschlossen erscheint, weil beide Säuren nahezu gleich stark linksdrehende Anhydride liefern: so liegt in der A berson'schen Säure ein merkwürdiger Fall von Isomerie vor: soll derselbe eine Umwälzung des Bestehenden inauguriren, so ist es unerlässlich, dass neue Versuche an der Crassulaceensäure, bezw. eingehendere physikalische Untersuchungen der krystallinischen und destillirbaren (einheitlichen) Derivate dieser Säure angestellt werden.

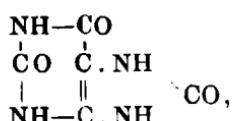
Riga, Polytechnicum, im August 1899.

---

**424. Emil Fischer und Friedrich Ach: Ueber die Isomerie der Methylharnsäuren<sup>1</sup>).**

(Eingegangen am 11. October; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Die jetzt gebräuchliche Formel der Harnsäure,



lässt vier Monomethylverbindungen voraussehen, je nachdem sich das Alkyl in Stellung 1, 3, 7 oder 9 befindet. Ausser diesen Säuren, welche bei den Synthesen in der Puringruppe eine hervorragende Rolle spielten und deshalb eingehend untersucht wurden<sup>2</sup>), existirt nun in Wirklichkeit noch ein fünftes Isomeres, welches durch von Loeben nach der synthetischen Methode von Behrend dargestellt wurde<sup>3</sup>). Bei der Methylirung der Harnsäure auf nassem Wege in schwach essigsaurer Lösung beobachteten wir etwas später die Bildung eines Productes, welches der Beschreibung von Loeben's so vollkommen

---

<sup>1</sup>) Vergl. Sitzungsberichte d. Berl. Akademie vom 13. Juli 1899.

<sup>2</sup>) Die Zusammenstellung der Literatur findet sich diese Berichte 32, 461.

<sup>3</sup>) Ann. d. Chem. 298, 181.