©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die Einwirkung des Chloracetyls auf Weinsäure.

Von **Fr. Pilz**,
Stipendisten am k. k. Universitäts-Laboratorium zu Prag.

Die Fortsetzung der im Jahre 1857 von Ballik unternommenen aber unvollendet gelassenen Versuche über das Verhalten der Weinsäure zu Chloracetyl (Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften Bd. XXIX, Nr. 7, Seite 3, Jahrg. 1858) gab die im Folgenden beschriebenen Resultate.

Die Einwirkung des Chloracetyls auf Weinsäure erfolgt, wenn dieselbe fein gepulvert angewendet wird, schon bei gelinder Erwärmung im Wasserbade unter reichlicher Entwickelung von Salzsäuredämpfen. — Die Versuche wurden alle in einer Retorte vorgenommen, deren Hals nach aufwärts gekehrt und mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbunden war, damit das verdampfende Chloracetyl stetig zurückfliessen konnte. Die mehrmalige Wiederholung dieses Versuchs ergab die Bedingungen einer Einwirkung. —

Bei 100° getrocknete Weinsäure braucht fein gepulvert etwa das vierfache Äquivalent Chloracetyl. Geringere Quantitäten davon verwendet, lassen einen Theil Weinsäure ungelöst; — die Einwirkung ist bei der Anwendung von 1 Unze Weinsäure in 3 Stunden vollendet. — Man destillirt das überschüssige Chloracetyl und die gebildete Essigsäure ab — zuletzt in einem Kohlensäurestrom und breitet die erstarrte Masse auf eine poröse Thonplatte aus, welche die letzten, schwer zu beseitigenden Reste der Essigsäure und des Chloracetyls aufnimmt und die Säure in Gestalt prismatischer Kryställchen von rein weisser Farbe zurücklässt.

Da die entstandene Verbindung sublimirbar ist, so kann man die Darstellungsart zuletzt dahin umändern, dass nachdem sie bei 100° und fortwährendem Darüberleiten von trockener Kohlensäure möglichst von Essigsäure befreit worden ist, sie einer 140° nicht übersteigenden Temperatur aussetzt und so in einer Kohlensäure-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Atmosphäre sublimirt. Obwohl es ziemlich langsam von Statten geht und man die Zersetzung eines Antheils der Säure kaum verhüten kann, so ist sie doch der andern Art vorzuziehen, da unstreitig ein reineres Product erhalten wird. Es wäre nur noch zu erwähnen, dass grobgepulverte Weinsäurekrystalle auch bei fortgesetzter Erwärmung mit Chloracetyl sich nur schwer in demselben lösen, eine gelbgefärbte Lösung geben, die beim Abdestilliren sich mehr färbt, so dass die ganze zurückbleibende Masse dunkelbraun erscheint. Die übergehende Essigsäure riecht stark brenzlich. — Ebenso konnte man die von Andern wiederholt gemachte Wahrnehmung bestätigen, dass ganz reines Chloracetyl weniger energisch einwirkt als mit Phosphor und Phosphorchlorür verunreinigtes. Der Phosphor und die dann entstandene phosphorige Säure setzten sich bei dem längeren Erhitzen vollkommen compact geworden ab und lassen das noch geschmolzene Präparat abgiessen; da dasselbe in dem Zustande, wie es durch längeres Erhitzen bei 100° im Kohlensäurestrom erhalten wird, immer noch beträchtliche Antheile Essigsäure zurückhält, welche bewirken, dass der Schmelzpunkt noch unterhalb 100° liegt. — Beim Erkalten erstarrt dann die Masse zu Aggregaten von Krystallen von radialfasriger Textur, die auf die eine oder andere oben angegebene Art gereinigt werden.

Die Krystalle haben im reinen Zustand keinen Geschmack; erst bei längerem Verweilen auf der Zunge tritt ein schwach saurer hervor.

