DE ISOMERIE VAN 'T APPELZUUR,

DOOR

J. H. ABERSON.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam

(EERSTE SECTIE).

Dl. VI. N°. 4.

AMSTERDAM,

JOHANNES MÜLLER.

1898.

DE ISOMERIE VAN 'T APPELZUUR,

DOOR

J. H. ABERSON.

Nadat SCHEELE 't appelzuur ontdekt had, beschreef BRACONNOT [1]) een zuur, door hem uit de huislook (Sempervivum tectorium) bereid.

Hij trekt uit zijne onderzoekingen de conclusie, dat dit zuur identisch is met het lijsterbessen-appelzuur,

Hij bouwt zijn conclusie op de zouten en op het ontstaan van fumaarzuur (acide pyromalique).

A. MAYER [2]) onderzocht de assimilatie van verschillende planten, onder andere ook van de crassulaceën. Bij deze plantenfamilie ontdekte hij een merkwaardige afwijking van de andere planten en leidt uit zijn onderzoek af, dat dit veroorzaakt wordt door het in die plantenfamilie aanwezige appelzuur. MAYER toonde eenige verschillen aan van dit zuur met 't lijsterbessenzuur, vooral in de eigenschappen der zouten en in 't draaiend vermogen.

Hij komt bij de vergelijking der verschillen van 't crassulaceën appelzuur met dat uit lijsterbessen tot de volgende resultaten:

Verschiedenheit. der Saüren.

Gewöhnliche Aepfelsaüre.	*Bryophillum Saüre.*
Das neutrale Kalksalz.	
Scheidet sich in der Siedehitze kristallinisch ab.	Giebt mehr amorphe niederschläge, die sich beim abkühlen rasch lösen.

---

[1]) Annales de chemie et physique [2] 8. 249.

[2]) Landwirthschaftl. Versuchstationen 1878—298.

Das saure Kalksalz.

Krystallisirt leicht.	Kein einziges Mahl Krystallinisch erhalten.

Freie Saure.

Ist in freien Zustande krystallinisch zu erhalten. Polarisirt nach links.	Krystallisirt unter gleichen Umständen nicht. Polarisirt nach rechts

Eenige jaren later onderzoekt E. SCHMIDT [1]) eveneens het zuur. Hij komt tot besluit, dat BRACONNOT zich vergist heeft in 't kristalwater van 't zure calciumzout; dat het zilverzout 5 mol. kristalwater bezit; dat het zuur links draait evenals 't lijsterbessenzuur, en dat 't geen fumaar en maleïnezuur geeft. Als opmerkelijk feit vindt hij, dat het zure calciumzout uit het zuur van planten, die die in 't licht gestaan hebben *niet*, van planten, die in het donker stonden *wel* kristalliseerde. Hij meent evenals MAYÈR dat het een isomeer van 't gewone zuur zou kunnen zijn, doch kan de isomerie niet ophelderen.

Het laatste onderzoek over dit zuur is van E. AUBERT [2]), die volgens de methode van DRAGENDORFF door een qualitatief onderzoek tot het besluit komt, dat het gewoon appelzuur is.

De groote tegenstrijdigheden, het vermoeden dat het een isomeer van appelzuur zou zijn en de belangrijkheid uit een botanisch oogpunt, deden mij besluiten nogmaals een nauwkeurig onderzoek naar dat zuur in te stellen.

Experimenteel gedeelte.

Het experimenteele gedeelte van het onderzoek laat ik voorafgaan.

Ik meende in de eerste plaats te moeten aantoonen, dat het zuur werkelijk beantwoordde aan de samenstelling van 't appelzuur. Daarvoor heb ik verschillende gekristalliseerde verbindingen trachten te verkrijgen, wat niet altijd met succes werd bekroond.

---

[1]) Archiev. f. Pharmacie [3] 24—535.

[2]) Revue générale de botanique 1890 pag. 369.

I.

Bereiding van 't zuur en van de zouten.

De verschillende crassulaceën, die ik voor mijn onderzoek gebruikte, waren:

I. Bryophyllum calycinum.
II. Echivera secunda glauca.
III. Cotyledon.
IV. Sempervivum tectorium.
V. Sedem purpurescens.
VI. Sedem acre.

N°. I geeft de beste resultaten, doch is alleen in een warme kas goed te kweeken.

N°. II [1]) en V heb ik het meest gebruikt, daar ze als sierplanten gekweekt worden en daardoor in voldoende hoeveelheid bij de bloemisten te verkrijgen zijn.

Alle vetplanten leveren hetzelfde zuur. Het zuur komt in de Crassulaceeën als vrij zuur en als zuur calciumzout voor.

Voor de bereiding van 't zuur worden de planten met water gekookt, na afkoeling wordt de massa in linnen zakken uitgeperst en de rest nog tweemaal op dezelfde wijze behandeld. Na dat zand en kleine zwevende plantendeeltjes bezonken zijn, wordt de vloeistof tot een klein volume ingedampt en na filtreering met loodacetaat in geringe overmaat vermengd. Het neerslag wordt op een zuigfilter van de vloeistof gescheiden en met water afgewasschen. Het loodzout wordt door $H^2 S$ ontleed, het PbS verwijderd en de vloeistof tot een dikke stroop ingedampt.

Deze stroop wordt in een kolf gebracht en eenige uren met absoluten alkohol gekookt. Het appelzuur lost op, waardoor het gemakkelijk van pectin en andere in alkohol onoplosbare verbindingen gescheiden kan worden.

Van de alkoholische oplossing wordt de alkohol verdampt, het zuur in water opgelost en met kalkwater vermengd om sporen oxaalzuur te verwijderen.

Na filtreering van 't calciumoxalaat wordt met kalkmelk geneutraliseerd; 't calciumzout met alkohol neergeslagen en gefiltreerd.

---

[1]) 15 KG. bladeren leverden 35 gr. zuur.

Het gevormde *Ca*-zout is gemakkelijk in water oplosbaar; deze oplossing wordt met loodacetaat neergeslagen, 't neerslag door H_2S ontleed, de oplossing zoo noodig door dierlijke kool ontkleurd, waarna het zuur meestal zuiver is; mocht het nog niet vrij zijn van vreemde bijmengsels, dan wordt nog eens dezelfde weg gevolgd.

Na indamping vormt het zuur een kleurlooze dikke stroop.

Het zuur kristalliseert niet; wanneer 't zeer lang in een vacuumexsiccator staat, vertoont het wel eenige aanduiding van kristallisatie, doch zooals later zal blijken is het dan geen appelzuur meer.

Om zeker te zijn heb ik zooveel mogelijk gelijktijdig dezelfde experimenten met het appelzuur uit lijsterbessen verricht.

Eerst heb ik eene analyse gemaakt van het vrije zuur. Het werd in een droogstoof bij 110° gedroogd tot constant gewicht.

I 0.1742 gr. zuur leverde 0.2734 gr. CO_2 en 0.059 gr. H_2O.
II 0.2030 gr. leverde 0.3096 gr. CO_2 en 0.068 gr. H_2O; waaruit volgt:

	Gevonden.		Berekend.	
	I.	II.	$C_4H_6O_5$	$C_4H_4O_4$
C	42.3	41.6	35.82	41.4
H	3.36	3.65	4.47	3.45

Het gelijktijdig behandelde lijsterbessenzuur leverde:

I 0.316 gr. zuur — 0.4121 CO_2 en 0.1312 gr. H_2O.

	Gevonden.	Berekend.
C	35.81	35.82
H	4.61	4.47

De analyse van 't crassulaceën-zuur stemde geheel met fumaar en maleïnezuur overeen; de rest van het gedroogde zuur had geen enkele eigenschap van één dier beide bovengenoemde verbindingen. Zooals later zal blijken had de waterafsplitsing op eene andere wijze plaats gehad.

Het Calciumzout.

Daar het vrije zuur geen uitkomst gaf, beproefde ik gekristalliseerde zouten te verkrijgen. Braconnot beschrijft 't zure calciumzout, dat hij bereidt door bij het uitgeperste plantensap zwavel-

zuur te voegen, 't gips door filtreeren te verwijderen en daarna kristalliseerde naast gips 't zure zout uit; wat door uitlezen van de kristallen gemakkelijk was te zuiveren.

Ik heb dezelfde proef herhaald, doch zonder resultaat, wat naar alle waarschijnlijkheid veroorzaakt werd door de groote onzuiverheid van 't plantensap.

Daarna heb ik de methode toegepast, die gevolgd wordt bij 't lijsterbessenzuur.

In 't eerst droogde de oplossing tot een gomachtige massa in; na het volkomen zuivere calciumzout genomen te hebben, kreeg ik bij langzame verdamping boven zwavelzuur prachtige kristallen.

Daar de hoeveelheid salpeterzuur nog al groot was, ontstond er op 't laatst NO_2 als gevolg van oxydatie van 't zuur.

Hct kristallografisch onderzoek der kristallen werd door Prof. SCHRÖDER VAN DER KOLK en Dr. STEGER verricht, waarvoor ik deze heeren mijn oprechten dank betuig.

Het verslag van 't onderzoek luidt:

Optisch onderzoek:

De kristallen waren regulair.

Geometrisch onderzoek:

Octäeder:	Gemeten heek	109°	13′	30″
		70°	25′	—
	Andere zone	71°	12′	13″
		109°	1′	30″

Volgens HAGEN [1]) is het gewone zure calciummalaat een rhombische octaëder.

Uit 't optisch onderzoek blijkt zeker 't regulaire stelsel.

0,2460 gr. zuur-calciumzout leverde met loodchromaat verbrand:

0,2074 gr. CO_2 en 0,1241 gr. H_2O

0.2249 gr. gaf bij verbranding 0,0309 gr. $Ca\ O$.

	Gevonden.		Berekend voor:
	I.	II.	$(C_4H_5O_5)_2\ Ca\ 6\ H_2O$
C	23.0	—	23.18
H	5.6	—	5.31
Ca	—	9,8	9.66

[1]) Liebigs Annalen XXXVIII (1841).

Het Bariumzout.

Het normale *Ba*-zout verkreeg ik toevallig in prachtige gekristalliseerde naalden, doordat eene kleine hoeveelheid oplossing van het *Ba*-zout in een exsiccator was blijven staan. Door bij 110° C. te drogen verloor het niet aan gewicht: 't bevat derhalve geen kristalwater.

0.2545 gr. leverde 0.1668 gr. CO_2 en 0.039 gr. H_2O
0.2000 „ „ 0.1740 gr. $Ba\ SO_4$.

	Gevonden.		Berekend.
	I.	II.	$(C_4H_4O_5)\ Ba$.
C	17.87	—	17.84
H	1.5	—	1.35
Ba	—	50.92	50.93

Het Zilverzout.

Het zilverzout heb ik alleen in mikro-kristallijnen toestand kunnen verkrijgen.

Om het te bereiden wordt het zuur met *KOH* bijna geneutraliseerd, met overmaat van $Ag\ NO_3$ neergeslagen, 't neerslag op een zuigfilter gebracht, eerst met water en daarna met alkohol en aether uitgewasschen en in een exsiccator gedroogd,

E. Schmidt [1]) vindt in 't *Ag*-zout 5 mol. kristalwater; ik heb dit niet kunnen vinden; steeds was 't kristalwatervrij, ook wanneer 't niet met alkohol en aether afgewasschen en aan de lucht gedroogd werd.

0.3376 gr. *Ag*-zout gaf 0.1719 gr. CO_2 0.0340 gr. H_2O en 0.2096 gr. *Ag*.
0.4684 gr. *Ag*-zout gaf 0.2340 gr. CO_2 en 0.0498 gr. H_2O
0.2736 gr. „ 0.1796 gr. *Ag*.
0.1753 gr. *Ag*-zout gaf 0.0890 gr. CO_2, 0.0188 gr. H_2O en 0.1108 gr. *Ag*.

---

[1]) Archiev f. Pharmacie [3] 24—535.

	Gevonden.			Berekend.
	I.	II	III.	$C_4H_4O_5)\ Ag_2$.
C	13.88	13 64	13.86	13.78
H	1.12	1.17	1.20	1.15
Ag	62.11	62.35	63.2	62.07

Het loodzout.

BRACONNOT geeft op, dat het loodzout gemakkelijk kristalliseert. Twee keer heb ik prachtige zijdeglanzende plaatjes verkregen. Ik vermengde een oplossing van ongeveer 20 gr. appelzuur in 500 M^3 water met een kleine overmaat loodacetaat.

De temperatuur van zuur en loodacetaat was ongeveer 80° C. Het gevormde neerslag van appelzuurlood werd afgezogen en het filtraat bleef eenige dagen op een rustige plaats staan.

Er vormden zich dan aan de wanden hoopjes van prachtige zijdeglanzende naalden.

0.7400 gr. loodzout gaf bij 110° C.
0.0965 gr. water, dus 13.1 $^0/_0$.

Voor $Pb\ (C_4H_4O_5)_2\ 3\ H_2O$ berekend, is het 13.7 $^0/_0$—0.2730 gr. watervrij loodzout gaf na oplossing in HNO_3 en afdamping met $H_2\ SO_4$ 0.2438 gr. $Pb\ SO_4 = 0.1665$ gr. Pb.

0.2501 gr. watervrij Pb-zout gaf 0.1359 gr. CO_2 en 0.0270 gr. H_2O.

	Gevonden.		Berekend.
	I.	II.	$(C_4H_4O_5)\ Pb$.
C	14.8	—	14.16
H	1.2	—	1.18
Pb	—	61.0	61.04

Afgezien van de afwijking in de analyse van het zuur, stemmen de analyses van de zouten volkomen overeen met de procentische samenstelling voor de appelzure verbindingen berekend.

Eene enkele uitzondering doet zich voor bij 't Ba-zout, dat van gewoon appelzuur met 1 mol. water kristalliseert; 't is echter mogelijk, dat dit zout bij toeval watervrij is geworden, doordat het gevormd werd bij indamping in een zwavelzuur-exsiccator.

Van belang is zonder twijfel ook de kristallogr. afwijking, die 't zure calciumzout vertoont.

Volgens de onderzoeking van HAGEN kristalliseert 't zure zout in rhombische octaëders, moest derhalve optisch actief zijn, wat volgens het onderzoek van de heeren SCHRÖDER VAN DER KOLK en

STEGER niet 't geval is met het zure zout van 't Crassulaceënzuur.

Het zure ammoniumzout is van gewoon appelzuur zeer gemakkelijk te verkrijgen, zoowel door kristallisatie in een exsiccator als door oplossing van 't zuur in alkohol en praecipitatie door een getitreerde alkoholische, ammoniakoplossing. Beide methoden heb ik herhaalde malen beproefd; in den exsiccator droogt 't tot een gomachtige massa in, met alkohol ontstaat er bij gebruik van 96 % spiritus een vloeibare massa, bij gebruik van absoluten alkohol ontstaat er een wit vlokkig amorf neerslag, dat niet te analyseeren is door zijn bijzonder groote hygroscopiteit.

II.

Het draaiend vermogen van het zuur en van zijn afgeleiden.

MAYER geeft als afwijking van het gewone appelzuur op, dat het crassulaceënzuur *rechts* draait. SCHMIDT vindt eene *links*-draaiing.

Geen van beide onderzoekers bepaalt de grootte der draaiing.

Bekend is het feit, dat lijsterbessen-appelzuur in verdunde oplossingen links draait, doch in zijn geconcentr. oplossing een rechtsche draaiing bezit.

Het was derhalve mogelijk, hoewel niet waarschijnlijk, dat MAYER een zeer geconcentreerde oplossing en SCHMIDT een verdunde had gebruikt. Uit persoonlijke mededeeling van Prof. MAYER, bleek mij het tegendeel. Het was nu nog mogelijk, dat ik te doen had met het rechtsdraaiende zuur van BREMER [1]); hoewel BREMER een zeer gemakkelijk kristalliseerend ammoniumzout beschrijft en ook het zuur zelf kristalliseert, waardoor 't dus geheel van 't crassulaceënzuur afwijkt.

Nadat ik een voldoende hoeveelheid zuur zuiver had verkregen, heb ik 't draaiend vermogen bepaald.

De draaiing werd zooveel mogelijk bij 15° C. in een halfschaduwapparaat van LAURENT bepaald. Voor de berekening werd het gemiddelde van 10 aflezingen genomen.

Het zuurgehalte werd door titreeren met $Ba\ (OH)_2$-oplossing bepaald.

Door van een verdunde oplossing uit te gaan werd door indampen de oplossing geconcentreerd. — 7.30 gram appelzuur was in 549 gram oplossing aanwezig; 't soortelijke gewicht van de oplossing bij 15° C. was 1.0073.

---

[1]) Recueil des Trav. Chem. des Pays-Bas IV 180.

De draaiing was in een buis van 5 dM. 0.°63 rechts,

hieruit volgt $[\alpha]_D = \frac{549 \times 0.63}{5 \times 7.3 \times 1.0073} = + 0.4.$

223.96 gr. dezer oplossing wordt ingedampt tot 47.3 gr.; na afkoeling tot 15° C. draait de oplossing in een buis van 4 dM. 4°,76 rechts; 't soortelijk gewicht is bij 15° C. 1.0723 waaruit

volgt $[\alpha]_D = \frac{47.3 \times 4.75}{5 \times 7.1 \times 1.072} = + 5.9.$

Vervolgens werd de oplossing ingedampt tot een dikke stroop en daarna in water opgelost. In een 2 dM. buis draait de oplossing 2°,0 *links*. Het soortel. gewicht is 1.0735 bij 15° C., dus $[\alpha]_D = -6.1$.

Nadat de buis één dag in den polarisator gelegen had, draaide de oplossing 0°.96 links, dus dat is $[\alpha]_D = 2.9$.

Na nog vier dagen is de draaiing —0.2, dus $[\alpha]_D = -0.7$.

Hieruit blijkt, dat het zuur door staan met water wel verandert, toch was het na vier dagen nog linksdraaiend; zelfs na acht bleek het nog iets linksdraaiend te zijn.

Om de overgang in de rechtsdraaiing te bespoedigen, heb ik een hoeveelheid van de vorige oplossing overeenkomende met 5 gram zuur aan een koeler gedurende tien uur gekookt met ongeveer 100 cM³ water, daarna werd tot 100 cM³ opgevuld en gepolariseerd.

In een buis van 5 dM. draaide deze oplossing 1°,99 *rechts*.

Dus $[\alpha]_D = \frac{100 \times 1.99}{5 \times 5} = + 7.9.$

De oorspronkelijke draaiing vindt men terug door 't zuur met KOH te koken, met loodacetaat neer te slaan en uit het loodzout het zuur af te scheiden door H_2S.

Een andere appelzuur-oplossing, waarvan 6.450 gr. 71.07 cM³ $^1/_{10}$ u. $Ba\ (OH)_2$ neutraliseert, heeft een soortelijk gewicht van 1.0818 bij 15° C. Deze oplossing draait in een buis van 4 dM. 3°.01 rechts, dus $[\alpha]_D = \frac{3.01 \times 100}{4 \times 7.62} = + 9.8$; want 6.45 gr. neutraliseert 71.07 cM³. $^1/_{10}$ M. $Ba\ (OH)_2$ dus is er in aanwezig 71.07 × 0,0067 = 0.4762 gram zuur.

In 100 cM³ oplossing is aanwezig $\frac{100 \times 1.0318 \times 0.4762}{6,450}$ = 7.62 gram.

Van deze oplosssing wordt 74.370 gram bevattende 5.5 gram

zuur in vacuum ingedampt tot 31.238 gram. Nadat de oplossing eenige dagen gestaan had, werd ze gepolariseerd. Het soortelijk gewicht is 1.0559 bij 15° de draaiing is in een 2 dM. buis 3°.66 rechts, dus $[\alpha]_D = \frac{31.238 \times 3.66}{2 \times 5.5 \times 1.0559} = + 9.8$.

De draaiing was derhalve constant gebleven.

30.228 gr. hiervan wordt tot ongeveer de helft ingedampt en vervolgens gedurende 14 dagen in een vacuum-exsiccator boven zwavelzuur geplaatst. Toen woog de rest 5.86 gr. de berekende hoeveelheid zuur (op appelzuur gerekend) was 5.322 gr. De rest wordt in aceton opgelost. De oplossing weegt 45.760 gr. 't S. g. bij 15 °C. was 0.8582. In een 5 dM. buis wordt het polarisatievlak 2° 1′ links gedraaid, dus aangenomen, dat het nog appelzuur was, zou de specifieke draaiing —4.2 zijn.

Na verdamping van de aceton, wordt de rest bij 100° C. gedroogd tot constant gewicht. De massa is eenigszins bruin geworden. Bij 110° is het een taaivloeibare massa, bij gewone temperatuur is het hard; het gewicht bedraagt 4.825 gram.

Bij verwarming lost het in aceton op. De aceton-oplossing weegt 38.585 gr. met een soortelijk gewicht van 0.8589 bij 15° C. In een 2 dM. buis draait deze oplossing 8°.5 links, hieruit volgt voor de specifieke draaiing $[\alpha]_D \frac{8.5 \times 38.585}{4.825 \times 2 \times 0.8589} = -39.5$.

Uit de draaiing van 't polarisatievlak volgt ten duidelijkste, dat het noch het gewone appelzuur, noch het zuur van Bremer is. Deze zuren hebben een specifieke draaiing van 5.8 volgens Landolt, Guye en Bremer. Een groote bizonderheid is de overgang van rechtdraaiend zuur in eene zéér sterk linksdraaiende verbinding. Deze laatste is zonder twijfel de verbinding, die bij de elementair-analyse een uitkomst overeenkomende met $C_4H_4O_4$ gaf, dus een anhydrid van 't appelzuur; later zal blijken, hoe dat voorgesteld moet worden.

Een overeenkomstig geval vinden we in 't klassieke onderzoek van Wislicenus over 't rechtsdraaiend melkzuur, 't welk in verdunde oplossing rechts draait. doch bij uitdamping in 't linksdraaiend anhydrid overgaat.

De kalium- en natrium-zouten van het zuur zijn zeer gemakkelijk in water oplosbaar. Ze draaien 't polarisatievlak sterk links. Doordat ik ze niet in kristallijnen toestand kon verkrijgen, heb ik de specifieke draaiing niet kunnen bepalen.

Tot een verder onderzoek van het zuur kon niet overgegaan worden voordat het moleculairgewicht der verbinding bepaald was;

ten einde te beslissen tusschen de formules $C_4H_6O_5$ of $C_8H_{10}O_{10}$, daar de laatste formule zooals later blijken zal, niet uitgesloten was. De wegen, die openstonden waren de moleculaire gewichtsbepaling van 't zuur en de bepaling der geleidbaarheid van 't *Na*-zout, om te beoordeelen of het een twee- dan wel een vierbasisch zuur is. Zooals uit 't voorgaande onderzoek gebleken is, verliest 't zuur bij indampen water en 't was dus onmogelijk om de quantiteit van 't zuur te bepalen door weging.

Ik heb de moleculaire gewichtsbepaling verricht volgens de vriespuntsverlagingsmethode in water; daarbij uitgaande van een tamelijk geconcentreerde oplossing, waarvan de sterkte door titreeren bepaald was. De bepaling werd op de volgende wijze verricht:

In het apparaat van BECKMANN werd 16.3180 gram water gewogen en 't vriespunt er van bepaald. Vervolgens werd er met een pipet 1.6952 gr. van de zuuroplossing ingebracht en weer 't vriespunt bepaald; dan werd een nieuwe hoeveelheid zuur-oplossing toegevoegd en vervolgens weer 't vriespunt bepaald; deze zelfde bewerking werd nog eenmaal herhaald.

2.7216 gr. van de zuuroplossing werd verzadigd door 82.56 cM^3 $^1/_{10}$ n. $Ba\ (OH)_2$; dit is dus $0.0067 \times 82{,}56 = 0.55315$ gr. appelzuur: derhalve in 1 gr. oplossing van 't zuur zit 0.20324 gr. appelzuur.