Sie sind im Wasser, auf dem sie schwimmen, langsam aber in grosser Menge löslich, die Lösung reagirt stark sauer und zersetzt die kohlensauren Salze der Alkalien und das kohlensaure Silberoxyd. — Leicht und schnell löslich sind sie in Alkohol, in Äther, etwas schwieriger in Benzin, sehr schwer löslich nur in Terpentinöl.

Die Krystalle der sublimirten Verbindung gehören dem monoklinischen Systeme an; — soweit nämlich eine qualitative Bestimmung der Krystallformen unter dem einfachen Mikroskope sichere Anhaltspunkte geben kann. Es waren folgende Formen bemerkt worden:

$$\infty P . \overset{+}{m} P\infty, \text{ dann } \infty P \bar{m} \breve{P}\infty, \text{ ferner } \infty P . \infty \breve{P}\infty . \bar{m} \breve{P}\infty$$

(Haumann'sche Bezeichnung.)

Sie schmelzen bei 135° und sublimiren auch bei dieser Temperatur; bei 250° kommt das Product zum Sieden und entbindet unter gleichzeitiger Bräunung des Rückstandes Essigsäure.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die nach der ersten Art erhaltenen Krystalle (durch Ausbreiten der unter 100° schmelzigen Masse auf einer Thonplatte) sind sehr higroskopisch und halten immer noch Spuren von Essigsäure zurück.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurde erhalten von: 0·286 Grm. Substanz 0·457 Grm. Kohlensäure und 0·102 Wasser. —

Von (II) 0·306 Grm. Substanz 0·4905 Grm. Kohlensäure und 0·1145 Grm. Wasser — woraus folgende procentische Zusammensetzung und mit Rücksicht auf ihre Entstehung und die nachfolgenden Analysenresultate die Formel $C_{16}H_8O_{14}$ berechnet wurde:

		I.	II.	Berechnet.
C_{16}	96	43·60	43·71	44·44
H_8	8	3·97	4·15	3·70
O_{14}	112	52·42	52·12	51·85
	216	99·99	99·98	99·99

Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle sind grösser und auch viel beständiger an der Luft als die nicht sublimirten.

Die Analysen von ihnen ergaben bei der Verwendung (für I.) von 0·4865 Grm. Substanz 0·796 Grm. Kohlensäure und 0·1685 Grm. Wasser — dann

(für II.) von 0·504 Grm. Substanz, 0·819 Kohlensäure und 0·1719 Wasser.

Die Analysen waren mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt worden. — Auf Procente berechnet ergeben sich folgende Daten:

	I.	II.	Berechnet.
C_{16}	44·56	44·32	44·44
H_8	3·84	3·79	3·70
O_{14}	51·60	—	51·85

Die schon oben erwähnte Formel lässt den Process bei der Einwirkung des Chloracetyls auf Weinsäure nach folgender Gleichung überschauen:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_2O_4''''\\H_4\end{matrix}\right\}O_8 + 4(C_4H_3O_2Bl) = \left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\2(C_4H_3O_2)\end{matrix}\right\}O_6 + 4HO + 2(C_4H_3O_3).$$

Kocht man das substituirte Product einige Zeit mit Bleiessig, so erhält man ein gelblich weisses Pulver als Niederschlag, das im Luftstrom unter sorgsamer Abhaltung von Kohlensäure getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

	I.	II.	Berechnet.
C_{12}	6·37	6·25	6·74
H_6	0·56	0·45	0·56
Pb_8	77·36	77·36	77·70
O_{20}	15·72	15·95	14·98

Bei dem ersten Versuche wurden verwendet: 0·5775 Grm. des Pulvers, welche 0·135 Grm. Kohlensäure und 0·1295 Grm. Wasser ergaben.

Der zweite Versuche war mit 0·594 Grm. Substanz angestellt worden und hatte 0·1365 Grm. Kohlensäure und 0·0245 Grm. Wasser ergeben.

Das Blei war als Bleioxyd bestimmt worden. Aus dem Vorgeführten berechnet sich die Zusammensetzung des gelben Pulvers nach der Formel $C_{12}H_6Pb_8O_{20}$.