Water.	Zuuroplossing = water + zuur.	Totaal water.	Proc. zuur.	Δ 't.	M.
I 16,3180 gr.	1,6952 gr. = 1,3507 gr. + 0,3445	17,6687 gr.	1,95	0,265	139
II 16,3180 gr.	3,4202 gr. = 2,725 gr. + 0,6951	19,0431 gr.	3,65	0,470	146
III 16,3180 gr.	7,3134 gr. = 5,8277 gr. + 1,4866	22,1557 gr.	6,71	0,850	148

Het gevonden moleculairgewicht is te hoog. Voor $C_4H_6O_5$ berekend is 't 134. De restant van 't zuur werd gepolariseerd; de specifieke draaiing was + 9.2, terwijl 't zuur in verdunde oplossing + 9.8 aanwijst. Er was dus reeds anhydrid gevormd, waardoor eene verhooging verklaard kon worden. Ook is 't de vraag of 't water, dat voor het maken van de oplossing gebruikt was, hetzelfde vriespunt had, als hetgeen in den toestel gebracht werd.

Met het eigenaardige gedrag van 't zuur was 't ook mogelijk, dat het neutralisatiepunt lag voor den overgang van 't phenolphtalein van kleurloos in rose, zoodat de *OH*-groep eveneens werd aangetast.

Hierdoor zou het gehalte aan zuur te groot zijn gevonden, dus 't moleculaire gewicht te klein, zoodat de mogelijkheid van het

zuur $C_8H_{10}O_{10}$ nog niet uitgesloten was. Daarom werd een afgewogen hoeveelheid van 't zuur geneutraliseerd met *Na OH*, ingedampt en in een stoof gedroogd bij 110° C. tot constant gewicht.

Eene kleine hoeveelheid van 't *Na*-zout in een druppel water opgelost reageerde volkomen neutraal.

Van dit *Na*-zout werd een elementair analyse en een *Na*-bepaling gemaakt.

I 0.2901 gr. *Na*-zout gaf in een zuurstofstroom ('t schuitje gevuld met $K_2Cr_2O_7$) 0.0657 gr, H_2O en 0.2882 gr. CO_2.

II 0,2935 gr. *Na*-zout werd met iets meer dan de berekende hoeveelheid H_2SO_4 ingedampt daarna op een asbestplaat verkoold en na verbranding van de koolstof met zwavelzuur drooggedampt. Na afrooken van 't zwavelzuur woog 't Na_2SO_4 0.2346 gr.

III 0.3652 gaf op dezelfde wijze als II behandeld, doch met meer H_2SO_4 0.2887 gr. Na_2SO_4.

	Gevonden.			Berekend voor:
	I.	II.	III.	$C_4H_4O_5Na_2$
C	27.1	—	—	26.99
H	2.5	—	—	2.25
Na	—	25.9	25.6	25.85

Hieruit blijkt dus, dat de *H* van de *OH*-groep niet door *Na* was vervangen.

Voor de bepaling van de electrische geleidbaarheid van 't *Na*-zout werd dit zout op dezelfde wijze als boven beschreven bereid.

Dr. E. Cohen te Amsterdam was zoo welwillend deze bepaling voor mij te verrichten.

Voor de bereiding der oplossing $^1/_{32}$ aeq. normaal moest $\frac{1}{2}$. $\frac{1}{32} \times \frac{178.14}{10}$ gr. *Na*-zout per 100 cM³ = 0.2783 gr. worden afgewogen. Daar 't zout zeer hygroscopisch is, werd uit 't weegbuisje snel een zekere hoeveelheid ad visum in een ander (gesloten) buisje gebracht en gewogen.

Weegbuisje + *Na*-zout	=	17.4622 gr.
Weegbuisje	=	17.1846 gr.
Na-zout	=	0.2876 gr.

Om dit tot $^1/_{32}$ aeq. norm. te maken moet het gebracht worden op een volume van:

$$\frac{0.2876}{0.2783} \times 100 \text{ cM}^3 = 103{,}34 \text{ cM}^3.$$

Het kolfje werd in een thermostaat op temp. gebracht, tot 100 cM^3 aangevuld en vervolgens uit een buret 3.34 cM^3 H_2O toegevoegd.

II. Bereiding der oplossing $\frac{1}{1024}$ aeq. normaal, 25 cM^3 der onder I bereide oplossing werd in een kolf van 800 cM^3 gebracht.

In thermostaat tot streep met water aangevuld, zoodat aldus ontstond een oplossing $\frac{25}{800} \times \frac{1}{32} = \frac{1}{1024}$ aeq. norm.

Electrische meting.

De geleidbaarheidsbepaling geschiedde op de gewone wijze volgens KOHLRAUSCH met wisselstroom en telephoon.

De konstante van het toestel werd bepaald met $^1/_{50}$ n. KCl, dat met alkohol geprecipiteerd en bij 120° gedroogd was.

Gevonden werd $K = 221.5$.

De $^1/_{32}$ aeq. normaal van het natriumzout gaf $U_{32} = 79.98$.

Voor de geleidbaarheidsbepaling van de $^1/_{1024}$ deq. norm. van 't *Na*-zout werd eerst die van 't water bepaald $= 2.18 \times 10^{-6}$

Gevonden voor $U_{1024} = 101.02 - 2.18 = 98.84$.

De metingen geven dus:

$$U_{1024} - U_{32} = 98{,}84 - 79.98 = 18.86$$

$$\text{dus } \frac{U_{1024} - U_{32}}{9.5} = \frac{18.86}{9.5} = 1.98.$$

Voor een tweebasisch zuur is het 2, dus is het zuur *tweebasisch*.

Reductie tot barnsteenzuur.

5 gram zuur wordt met joodwaterstofzuur, jodium en roode phosphorus in een buis ingesmolten en gedurende 100 uren in een waterbad verhit. De buisinhoud wordt tot eene kleine volume in-

gedampt en gefiltreerd. Het filtraat wordt met water verdund en met kalkmelk geneutraliseerd. Na verwijdering van het calciumphosphaat wordt het filtraat tot droog toe ingedampt. Na toevoeging van zoutzuur scheidde zich weinig barnsteenzuur af; de kristallen werden afgezogen, met water afgewasschen en opgelost in kokend water om ze te kristalliseeren. Er ontstaat na indamping een kleine hoeveelheid eener witte kristalmassa. Deze wordt op filtreerpapier gebracht en onder een klok naast een schoteltje met water geplaatst. Een kleine hoeveelheid zuur vervloeide en trok in 't filtreerpapier, de rest vormde een droge kristallijne massa.

De kristallen begonnen bij 110° gedeeltelijk te vervloeien, geheel vloeibaar werden ze bij 178° C.

De kristallen werden eenige keeren met weinig aether afgewasschen, waarvan 't smeltpunt na drogen 186° is.

Een elementair analyse van deze kristallen gaf de volgende uitkomst:

0.1230 gram gaf 0.1812 gr. CO_2 en 0.0601

	Berekend voor: $C_4H_6O_4$	Gevonden. —
C	40.6	40.1
H	5.1	5.5

Door deze reductie is 't bewijs geleverd, dat het zuur een rechte keten vormt. De reductie gaat moeielijker dan van gewoon appelzuur.

Verandering van 't Crassulaceënzuur in de inactieve verbinding.

10 Gram zuur wordt met 60 gram *Na OH* gedurende 20 uren in een kolf gekookt. Na neutralisatie met azijnzuur, wordt het zuur door loodacetaat neergeslagen.

Na ontleding met H_2S wordt de oplossing van 't zuur ingedampt en tot constant gewicht gedroogd. De oplossing had een sp. gew. van 0.8935 bij 15° C.; bevatte volgens titratie 0.711 gr. zuur in 9,959 gr. oplossing. Deze oplossing draaide in een buis van 5 dM. lengte 't polarisatievlak 2°.1 links; dus $[\alpha]^D = \frac{9.959 \times 2.1}{5 \times 0.711 \times 0.8935}$ $= -6.5$.

Voor de verhitting draaide eene alkoholische oplossing van 't zuur, waarvan 1.243 gr. in 20.4 cM³ aanwezig was, in een buis van 5 dM. 't polarisatievlak 11.9° links, waaruit volgt

$$[\alpha]_D = \frac{20.4 \times 11.9}{1.24 \times 5} = -39.1.$$

Verhitting van 't zuur met *Na OH* in een blikken bus gedurende 100 uren in een waterbad verminderde het draaiend vermogen wel, doch geheele opheffing was niet te verkrijgen, evenmin als door koken met *Na OH*.

Het Amid.

Van het amid van het gewone appelzuur is weinig bekend; wat hoogst waarschijnlijk moet toegeschreven worden aan de moeilijkheid om de esters te verkrijgen. Een kleine hoeveelheid methylester van 't Crassulaceënzuur (3.3 gram) wordt in absoluten alkohol opgelost, bijv. 0° *C* met NH_3 verzadigd en de buis vervolgens dichtgesmolten. Vijf dagen na 't dichtsmelten hadden zich nog geen kristallen gevormd; de buis werd toen gedurende eenige uren in een waterbad verhit en vervolgens op een koele plek gezet; den volgenden dag hadden zich kleine glinsterende kristallen aan de wanden afgezet, die langzamerhand vermeerderden. Na drie weken was er ruim 3 gram amid gevormd.

De in een exsiccator gedroogde kristallen gaven de volgende analyse: 0.1844 gr. amid leverde 0.245 gr. CO_2 en 0.1010 gr. H_2O. 0.1678 gr. amid gaf volgens KJELDAHL 25.4 cM³ $^1/_{10}$ n NH_3 = 35.54 mgr. *N*.

	Gevonden		Berekend
	I	II	$C_4\ H_4\ O_3\ (NH_2)_2$
C	36.2	—	36.36
H	6.1	—	6.06
N	—	21.18	21.21

Het amid is gemakkelijk oplosbaar in water, moeilijk in absoluten alkohol. — 't Smeltpunt is niet scherp, 't ligt tusschen 174—178° C.

III

Esterificatie van 't Zuur. De aethylester.

Voor de esterificatie wordt de oplossing van het zuur in 't vacuum ingedampt en gedroogd bij 110° C. tot constant gewicht. Vervolgens wordt het in absoluten aethylalkohol opgelost en met zoutzuur volgens de methode van ANSCHÜTZ geëstrificeerd.

Na verdrijving van de grootste hoeveelheid zoutzuur door een drogen luchtstroom, wordt de alkoholische oplossing in ijswater uitgegoten en vervolgens herhaalde malen met sterk afgekoelde aether uitgeschud. De oplossing in aether wordt met chloorcalium gedroogd en daarna de aether verdampt.

De rest wordt in vacuum gedestilleerd. Bij 30 m/m druk destilleert bijna de geheele vloeistof over tusschen 220°—250° C. Het destillaat is een dikke iets geel gekleurde vloeistof.

Na rectificatie wordt de fractie, die bij 30 mM. druk tusschen 245° en 250° overgaat, voor het onderzoek gebruikt.

0.2882	gr. stof	gaf	0.1426	gr.	H_2O	en	0.5283	gr. CO_2
0.1616	„	„	0.0816	„	„	en	0.2970	„ „
0.2842	„	„	0.1370	„	„	en	0.5241	„ „

Hieruit volgt

	Gevonden			Berekend voor	voor	voor
	I	II	III	$C_4H_5O_5C_2H_5$	$C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$	$(C_4H_3O_4)_2(C_2H_5)_2$
C	50.0	50.1	50.3	44.7	50.5	50.0
H	5.5	5.6	5.3	6.2	7.4	5.5

Het waterstofcijfer stemt in de drie analysen zeer goed overeen, zoodat het de normale aethylaether $C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$ niet kan geweest zijn. De gevonden waarde stemt overeen met de empirische samenstelling $C_3H_4O_2$. De stof voor n°. III was verkregen door de rest van den ester nog eenmaal te destilleeren; door geringe ontleding was de overgegane vloeistof geler gekleurd. Door de hooge kooktemperatuur heb ik het moleculair gewicht volgens de vriespuntsverlagingsmethode bepaald.

0.2919	gr. ester	verlaagde	het	vriespunt	in	12.15	gr. benzol	0.419°	C.
0.115	„ „	„	„	„	„	15.04	„ „	0.133°	„
0.315	„ „	„	„	„	„	15.04	„ „	0.354°	„
0.682	„ „	„	„	„	„	15.04	„ „	0.759°	„

dus het moleculair gewicht van den ester wordt

I	II	III	IV	$(C_3H_4O_2)_4 = C_{12}H_{16}O_8$
280.	282.	290.	292.	288.

Zooals later zal blijken is het de diaethylaether van het zuur $C_8H_8O_8$, waarvoor vroeger de specifieke draaiing $[\alpha_D] = -39.1$ werd gevonden.

Dat dit zuur geen fùmaar of maleïnezuur is, werd op de volgende wijze bewezen.

Ongeveer 0.8 gr. ester werd aan een opstijgenden koeler met water langdurig gekookt, daarna het gevormde zuur met K_2CO_3 geneutraliseerd en het koken zoolang voortgezet tot eene kleine hoe-

veelheid $K_2 CO_3$ in overmaat na een kwartier koken nog een alkalische reactie veroorzaakte.

De alkohol werd toen afgedestilleerd en met de jodoform-reactie aangetoond.

De oplossing van het kaliumzout werd met een paar druppels azijnzuur zwak zuur gemaakt en met lood-acetaat in 't loodzout omgezet.

Het volumineuze neerslag woog na droging slechts 0.275 gram, het filtraat werd daarom tot een klein volume ingedampt en met alkohol neergeslagen.

Deze twee loodzouten werden afzonderlijk onderzocht.

I 0.2745 gr. loodzout van het 1e neerslag leverde bij 100° C. gedroogd 0.036 gr. H_2O en 0.1420 gr. CO_2 en 0.1802 gr. PbO.

II 0.2440 gr. loodzout met alkohol neergeslagen leverde 0.0301 gr. H_2O en 0.1264 gr. CO_2.

III. 0.2500 gr. van 't zelfde loodzout geeft 0.2271 gr. $PbSO_4$

	Gevonden I	II	III	Berekend voor appelzuurlood $(C_4H_4O_5)Pb$.
C.	14.1	14.1	—	14.1
H.	1.4	1.3	—	1.2
Pb.	61.0	—	62.0	61.07

Uit deze analyse blijkt, dat het door verzeeping gevormde zuur appelzuur is. De verzeeping heeft zooveel mogelijk door water plaats gevonden, om een mogelijke overgang van fumaar of maleïnezuur in appelzuur door koking met een basis geheel uit te sluiten.

Dit appelzuur moet derhalve gevormd zijn uit het zuur $C_8H_8O_8$ door opneming van 2 mol water

$$C_8H_8O_8 + 2H_2O = 2C_4H_6O_5.$$

1.0185 gr. van den diaethylester $(C_8H_6O_8)(C_2H_5)_2$ wordt in 40.6664 gr. benzol opgelost; deze oplossing heeft een soortelijk gewicht van 0.8918 en draait in een buis van 5 d.M. 't polarisatievlak 3°.37 links, temperatuur 18° C.

$$\text{dus } [\alpha]_D = \frac{3.37 \times 41.685}{5 \times 1.018 \times 0.8918} = -30.9.$$

Een kleine hoeveelheid van den diaethylester wordt met 50 cM³.

water gedurende 10 uur aan een koeler gekookt; de oplossing wordt tot 100 cM^3. gebracht en in een buis van 5 dM. de draaiing van 2°,01 rechts gevonden. Door titreering wordt het gehalte aan appelzuur op 5,0 gram bepaald, waaruit volgt, dat de specifieke draaiing is

$$[\alpha]_D = \frac{1.00 \times 2.01}{5 \times 5} = + 8°.04$$

Derhalve reeds bijna de vroeger voor het zuur gevonden waarde terug.

De op boven beschreven wijze verkregen aethylester is dikwijls tengevolge van slechte droging, of waterhoudende alkohol een mengsel van verschillende stoffen, die door gefractioneerde destillatie niet te scheiden zijn.

De methylester.

Daar de estrificatie met aethylalkohol eenige keeren mislukte, trachtte ik de dikwijls beter rendement gevende methylester te verkrijgen.

Een voorloopige proef met 4 gram zuur gaf een kleine hoeveelheid kristalnaalden; daarom werd de proef met meer zuur herhaald.

30 gr. zuur wordt tot constant gewicht bij 110° C. in 't luchtledige gedroogd, vervolgens in absoluten methyl-alkohol opgelost en met HCl verzadigd.

Na 24 uur staan werd de grootste hoeveelheid zoutzuur door een drogen luchtstroom verwijderd, de rest werd in zeer fijn gestooten ijs uitgegooten en vervolgens met afgekoelden aether eenige keeren geëxtraheerd. Na verwijdering van de laatste sporen zoutzuur met gegloeid $K_2 C O_3$ wordt de oplossing in aether door chloorcalium gedroogd.

Door verdamping van den aether bleef er 20 gram van een geel gekleurde olie over, nadat verwijdering van den methylalkohol bij 25 $^m/_m$ druk en 80° C. had plaats gehad.

Bij $\pm$ 100° C. (paraffinebad 140°) sublimeeren in den hals van het destillatiekolfje prachtige naalden; de geheele hoeveelheid bedroeg slechts 0.141 gram.

De naalden smelten bij 102° C.; bij verzeeping met KOH en aanzuren met zoutzuur kristalliseeren de karakteristieke kristallen van fumaarzuur uit; de oplossing van deze kristallen geeft met

$AgNO_3$ onmiddellijk een neerslag, de kristallen smelten niet, doch bij 200° C. ongeveer worden ze bruingrijs en vervluchtigen zonder smelting; — bromium wordt door de kristallen geaddeerd. Al deze reacties wijzen zonder eenigen twijfel fumaarzuur aan; de naalden bestonden dus uit fumaarzure dimethylester, wat met het smeltpunt geheel overeenkomt.

Na verwijdering van de kristallen werd het bad sterker verhit.

Bij 161° C. (paraffinebad 190° C.) druk 24 $^m/_m$ destilleerde een gele olie (8 gram) over. Vervolgens steeg de temperatuur snel tot 200° C. Bij 210° (bad temperatuur 230°) en 25mM. druk destilleerde een dikke, taaie vloeistof over, die spoedig vast werd (in 't geheel 11 gram).

De gele bij 161° C. destilleerende olie werd nog eenmaal gefractioneerd. De vloeistof die bij 192° en 25 mM. overging werd voor een elementair analyse gebruikt. 0.1784 gr. leverde 0·1030 gr. H_2O en 0.2878 gr. CO_2.

Hieruit volgt:

Gevonden:	Berekend voor:
	$CH_3-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{H_2}{C}-\underset{H}{C}-\underset{OH}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$
C — 44.1	44.3
H — 6,3	6.1

Dit is dus de dimethylester van het appelzuur.

De verbinding, die bij 210° destilleerde werd uit absoluten alkohol omgekristalliseerd. Bij afkoeling vormden zich prachtige lange naalden. Ze lossen zeer gemakkelijk in kokenden aethylalkohol op, zeer moeilijk in kouden alkohol, zeer weinig in aether.

Het smeltpunt ligt bij 102° C., dus hetzelfde smeltpunt als de dimethylester van fumaarzuur.

Een estrificatie met zwavelzuur gaf minder goede resultaten.

De naalden uit aethylalkohol omgekristalliseerd werden geanalyseerd. Het materiaal was van drie verschillende bereidingen afkomstig.

0.2928	gr.	ester	leverde	0.1324	gr.	H_2O	en	0.4962	gr.	CO_2
0.2654	„	„	„	0.1210	„	„	„	0.4470	„	„
0.2012	„	„	„	0.090	„	„	„	0.3426	„	„
0.2472	„	„	„	0.1082	„	„	„	0.4192	„	„
0.2186	„	„	„	0.0944	„	„	„	0.3694	„	„

	Gevonden:					Berekend:
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{10} H_{12} O_8$
C	46.22	46.0	46.4	46.2	46.0	46.15
H	5.03	4.8	4.97	4.85	4.8	4.62

De ester voor II, IV en V zijn bij 110° gedroogd, I en III zijn exsiccator droog.

Het moleculair gewicht werd bepaald uit de kookpuntsverhoogingen van een acetonoplossing en éénmaal uit de vriespuntverlaging van benzol.

De oplosbaarheid in benzol is echter zoo, dat deze uitkomst slecht was: 0.1584 gr. ester verlaagde van 17.625 gr. benzol 't vriespunt 0.230° C., waaruit volgt M = 202. Daarna werd nog 0.7782 gr. in de warmte opgelost, bij afkoeling kristalliseerde een groot deel reeds uit, zoodat deze methode niet te gebruiken was.

Moleculair gewichtsbepaling in aceton volgens de kookpuntsverhooging.

12.05 gr. aceton.

Gram. ester	% stof	Verhooging	Molecul. gew.
0.2012	1.68	0.111	252
0.4162	3.47	0.231	260
0.8614	7.18	0.420	264
0.9826	8.19	0.507	270

De samenstelling $C_{10} H_{12} O_8$ vereischt als moleculair gewicht 260.

Daar 't uiterlijk zeer veel en 't smeltpunt geheel met dat van den dimethylester van fumaarzuur overeenstemde, heb ik voor contrôle deze ester op dezelfde wijze als boven beschreven bereid. Na kristallisatie uit alkohol verkreeg ik

C — 49.9 in plaats van 50,0
H — 5.6 „ „ „ 5.5

Moleculairgewicht 144 en 148 in plaats van 144.

Om te onderzoeken of de methylester ook dubbelgebonden koolstofatomen bevatte, werd de volgende proef genomen:

1 Gram ester wordt na oplossing in water met 1 gr. Bromium 24 uur in 't zonlicht geplaatst.

Na dezen tijd was er nog 0.96 gr. Bromium aanwezig, dus is in de verbinding $C_{10} H_{12} O_8$ geen dubbele binding aanwezig.

Voor een onderzoek naar mogelijke hydroxylgroepen werden de volgende proeven genomen:

1 Gram ester wordt met 2 gr. acetylchloride op een waterbad aan een koeler met een chloorcaliumbuis verhit; de ester lost op, doch er treedt geen zoutzuur op.

Na eenigen tijd werd het acetylchloride door destillatie verwijderd; de ester kristalliseerde bij afkoeling uit; na oplossing in kokenden alkohol ontstaan er prachtige naalden, die bij 102° C smelten. De stof was derhalve niet veranderd.

Dezelfde proef werd voor alle zekerheid herhaald met benzoylchloride. Eerst werd op een waterbad verhit, vervolgens de temperatuur tot 160° C verhoogd. Na afkoeling werden de kristallen door afwasschen met aether van benzoylchloride bevrijd; de rest uit alkohol omgekristalliseerd, leverde 0.9 gr. zuivere verbinding met een smeltpunt van 102° C. — Zonder twijfel zijn in de verbinding geen hydroxyl groepen aanwezig.

Verschillende reactie's op aldehyd- of ketongroepen, als alkalische zilveroplossing, fuchsinenoplossing, paradiazobenzolsulfonzuur en *Na*, phenylhydrazin, hydroxylamin leverden allen negatieve resultaten, zoodat de absentie van carbonylgroepen zeker is.

Verzeeping van de dimethylester leverde 't volgende resultaat:

1 Gram ester werd gedurende verscheidene uren met een overmaat van *KOH* gekookt. Na neutralisatie met azijnzuur werd met loodacetaat vermengd 't loodzout afgewasschen en door H_2 S ontleed.

Het gevormde zuur werd na verwijdering van 't *PbS* met een basis bijna verzadigd en met $Ag\ NO_3$ in 't *Ag*-zout omgezet. Dit zout in een exsiccator boven $H_2\ SO_4$ gedroogd, werd geanalyseerd
0.2288 gr. *Ag* zout leverde 0.1642 gr. CO_2 en 0.0350 gr. $H_2\ O$.
0.3686 gr. „ „ 0.2285 gr. *Ag*.