Die Entstehung dieses Productes wäre etwa durch folgendes Schema zu versinnlichen:

$$C_{16}H_8O_{14} + 8PbO + 2HO = C_{12}H_6Pb_8O_{20} + C_4H_4O_4.$$

Eine Probe der Säure war mit einer concentrirten Bleizuckerlösung anhaltend gekocht worden; — im Anfang blieb die Flüssigkeit klar, später traten mit den entweichenden Wasserdämpfen (das verdunstende Wasser wurde wieder ersetzt) auch Dämpfe von Essigsäure, an Geruch und der Reaction deutlich zu erkennen, auf und die Flüssigkeit wurde trüb.

Der Niederschlag ward nach dem Erkalten abfiltrirt, ausgewaschen und im Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. — Das Filtrat, im Wasserbade eingedampft, erstarrte krystallinisch, welcher Rückstand sich als Weinsäure erwies. — Zur Verification derselben war das saure Kalisalz und das Kalksalz dargestellt worden.

Löst man die acetylirte Weinsäure in Wasser und verdampft diese Lösung im Wasserbade, so entweicht viel Essigsäure, — zurück bleibt ein dicklicher farbloser Syrup von stark saurem Geschmack und Reaction, der erst nach sehr langer Zeit anfängt krystallinisch zu erstarren. — Trocknet man den erstarrten Theil bei 100° im Kohlensäurestrom, so entweichen noch viel Essigsäuredämpfe und ist das Trocknen beendigt, — was bei 4 Grm. Substanz beinahe vier Wochen dauerte, so ergibt sich der Rückstand als Weinsäure, die noch Spuren von Essigsäure zurückhalten mag.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zwei damit vorgenommene Analysen ergaben von 0·6135 Grm. Substanz 0·7515 Grm. Kohlensäure und 0·223 Grm. Wasser.

(II.) 0·4325 Grm. Substanz, 0·540 Grm. Kohlensäure und 0·159 Grm. Wasser — also:

	Berechnet.	I.	II.
C_8	32·0	33·406	34·05
H_6	4·0	4·039	4·08
O_{12}	64·0	62·555	61·87
	100		

Das Mehr von Kohlenstoff mag von Antheilen Essigsäure herrühren, die beim Trocknen zurückgehalten wurden, ebenso etwa von Spuren Ölen, zu deren Vermuthung das mit grüner Flamme erfolgende Abbrennen dieses so getrockneten Productes auf Platinblech Veranlassung gibt.

Die Spaltung des neuen Productes in Weinsäure und Essigsäure wurde auch durch Erhitzen desselben mit verdünnter Kalilauge bewirkt. — Sowohl die sublimirten Krystalle als auch die durch einfaches Austrocknen bereiteten zerfielen bei dieser Manipulation in ganz kurzer Zeit in ihre näheren Bestandtheile.

Trockenes Ammoniakgas über die neue Säure geleitet, wurde unter bedeutender Erwärmung absorbirt. Es zeigte sich ein weisses ammoniakhaltiges Sublimat; die ursprünglich weisse Masse hatte sich gelb gefärbt. Als dieselbe unter fortwährendem Darüberleiten von Ammoniakgas im Wasserbade gelind erwärmt worden war, vermehrte sich das erwähnte Sublimat, während der Rest bräunlich und sehr blasig wurde — er enthält ebenfalls Stickstoff und war so hygroskopisch, dass er in kurzer Zeit an der Luft zu einem braunen nicht krystallisirbaren Syrup zerfloss. Die braune, blasige Masse gab mit Kupferoxyd verbrannt von 0·1945 Grm. Substanz 0·2645 Grm. Kohlensäure und 0·119 Grm. Wasser, d. h.:

C	37·087
H	6·798%

Die wässerige Lösung der acetylirten Weinsäure mit kohlensaurem Natron genau neutral gemacht liess ein Salz in sternförmig gruppirten Krystallen anschiessen. — Dasselbe wurde bei 100° getrocknet und gab bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