	Gevonden		Berekend voor
	I	II	$C_4\ H_4\ O_5\ Ag_2$
C	13.63	—	13.78
H	1.21	—	1·15
Ag	—	62.02	62.07

Door verzeeping was dus de dimethylester $C_8\ H_6\ O_8\ (CH_3)_2$ omgezet in 't appelzuur; evenals dit met de diaethylester is aangetoond. Dat het een ester was, bleek bij de verzeeping door 't optreden van alkohol in den koeler.

Wil men de ester overvoeren in appelzuur, dan is 't noodzakelijk geruimen tijd met loog te koken. Wordt dit niet gedaan, zoo

ontstaat er een andere verbinding. Dit blijkt b. v. uit het volgende onderzoek:

Een gram ester wordt met water op een waterbad verwarmd met kleine hoeveelheden KOH tot de vloeistof zwak alkalisch bleef.

Door zwak aanzuren met een druppel $H\ NO_3$ en neerslaan met $Ag\ NO_3$ ontstaat een wit neerslag, waarvan na droging bij 110° C 0.3072 gr. bij verbranding 0.1751 gr. of 56.9 % Ag leverde.

Het zilverzout kristalliseert na oplossing in kokend water in fijne mikroskopische naaldjes uit. De elementair-analyse hiervan leverde de volgende uitkomst op:

0.2935 gr. Ag zout gaf 0.0485 gr. $H_2\ O$
0.1850 CO_2 in 0.1670 gr. Ag.

	Gevonden	Berekend voor $C_8\ H_7\ O_9\ Ag_3$
C	17.2	16.8
H	1.8	1.2
Ag	56.9	56.7

Wanneer 't zuur uit 't loodzout werd vrij gemaakt, vormde het na indamping een volkomen kleurlooze stroop, die na 3 maanden in een vacuum-exsicator boven $H_2\ SO_4$ gestaan te hebben voor een groot deel was overgegaan in een kristalmassa.

De kristallen waren van de aanklevende stroop door geen oplossingsmiddel te bevrijden, daar elke stof, waarin de stroop oplosbaar is, ook de kristallen oplost.

Om een denkbeeld van de samenstelling der kristallen te krijgen, heb ik ze op een poreuze plaat zooveel mogelijk van de stroop bevrijd, ze daarna geanalyseerd.

0.1546 gr. leverde 0.0610 gr. $H_2\ O$ en 0.2286 gr. CO_2 waaruit:

	Gevonden	Berekend voor $C_8\ H_8\ O_8$
C	40.4	41.4
H	4.4	3.45

De analyse wijst op 't zuur $C_8\ H_8\ O_8$, doch de koolstof is te laag, de waterstof te hoog, wat de aanwezigheid van water aanduidt.

Was dit zoo, dan moest bij een moleculaire gewichtsbepaling volgens de kookpuntsverhooging het moleculairgewicht te laag uitvallen.

Aceton	Zuur	Verhooging	Moleculair gew.
7.774	0.0820 gr.	0.090° C	195.
„	0.1854 „	0.220 „	183.

Van $C_8 H_8 O_8$ is 't moleculairgewicht 232. Dit is derhalve geheel in overeenstemming met de elementairanalyse.

Van de oplossing voor de moleculairgewichtsbepaling gebruikt, liet ik de aceton bij gewone temperatuur verdampen; een deel van het zuur werd in een verbrandingsschuitje in vacuum gedroogd tot constant gewicht; nu leverde dit zuur 't volgende resultaat:

0.1930 gr. stof gaf 0.066 gr. $H_2 O$ en 0.2912 gr. CO_2

	Gevonden	Berekend $C_8 H_8 O_8$
C	41.1	41.4
H	3.8	3.45

Een zilverzout werd op de volgende wijze van dit zuur gemaakt.

Eén gram van het strooperige zuur werd in 't luchtledige gedroogd bij 100° tot constant gewicht.

Het eenigszins bruin gekleurde zuur werd in absoluten alkohol opgelost. De oplossing werd met 2.5 gram zilvernitraat, in absoluten alkohol opgelost, vermengd. Er ontstond bijna geen neerslag, vervolgens werd zooveel ammoniak in absoluten alkohol toegevoegd, als noodig was om al 't zuur uit 't $Ag\ NO_3$ te neutraliseeren.

Het zware witte neerslag wordt op een zuigfilter gebracht, afgewasschen eerst met verdunden, later met sterken alkohol en in een vacuumexsiccator gedroogd.

De elementair analyse leverde deze uitkomsten:

0.2388 gr. Ag zout leverde 0.1160 gr. Ag.
0.2778 „ „ „ 0.2166 gr. CO_2 en 0.0351 gr. $H_2 O$
0.5018 „ „ „ 0.3887 gr. CO_2 en 0.0656 gr. $H_2 O$
0.2084 „ „ „ 0.1002 gr. Ag

	Gevonden				Berekend
	I	II	III	IV	$C_8 H_6 O_8 Ag_2$
C	—	21.2	21.1	—	21.52
H	—	1.4	1.4	—	1.32
Ag	48.5	—	—	48.1	48.65

Lijsterbessen appelzuur werd op dezelfde wijze behandeld; 't leverde eveneens een mooi wit zilverzout.

0.5165 gr. zilverzout geeft 0.3162 gr. Ag of 61.2.

Was er een anhuvrid gevormd, zooals bij 't Crassulaceenzuur, dan zou 't zilverzout 48.65 % Ag hebben moeten opleveren.

Het zilverzout van het niet geanhudvriseerde zuur bevat 62.07% Ag.

Er blijkt dus uit, dat er geen anhydriedvorming bij 't lijsterbessenzuur heeft plaats gehad.

Het drogen tot constant gewicht en het oplossen in absoluten alkohol is noodzakelijk, daar anders een mengsel van verschillende verbindiugen ontstaat.

Wordt b.v. 't zuur op een waterbad ingedampt, in een droogstoof eenigen tijd gedroogd bij 100° C., daarna in weinig water (koud) opgelost met $Ag\,NO_3$ vermengd en met NH_3 geneutraliseerd, dan ontstaat er een wit neerslag.

Na filtreeren kan hieruit door omkristalliseeren uit kokend water een zilverzout verkregen worden, dat in fijne naaldjes kristalliseert, dat de volgende analyse leverde:

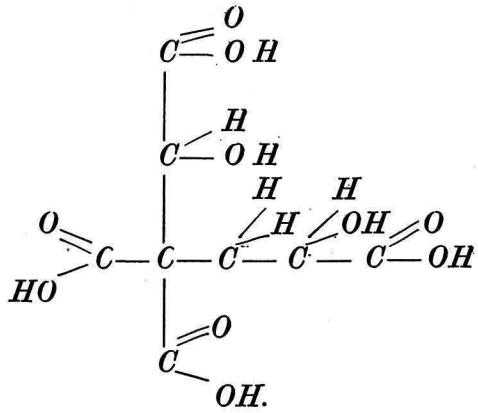
0.1870 gr. Ag-zout leverde 0.1158 gr. CO_2 en 0.0210 gr. $H_3\,O$
0.2054 „ „ „ „ 0.1166 „ Ag

	Gevonden		Berekend
	I	II	$C_8\,H_7\,O^9\,Ag_3$
C	16.6	—	16.81
H	1,2	—	1.22
Ag	—	56.8	56.74

Het zuur, waarvan hier een zilverzout gevonden wordt, zal in 't theoretische gedeelte nader worden behandeld

De verkregen resultaten wijzen allen op een zuur van de empirische samenstelling $C_4\,H_6\,O_5$.

Het was echter evengoed mogelijk, dat 't zuur de samenstelling $C_8\,H_{10}\,O_{10}$ had, b.v. met de volgende structuur



De waterstofatomen zijn daar wel 2 minder, doch daar 't zuur niet kristallijn te verkrijgen is, was dit niet een onoverkomelijk bezwaar, aangezien de H-bepaling toch steeds te hoog uitvalt.

De vorming van 't anhydried zou dan een laktonvorming zijn.

In de procentische samenstelling der zouten zou wel veel afwijking komen b.v. voor 't *Pb*-zout $C_8 H_6 O_{10} Pb_2$ wordt $H = 0.9\ ^0/_0$, terwijl gevonden is voor 't gekristalliseerde *Pb*-zout $1.3\ ^0/_0$ *H*. Door de moleculairgewichtsbepaling is dit zuur echter uitgesloten.

Droge destillatie van 't zuur.

Een belangrijk punt van vergelijking leverde de droge destillatie.

Van de vroegere onderzoekers zegt SCHMIDT 't volgende: „Durch erhitzen auf 170—180° C. wurde die Säure unter Braunfärbung zersetzt: Fumarsäure konnte unter den Zersetzungsproducten nicht nachgewiesen werden."

Bij MAYER staat niets over de ontleding door verhitting vermeld.

BRACONNOT baseert voor 't grootste gedeelte zijn identiteitsbewijs van 't Crassulaceën-zuur met 't lijsterbessen-appelzuur op de droge destillatie produkten. Hij beschrijft op de volgende wijze de ontleding: „Destillé dans une petite cornue de verre il a commencé par se fondre, il a passé d'abord une liquide incolore, acide, très-caustique, communiquant aux parties de la bouche, où il avait été mis en contact, une couleur blafarde et une constriction fort desagréable. Ce liquide n'a pas tardé à cristalliser par l'evaporation spontanné à l'air. En augmentant la chaleur de la cornue prèsque tout l'acide s'est transformé dans un sublimé blanc, formé de cristaux aciculaires, moins soluble dans l'eau que l'acide non sublimé et qu' ont plus facilement cristalliser que lui en petites sphères par l'evaporation. Il n'est resté dans la cornue qu' une très-petite quantité de charbon."

Na nog eenige zouten opgenoemd te hebben zegt BRACONNOT:

„Il serait, je pense, d'insister d'avantage sur les propriétés de cet acide, car on voit assez clairement qu' elles ne peuvent appartenir qu' à l'acide sorbique."

Zooals bekend is gaat het gewone appelzuur bij verhitting op 140° C. geheel over in fumaarzuur. Bij plotselinge verhitting op 180° gaat ongeveer $80\ ^0/_0$ over in fumaarzuur en $20\ ^0/_0$ in maleïnezuur. [1])

SCHMIDT vindt bij de destillatieproducten wel geen fumaarzuur; of er ook geen maleïnezuur in voorkwam wordt niet medegedeeld. Verder geeft hij geen enkele aanwijzing welke stoffen er dan wel in voorkwamen.

---

[1]) H. J. VAN 'T HOFF. Academisch proefschrift.

Om dit punt op te helderen heb ik eerst de proef van BRACONNOT herhaald, voor zoover 't uit zijn beschrijving is af te leiden. In een retort werd 5 gram Crassulaceën appelzuur gebracht en de temperatuur langzamerhand verhoogd, zorg dragende, dat de verhitting regelmatig geschiedde. De waargenomen verschijnselen stemmen in veel opzichten met die van BRACONNOT overeen.

Eerst komt er een vloeistof over, bij hoogere temperatuur kristallen, doch weinig.

De vloeistof geeft bij vrijwillige verdamping eveneens kristallen, toch vormt het grootste deel een niet kristalliseerende stroop. De kristallen, die in den hals van de retort zaten waren van fumaarzuur (te herkennen door de moeilijke oplosbaarheid in water; 't vervluchtigen zonder smelting bij 200°, 't zeer moeilijk oplosbare zilverzout). Het stroopvormige destillaat werd weer in water opgelost, met $K\,O\,H$ geneutraliseerd en met $Ag\,NO_3$ vermengd; 't amorfe neerslag was geen maleïnezuur-zilver, omdat dat zout onder dezelfde omstandigheden overgaat in een prachtig gekristalliseerd zilverzout. 't Zilvercijfer voor maleïnezuur-zilver is 65.5, voor 't amorfe neerslag was het 55.7. Door oplossen van 't neerslag in verdund $H\,NO_3$ en neerslaan met $N\,H_3$ veranderde het niet van samenstelling.

Het destillaat bestond dus zeker niet uit maleïnezuur; misschien waren de enkele kristallen in de stroopvormige massa aanwezig maleïnezuur. De hoeveelheid was zóó gering, dat een nader onderzoek onmogelijk was.

Het residu in de retort bestond bijna geheel uit koolstof en bedroeg 0.24 gram.

Om de veranderingen beter te kunnen nagaan heb ik 't zuur in een destillatiekolfje op constante temperaturen verhit. De verhitting vond eerst plaats in een luchtbad volgens VICTOR MEYER. Ten einde de zuurstof af te sluiten — daar ik meende, dat het bruin worden van 't zuur daardoor veroorzaakt werd — voerde ik een stroom van droge waterstof door den toestel. Als verhittingsvloeistof werd xylol (kp. 136° C.) gebruikt.

Er ging een kleurlooze, bijna neutraal reageerende vloeistof over, wat bij onderzoek water bleek te zijn.

Toen er niets meer overging werd de xylol vervangen door aniline (kp. 180°).

Er ontstonden in de afvoerbuis prachtige naalden en er destilleerde een gele vloeistof over. Na één dag verhitten was van 4.6 gr. zuur 3.2 gr. overgegaan, dus ongeveer 70 $^0/_0$.

De waterstof die uit den toestel kwam, bevatte CO_2.

Het destillaat, bij 180° verkregen, wordt met chloroform geschud, de stroopige vloeistof lost op, de kristallen niet.

Na verdrijving van de chloroform wordt het zuur in water opgelost en met een $Ag\,NO_3$ oplossing vermengd.

't Gele zilverzout leverde de volgende uitkomst:

0.3234 gr. geeft 0.1615 gr. Ag; 0.0519 gr. H_2O en 0.2503 gr. CO_2 dus 50.4 % Ag; 1.7 H en 21.1 C.

Voor maleïnzuur-zilver zou 't zijn:

C 14.5, H 0.6; Ag 65.4.

De kristallen niet in chloroform oplosbaar, wogen 0,123 gram. Ze vervluchtingen onder lichte bruinkleuring tusschen 200—220°, zonder vooraf te smelten. Ze geven een zeer moeilijk oplosbaar Ag-zout. Bij een elementair analyse leverden 0.0995 gr. kristallen 0.0340 gr. H_2O en 0.1513 gr. CO_2 dus:

Gewoon.		Berekend. $C_4H_4O_4$
C	41.37	41.38
H	3.70	3.45

De gesublimeerde kristallen bestonden derhalve uit fumaarzuur.

De rest in 't destillatiekolfje reageerde na oplossing in water nog zeer sterk zuur, doch de vloeistof was zoo sterk gekleurd, dat het niet mogelijk was, hieruit een zuivere verbinding af te zonderen.

Bij een nieuwe destillatie werden de noodige toestellen ingelast om het CO_2 te kunnen bepalen.

3.3 gram zuur werd eerst in xyloldamp verhit. Het leverde water, doch geen CO_2.

Na vervanging van de xylol door aniline destilleerde een olie vermengd met kristallen over. Na één dag verhitten was er 0.222 gr. CO_2 ontstaan of 6.7 %.

Na nog één dag verhitten nog 0.065 gr. in 't geheel dus 0.287 gr. of 8.7 % CO_2.

Het destillaat ging door breking van den toestel verloren. Van het zuur was nog 1.4 gr. in 't destillatiekolfje over.

Bij voortgezette verhitting destilleerde nog steeds een dikke vloeistof over, tevens ontstond er nog CO_2.

Ten einde te onderzoeken, wat de rest in 't kolfje en wat de vloeibare massa van 't destillaat was, nam ik meer zuur voor een nieuwe proef.

6.33 gr. gedroogd zuur, leverde in een dag 0.405 gr. CO_2 of 6.4 %; er was toen 52 % van 't zuur overgegaan. De rest in 't kolfje werd in water opgelost en gedeeltelijk met $Ba\ (OH)_2$ geneutraliseerd.

Na filtreering werd de oplossing, die nog licht geel gekleurd was met $Ba\,(OH)_2$ gekookt en na neutralisatie met HNO_3 omgezet in een zilverzout.

Het neerslag was eenigszins geel gekleurd.

Het bij 110° C. gedroogde neerslag werd geanalyseerd.

0.1753 gr. leverde 0.0890 gr. CO_2 en 0.0188 gr. H_2O
0.2152 gr. „ 0.1345 gr. Ag.

	Gevonden.		Berekend.
	—		$C_4H_4O_5Ag_2$
	I.	II.	
C	13.86	—	13.82
H	1.2	—	1.15
Ag	—	62.5	62.07

Bij verhitting gedurende een dag op 180° C. was nog bijna de helft van het zuur als appelzuur aanwezig.

Het destillaat werd tot droog toe ingedampt, daarna de rest met chloroform uitgeschud. Na verdrijving van de chloroform was de stroop nog vermengd met kleine naaldvormige kristallen, zoodat de scheiding onvolledig had plaats gehad. De kristallen, die in chloroform niet opgelost waren, werden uit aether omgekristalliseerd. Er ontstonden mooie kristallen, die na droging bij 100° C. de volgende elementairanalyse leverden:

0.2582 gr. gaf 0.0905 gr. H_2O en 0.3031 gr. CO_2

Gevonden.		Berekend.
		$C_4H_4O_4$
C	41.38	41.38
H	3.87	3.45

De kristallen waren zeer gemakkelijk in water oplosbaar, smolten bij 130° C., leverden een oplosbaar zilverzout en een moeilijk oplosbaar Ba-zout. Het was zonder twijfel maleïnezuur. (Wellicht

ontstaan door omzetting van fumaarzuur in maleïnezuur anhydrid, omdat er bijna geen fumaarzeer-kristallen gevormd waren).

Bij de vorige destillaties meende ik aldehyd door den reuk herkend te hebben. Ik stelde daarom een onderzoek er naar in; daarvoor werd de waterstof door een oplossing van $Na\ H\ S\ O_3$ geleid. Na afloop der verhitting werd het $Na\ H\ S\ O_3$ met $CO_3\ Na_2$ verwarmd; het destillaat werd in water opgevangen. Een paar druppels leverden met een alkalische zilveroplossing onmiddellijk een zilverspiegel. De rest werd met $Cr\ O_3$ en $H_2\ SO_4$ aan een opstijgende koeler geoxydeerd. Het overgedestilleerde zuur werd mikroskopisch met Uranyl-magnesium nitraat als azijnzuur herkend.

Het CO_2 en 't acet-aldehyd zijn zonder twijfel door de ontleding ontstaan, b. v. doordat er eerst melkzuur gevormd werd, dat CO afsplitste en acet-aldehyd overliet.

Bij een nieuwe destillatie werden de destillatie-producten door een drogen CO_2 stroom medegevoerd, voor 't CO was een zoutzure oplossing van $Cu_2\ Cl_2$ aanwezig. Na uitkoken kon 30 cM^3. gas opgevangen worden.

Het gas was brandbaar, doch de vlam had een zwak blauwe kleur, minder dan zuiver CO. Gebrek aan materiaal verhinderde mij de proef met meer zuur te herhalen.

Ten einde in 't destillaat de stroopvormige massa nader te onderzoeken, moest ik het van het fumaar- en maleïnezuur scheiden. Ik heb daarvoor met 't beste gevolg de methode van Tanatar [1]) gebruikt. Het geheele destillaat van de vorige proef werd in weinig water opgelost met $Cu\ CO_3$ gekookt tot er geen opbruising meer plaats vond. Fumaar- en maleïnezuur vormen na afkoeling de onoplosbare koperzouten. 't Neerslag bestond voornamelijk uit de prachtig blauwe kristallen van maleïnezuur-koper. Het filtraat, dat donkergroen gekleurd was, werd in 2 deelen verdeeld. 't Eene deel werd in een exsiccator langzaam ingedampt, dit leverde lange naaldvormige groene kristallen. Het andere deel werd met $H_2\ S$ van koper bevrijd, 't filtraat van 't zwavelkoper werd ingedampt, met $K\ O\ H$ geneutraliseerd en in het Ag-zout omgezet. Dit gaf 59.6 $^0/_0$ Ag. De rest van 't Ag-zout werk in warm water opgelost en met alkohol neergeslagen.

De exsiccator-droge verbinding gaf de volgende uitkomst:
0.1448 gr. Ag-zout leverde 0.0204 gr. $H_2\ O$ en 0.0729 gr. CO_2
0.1801 gr. Ag-zout gaf 0.1115 gr. Ag.

---

[1]) B. B. 27—1365.

	Gevonden		Berekening
	I	II	$C_2\ H_4\ O_5\ Ag_2$
C	13.7	—	13.8
H	1.5	—	1.15
Ag	—	61.9	62.07

Hieruit volgt derhalve. dat het appelzuur overdestilleert.

De vervluchtiging van het appelzuur trachtte ik te vergemakkelijken door de destillatie in 't luchtledige te verrichten. Ik smolt aan een destillatiekolfje een groote U-vormige buis, deze werd in ijswater geplaatst, om 't condenseeren te vergemakkelijken.

Nadat een vacuum van 14 mM. verkregen was, werd het kolfje in 't parraffinebad van 220° C gebracht.

Onmiddellijk begon de destillatie, de producten condenseerden vrij goed in de U-buis, toch was de condensatie niet volledig. Eerst ontstonden prachtige naalden; waarschijnlijk maleïnezuur anhydried; toen een gele olie, die een taai vloeibare massa vormde, op 't eind de karakteristieke kristallen van fumaarzuur.

De druk kon gedurende de destillatie door voortdurend pompen op 18 mM. gehouden worden. De geheele destillatie van 7 gram zuur had in 15 minuten plaats. Een klein deel van het dikvloeibare gedeelte werd met KOH gekookt; geneutraliseerd met HNO_3 en als Ag-zout neergeslagen.

0.1688 gr. zout leverde 0.1037 gr. Ag of 61.7 % in plaats van 62.07 voor appelzuurzilver. Dus was 't appelzuur gedestilleerd.

Het maleïnezuur werd als Cu-zout afgescheiden, dit leverde na ontleding met $H_2\ S$ ongeveer 1 gram zuur. Dit is de eenige keer geweest, dat er zooveel was ontstaan. Aangetoond door het smeltpunt van 131° C.

In 't destillatiekolfje was nog 0.2 gram kool over.

Aangezien 't fumaar- en maleïnezuur slechts in kleine hoeveelheden optreedt, is het mogelijk, dat het ontstaat uit gewoon appelzuur, dat in de Crassulaceën naast het isomèrezuur aanwezig kan zijn; ook zou het kunnen ontstaan door omzetting van Crassulaceënzuur in 't gewone.

Het was noodzakelijk na te gaan of gewoon appelzuur, onder volkomen dezelfde omstandigheden gedestilleerd, zich gedroeg als bij verhitting onder gewonen druk. Om hierover zekerheid te verkrijgen werd 10.5 gr. lijsterbessenzuur in een kolfje bij 100° C in vacuum gedroogd.

Na soldeering aan de U-buis werd het kolfje bij 13 mM. druk in 't paraffinebad van 210° gedompeld.

De waterstraal-luchtpomp werd afgesloten, om het ontstaan van gassen te kunnen aantoonen. In 't begin steeg de manometer iets, daarop destilleerde water, vervolgens maleïnezuur anhydrid, dat vast werd.

Na 12 minuten ging er niets meer over, in 't kolfje was de rest vast en begon in den hals te sublimeeren; 't paraffinebad was 230° bij 't einde der proef. — Na volledige afkoeling was de druk van den manometer weer 13 mM. Bij deze destillatie van gewoon appelzuur ontstaan dus geen gassen.

De rest in 't kolfje woog 7 gram en bestond uit fumaarzuur.

Theoretisch zou er ontstaan moeten 9.1 gram aan fumaarzuur en maleïnezuur.

Er was gevormd 7 gr. fumaarzuur of 77 % der theorie, derhalve als de rest maleïnezuur was, zou 't 23 % bedragen. Dit zou geheel in overeenstemming zijn met de onderzoekingen van H. J. VAN 'T HOFF [1]).