	I.	II.	III.	Berechnet.	
C_{16}	33·811	32·983	32·921	32·431	96
H_{10}	3·985	3·529	3·592	3·378	10
N_{12}	15·476	15·476	15·476	15·540	46
O_{20}	46·728	48·012	—	48·641	160
				99·990	312

Zur ersten Bestimmung waren verwendet worden: 0·2565 Grm. des Natronsalzes, welche 0·3180 Grm. Kohlensäure und 0·092 Grm. Wasser ergaben.

Bei dem zweiten Versuche gaben 0·351 Grm. Natronsalz 0·4245 Grm. Kohlensäure und 0·1115 Grm. Wasser.

Der dritte Versuch war mit 0·2985 Grm. Substanz angestellt worden, es resultirten 0·362 Grm. Kohlensäure und 0·0965 Grm. Wasser.

Die Bestimmung des Natrons geschah als kohlensaures Natron.

Der im Vergleich mit jenem, nach der aufgestellten Formel berechnete, etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt der Analysen des Natronsalzes mag darin seine Begründung haben, dass Spuren von Essigsäure noch an der zur Darstellung verwendeten Säurequantität hafteten, wie ja die Essigsäure auch durch lange fortgesetztes Austrocknen über Ätzkali nicht vollständig entfernt werden konnte.

Die Natronbestimmung gab auch einmal, mit dem Salz von einer nur kürzere Zeit getrockneten Quantität Säure angestellt 16·4 % statt der berechneten 15·54 %. — Die bei den oben angeführten Versuchen gemachte Natronbestimmung geschah mit einem Salz, das mit den sublimirten Säurekrystallen dargestellt worden war.

Wir berechneten für das Anhydrit der acetylirten Weinsäure die Formel $C_{16}H_8O_{14}$. Für das Säurehydrat, wenn es im freien Zustande ein solches gäbe, wäre daher die Ableitung:

$$C_{16}H_8O_{14} + 4HO = C_{16}H_{12}O_{18}.$$

Der Versuch ein saures Natronsalz darzustellen, indem von zwei gleichen Theilen der Anhydritlösung der eine genau neutralisirt und der andere dem ersten zugegeben wurde — gab ein negatives Resultat, indem unterm Exsieraten das neutrale Salz herauskrystallisirte — die freie Säure aber zu einer amorphen durchsichtigen Masse darüber eintrocknete.

Das Kalisalz ist leicht in Wasser löslich und verhält sich ganz analog dem Natronsalz.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Barytsalz durch doppelte Zersetzung des Natronsalzes mit Chlorbarium enthalten ist weiss, pulvrig, unlöslich.

Das Kalksalz ist im Wasser löslich.

Die wässerige Lösung der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd versetzt, zersetzte das letztere, in Auflösung blieb ein weisses Salz; das, im dunklen Vacuum getrocknet, stellenweise Zersetzung zeigte, stellenweise aber weiss geblieben war; die letzteren Antheile wurden der Analyse unterworfen.

0·4735 Grm. Substanz gaben 0·464 Grm. Kohlensäure und 0·1285 Grm. Wasser.

Die Formel wies nach diesen Daten auf ein saures Silbersalz hin.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{10}	26·75	26·724
H_{11}	3·06	2·442
Ag_1	30·08	32·84
O_{18}	40·11	37·994
	100	

Anmerkung. Ich habe den Herrn Pilz zu diesen Versuchen in der Hoffnung veranlasst, vielleicht künstlich Citronsäure aus Weinsäure darstellen zu können, was jedoch, wie die Ergebnisse obiger Versuche zeigen, nicht gelingt.

Dr. Rochleder.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1861

Band/Volume: 44_2

Autor(en)/Author(s): Pilz Fr.

Artikel/Article: Über die Einwirkung des Chlorcicetyls auf Weinsäure. 47-53