Het destillaat wordt met $Cu\ CO_3$ gekookt, prachtige kristallen van maleïnezuur-koper. Na afkoeling was het filtraat bijna kleurloos; het koper werd verwijderd, de vloeistof ingedampt, er bleef een vaste massa over (zeer gering); onder 't mikroskoop werden weer de blauwe kristallen verkregen met $Cu\ CO_3$. Onder deze omstandigheden destilleert derhalve het gewoon appelzuur niet over.

Het crassulaceënzuur zal zonder twijfel over destilleeren in den vorm van het anhydrid $C_8\ H_8\ O_8$ 't zelfde, dat verkregen wordt door 't zuur in vacuum bij 100° C te drogen.

Daar ik geen ander scheidingsmiddel van fumaar- en maleïnezuur vinden kon als $Cu\ CO_3$, is dit punt niet nader opgehelderd kunnen worden.

Resumé.

Uit dit experimenteel onderzoek volgt zonder twijfel, dat het een zuur is, beantwoordende aan de empirische samenstelling $C_4\ H_6\ O_5$, evenals 't gewone appelzuur. Het is echter een isomeer en wel om de volgende reden: Deze vallen 't best in 't oog, wanneer het Crassulaceënzuur met het lijsterbessen appelzuur vergeleken wordt.

	Lijsterbessenzuur.	*Crassulaceënzuur.*
I.	Kan in kristallen verkregen worden.	Kristalliseert niet.

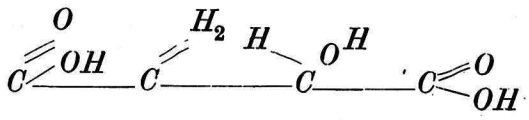
[1]) Academisch proefschrift.

II.	Geeft gemakkelijk een gekristalliseerd zuur *Ca*-zout. Kristalvorm zuur *Ca*-zout, rhombische-Octaëder.	Geeft zeer moeilijk een gekristalliseerd zuur *Ca*-zout. Kristalvorm zuur *Ca*-zout-Octaëder.
III.	Geeft een gemakkelijk kristalliseerend zuur ammoniumzout.	Geeft geen zuur ammoniumzout.
IV.	Gaat bij estrificatie zeer gemakkelijk over in fumaarzure ester (ANSCHÜTZ).	Geeft zeer gemakkelijk appelzure esters en wel twee verschillende, doch geen fumaarzure ester.
V.	Draait in verdunde oplossing 't polarisatievlak naar links.	Draait in verdunde oplossing naar rechts.
	Na indamping en oplossen in aceton behoudt het dezelfde draaiïng.	Na indamping en oplossen in aceton draait 't sterk naar links.
	De meeste zouten draaien rechts.	De zouten draaien links.
VI.	Het zuur vormt geen anhydriden.	Het zuur vormt twee anhydriden; op dezelfde wijze als melkzuur.
VII.	Bij droge destillatie ontstaat alleen fumaar- en maleïnezuur.	Bij droge destillatie ontstaat een kleine hoeveelheid fumaar- en maleïnezuur; het grootste deel destilleert onveranderd over; er wordt CO_2, aldehyd en CO gevormd.
VIII.	Het normale *Ca*-zout slaat bij koken kristallijn neer en lost bij afkoeling niet weer op.	Het normale *Ca*-zout slaat bij koken amorf neer, lost bij afkoeling gemakkelijk weer op.
IX.	Door reductie met *HI* wordt het in barnsteenzuur veranderd.	Door reductie met *HI* wordt het in barnsteenzuur veranderd.

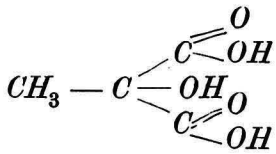
Theoretische beschouwing.

Uit het experimenteele gedeelte volgt, dat het zuur der Crassulaceën de empirische samenstelling $C_4\ H_6\ O_5$ bezit.

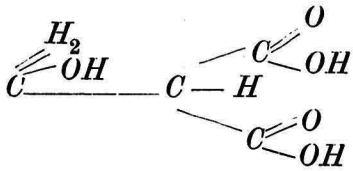
De atomen kunnen op drie verschillende wijzen worden verbonden.
1e de combinatie aangenomen voor 't gewone appelzuur



2e het α—isoappelzuur

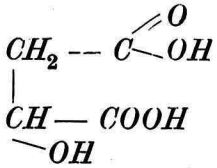


3e het β—isoappelzuur

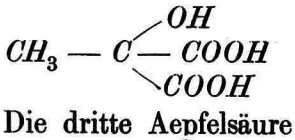


SCHMIDT zegt over de structuur van 't zuur 't volgende;

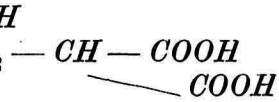
„Wenn die untersuchte Säure wirklich als eine Aepfelsäure anzusprechen ist, wie man wohl veranlasst sein sollte aus der Zusammensetzung des Calciumsalzes und aus der Zusammensetzung des bezüglichen Silbersalzes zu vermuthen, so stimmt dieselbe mit keiner der bisher bekannten Aepfelsäuren der



gew. Aepfelsäure, und



Isoaepfelsäure überein.

Die dritte Aepfelsäure 

β — Isoaepfelsäure is bisher nicht bekannt.

Volgens de tegenwoordige beschouwing kan alleen de eerste combinatie in aanmerking komen, omdat alléén hierin een asymetrisch C-atoom voorkomt.

Van het gewone appelzuur waren drie isomeeren bekend:

nl. 't linksdraaiende lijsterbessen-appelzuur;

't daarmede correspondeerende rechtsdraaiende zuur van BREMER,

't inactieve zuur, dat in verscheiden gevallen gesplitst is in de twee voorgaande zuren.

Deze isomeeren zijn geheel in overeenstemming met de stereochemische voorstelling door v. 'T HOFF gegeven.

v. 'T HOFF en WISLICENUS nemen bij de verklaring van de isomeriën en van de verschillende veranderingen der koolstofverbindingen aan, ten eerste: dat de twee koolstofatomen bij enkelvoudige verbinding om de verbindingsas vrij roteeren kunnen; ten tweede, dat de groepen, waardoor de valentiés der *C*-atomen verzadigd zijn, op elkander nog een intramoleculaire werking uitoefenen.

We zouden kunnen spreken van elkander aantrekkende en afstootende groepen en elementen; hierdoor zouden de eersten zoo dicht mogelijk bij, de laatsten zoover mogelijk van elkander trachten te komen.

Het molecuul, waarin aan deze voorwaarde voldaan is, is de stabielste combinatie of zooals WISLICENUS zegt: de „bevorzugte configuration."

Door de intramoleculaire beweging sterk te vergrooten zal een draaiing om de verbindingsas van twee *C*-atomen verkregen kunnen worden, waardoor een minder stabiele verbinding of „ein weniger bevorzugte Lage" te voorschijn treedt. Wanneer de invloed, waardoor de draaiing ontstaan is, ophoudt, keert het molecule weer in zijn stabielen stand terug.

VICTOR MEYER meende, dat de veronderstelling van v. 'T HOFF en WISLICENUS omtrent de vrije rotatie niet altijd doorging.

Voor de verklaring der isomeere monoximen werd door hem een vaste stand van de *C*-atomen aangenomen [1]).

Ook A. BAYER [2]), AUWERS, V. MEYER [3]) en BETHMAN [4]) trekken de vrije rotatie om de verbindingsas der *C*-atomen in twijfel.

Voor de voorstanders der vrije rotatie leverde het appelzuur een mooi voorbeeld:

De meest begunstigde configuratie stelt volgens WISLICENUS fig. I

---

[1]) Later heeft V. MEYER een andere verklaring gegeven.

[2]) Ann. 258. 180.

[3]) Ber. 23. 2079.

[4]) Ztschr. f. Physik. Chem. 5, 408.

voor, omdat deze samenstelling bij verhitting op 150° C. uitsluitend fumaarzuur levert.

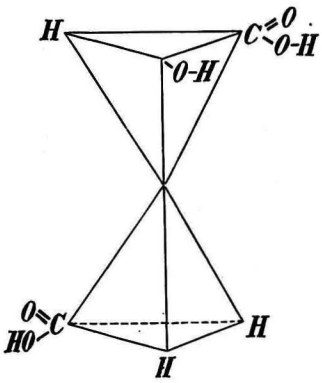


Fig. I.

Door plotselinge verhitting op 180° wordt de intramoleculaire beweging zoo groot, dat een deel der moleculen de minder begunstigde stand inneemt, waardoor naast fumaarzuur, ook maleïnezuur optreedt. Opmerkelijk is het, dat H. J. v. 'T HOFF bij lijsterbessenzuur eene rendement aan maleïnezuur van 23 °/₀ vindt, terwijl het inactieve appelzuur nooit meer dan ruim 2 °/₀ opleverde.

Behalve fig. II zou bij deze snelle verhitting evengoed de configuratie van fig. III kunnen ontstaan, waaruit geen onverzadigde verbinding kan gevormd worden. Ook fig. III is een minder begunstigde stand volgens WISLICENUS.

In de literatuur, die over de verhitting van 't appelzuur handelt, worden als ontledingsproducten alleen fumaar en maleïnezuur opgegeven. Ook bij de door mij voor dat doel opzettelijk verrichte proef kon ik alleen een mengsel van fumaar en maleïnezuur aantoonen.

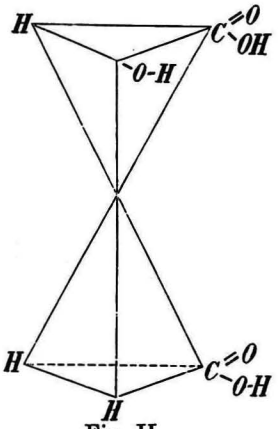


Fig. II.

Voor de verklaring van de feiten uit 't experimenteel gedeelte moet een keuze tusschen de drie configuraties gedaan worden. Fig. I en II leveren bij verhitting onverzadigde zuren, zoodat alleen fig. III overschiet.

Uit de beschouwingen van v. 'T HOFF en WISLICENUS volgt, dat mochten de configuraties II en III onstaan, ze door de intramoleculaire werkingen weer in den stabielsten vorm fig. I zouden overgaan, wanneer de oorzaak ophield, waardoor ze den minder gunstigen stand innamen. In alle geval in blijvenden toestand worden de fig. II en III niet voor mogelijk gehouden. Alleen onder bizondere omstandigheden, b.v. bij acetylappelzuuranhydrid werd de gespannen toestand van fig. II mogelijk geacht, omdat een draaiing niet kon plaats vinden door de verbinding van 't zuurstofatoom.

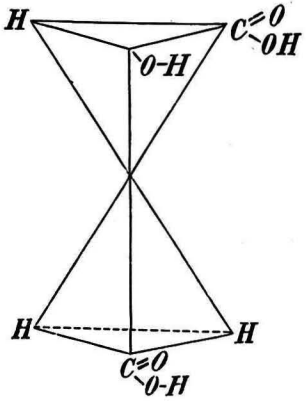


Fig. III.

Bij dezen stand kan de *OH*-groep niet als water uittreden onder vorming van een onverzadigde verbinding. Dit verklaart het feit, dat het Crassulaceënzuur destilleert en geen fumaar of maleïnezuur bij verhitting op 180° C. vormt.

Volgens deze voorstelling is er slechts één stabiele vorm. Het crassulaceën-appelzuur vertegenwoordigt een appelzuur, dat zeer stabiel is. Een verhitting op 180° en hooger gedurende verscheiden uren verandert het niet. Verhitting op 170° met water in een buis, brengt geen verandering te weeg. Een overgang van 't Crassulaceënzuur in 't gewone appelzuur heb ik niet positief kunnen aantoonen. Misschien is 't optreden van kleine hoeveelheden fumaar en maleïnezuur een aanwijzing; deze laatste zuren kunnen ook uit gewoon appelzuur ontstaan zijn.

Als noodzakelijk gevolg van deze stabiliteit volgt, dat, òf de vrije rotatie om de verbindingsas, òf de intramoleculaire werking der groepen niet bestaat, waardoor elk van de drie configuraties stabiel is, daar 't crassulaceënzuur niet voorgesteld kan worden door de als stabielste vorm beschouwde configuratie I, want dan moest het geheel in fumaarzuur overgaan.

De anhydrid-vorming bij langdurige verhitting wordt eveneens ongedwongen verklaard.

De stereochemische voorstellingen van zuur en anhydrid stellen fig. IV en V voor:

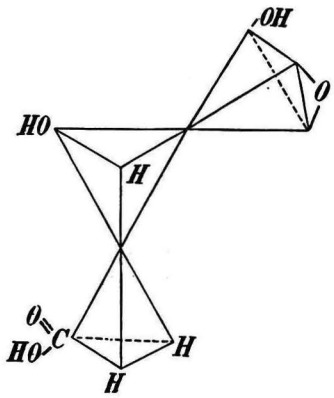


Fig. IV.

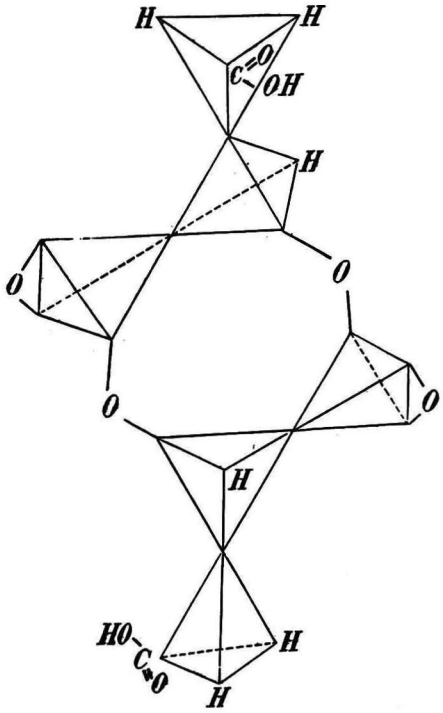


Fig. V.

Bij verhitting wordt er wel een anhidrid gevormd, doch zooals uit 't onderzoek op bladz. 6 en 25—27 blijkt, ontstaat er geen onverzadigde verbinding, er moet dus een anhydriseering tusschen de twee moleculen plaats hebben zooals fig. V voorstelt. Door wateropname gaat het anhydrid over in appelzuur, zie bladz. 24.

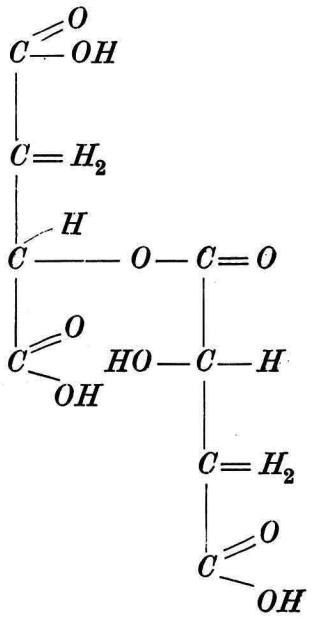
Het uittreden van water uit de twee hydroxylgroepen in één molecule zou een sterke spanning in 't molecule tengevolge hebben, zoodat dit niet mogelijk is. Uit twee moleculen, geplaatst als fig. V, kan zeer gemakkelijk water uittreden, zonder eenige spanning in 't molecule te doen ontstaan.

In de gevormde verbinding ontstaat een ring van vier *C*-atomen, op de helft verbonden door twee zuurstofatomen.

Dat de twee moleculen zóó verbonden zijn, dat de carboxylgroep van 't eene molecule de alkoholgroep van 't andere molecule estrificeert, blijkt ten eerste, uit de betrekkelijk gemakkelijke verzeeping.

Wanneer het een anhydriseering was tusschen de twee alkoholgroepen, zou die ether-verbinding veel moeilijker op te heffen zijn; ten tweede zou dan bij verzeeping van de binding tusschen de twee carboxylgroepen een vierbasisch zuur ontstaan, terwijl slechts een zilverzout van een driebasisch zuur wordt verkregen.

Dit zuur zal dus tot constitutie hebben:

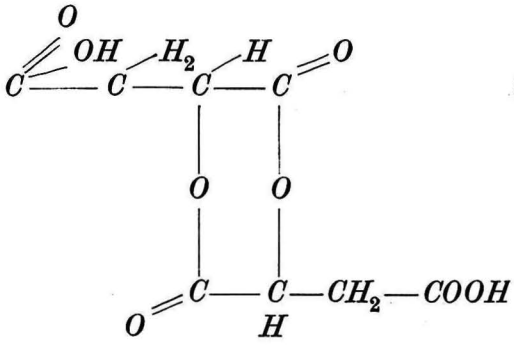


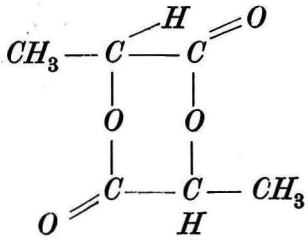
Dat α-oxyzuren geen anhydriseering hebben in één molecule is een bekende zaak. Zoowel glycol- als melkzuur geven anhydriden door samenwerking van twee moleculen.

In veel opzichten zijn de veranderingen van 't crassulaceën appelzuur analoog aan die van het door WISLICENUS onderzochte *d*-melkzuur.

Uit de volgende tabel blijkt dit duidelijk.

Appelzuur.	*d-Melkzuur.*
Is in oplossing rechtsdraaiend.	Is in oplossing rechtsdraaiend.
Wordt bij concentreering linksdraaiend, door de vorming van een anhydrid uit twee moleculen zuur.	Wordt linksdraaiend bij concentreering door anhydrid-vorming uit twee moleculen zuur.
Bij langdurige verwarming verliest het twee moleculenwater en gaat over in de verbinding $C_8 H_8 O_8$; 't malid	Bij verhitting gaat het over in 't laktid.





De zouten draaien links. De zouten draaien links.

Bij de droge destillatie zal zonder twijfel 't malid overdestilleeren; dit kon echter niet geconstateerd worden, omdat de eenige scheiding van 't maleïne- en fumaarzuur door koken in water met $Cu\ CO_3$ kon plaats vinden. Hierdoor gaat het malid over in 't appelzuurkoper.

Het optreden van twee esters bij de aethyl en methylester-bereiding is gemakkelijk te verklaren door de gedeeltelijke verzeeping van het malid door het water, dat bij de estrificeering gevormd wordt.

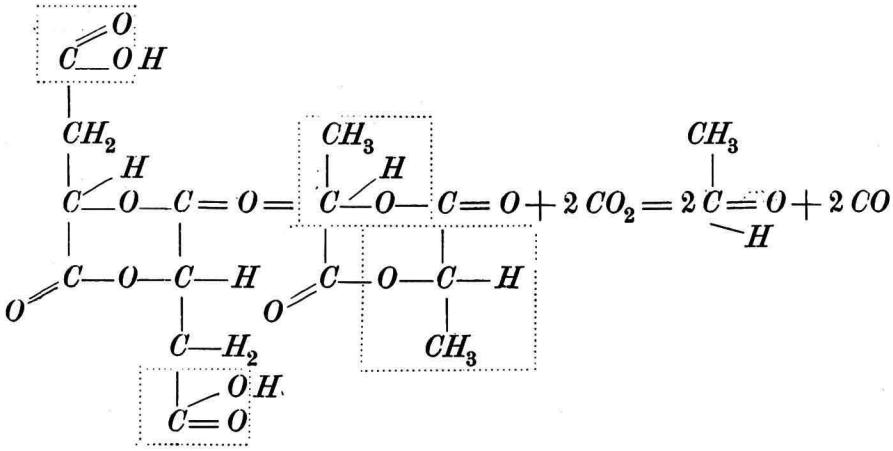
Alle feiten in 't experimenteele gedeelte verkregen kunnen ongedwongen verklaard worden door de configuratie III voor 't Cras-

sulaceën-zuur aan te nemen. De vrije draaiing om de verbindingsas der *C*-atomen moet verworpen worden, want er is geen enkele reden, waarom configuratie III dan niet onmiddellijk in I zou overgaan.

Alles blijft in 't molecule hetzelfde, alleen de relatieve stand van de groepen van 't eene *C*-atoom ten opzichte van die van 't andere maakt het verschil en door de vrije rotatie zouden die groepen steeds de meest begunstigde stand fig. I innemen.

De verandering in de draaiing van het polarisatievlak zou geheel in overeenstemming zijn met de theorie van Guye; door de anhydriseering zal n.l. 't zwaartepunt van 't nieuwe molecule aan den anderen kant van 't symmetrie-vlak vallen en derhalve de draaiïng omkeeren.

Bij de droge destillatie ontstaat CO_2 en tevens een kleine hoeveelheid aldehyd en CO. Deze feiten zijn zoo te verklaren, dat een klein deel van 't gevormde malid, CO_2 afsplitst waardoor 't overgaat in 't laktid, en dat zij dit bij de hooge temperatuur uiteenvalt in CO en C_2H_4O.



Alles samennemende kom ik tot de volgende conclusie:

Het appelzuur kan voorkomen in drie stereoisomeere vormen. Hiervan zijn er twee bekend: 't lijsterbessenzuur en 't crassulaceënzuur. Het derde isomeer is nog niet verkregen, naar alle waarschijnlijkheid ontstaat het bij plotselinge verhitting van het lijsterbessenzuur. Onder deze omstandigheden verliest het onmiddellijk water en gaat over in maleïnezuur.

De appelzuren worden derhalve door de volgende configuraties voorgesteld.

Het lijsterbessenzuur door fig. I, 't onbekende zuur waaruit ma-

leïnezuur ontstaat door fig. III, 't Crassulaceënzuur door fig. II.

Ter onderscheiding noem ik fig. I het α-zuur, fig. II 't β-zuur, fig. III 't γ-zuur. Het lijsterbessenzuur is dan l—α-appelzuur; het zuur van BREMER d—α-appelzuur en het crassuleënzuur d—β-appelzuur.

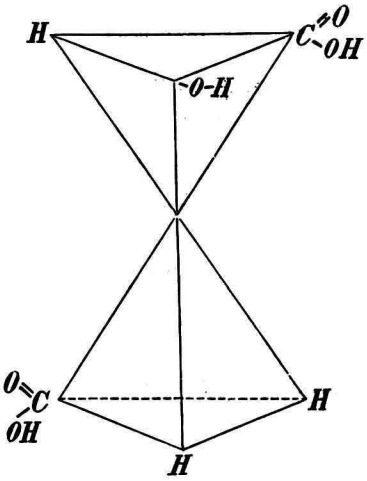


Fig. I.

α-appelzuur.

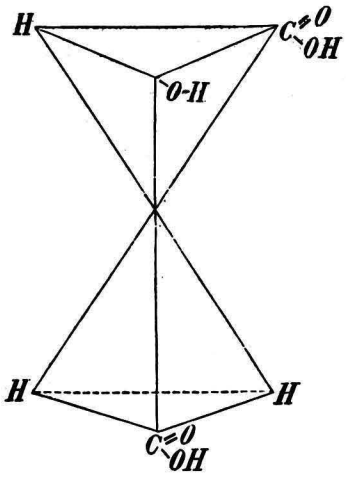


Fig. II.

β-appelzuur.

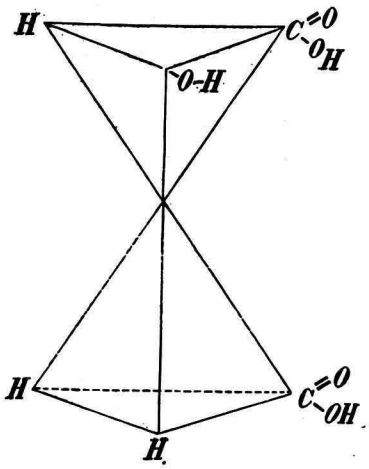


Fig. III.

γ-appelzuur.

Wageningen *Scheikundig Laboratorium der Rijkslandbouwschool*

(18 Juni 1898).