

Verbindung liegt, so schloß er, daß der Salmiakdampf bei 360° , d. h. bei der Temperatur, bei welcher er 4 Volumen entspricht, kein Gemenge sein könne.

Hierauf hat Wanklyn erwiedert, daß dieser Versuch nicht beweise, daß beide Gase sich ihrer ganzen Menge nach chemisch verbinden. In der That müßte das Gas — V. G. = 13,375 sein; Deville hat es 14,64 gefunden, also größer als es sein sollte, und hieraus läßt sich berechnen, diese Zahl als absolut richtig angenommen, daß bei 360° nur 16 pCt. des Salmiaks unzersetzt, 84 pCt. aber in HCl und NH^3 zerfallen wären.

Wenn die Verdampfung des Salmiaks lediglich eine Veränderung des Aggregatzustandes ist, so wird dazu ein Wärmequantum erforderlich sein, dem vergleichbar, welches überhaupt bei dem Gasförmigwerden von Verbindungen verschwindet. Ist sie aber von einer (vollständigen oder theilweisen) Zersetzung begleitet, so wird dabei weit mehr Wärme gebunden werden, nämlich ungefähr dieselbe Menge, welche bei der Vereinigung der beiden Gase frei wird.

Aus einer Reihe von Versuchen mit einem besonderen Apparat berechnet Marignac die latente Verdampfungswärme des Salmiaks = 706 Wärmeeinheiten.

Nach Favre und Silbermann ist aber die Verbindungswärme von HCl und NH^3 = 715,5 oder = 743,5 W. E., je nach den angenommenen empirischen Grundlagen der Rechnung.

Also ist die bei der Vergasung des Salmiaks gebundene Wärme nahe gleich der Verbindungswärme seiner Bestandtheile, die also bei ihrer Trennung latent werden muß.

Hieraus ist zu schließen: Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, daß der Uebergang des Salmiaks in den Gaszustand zugleich von einer chemischen Zersetzung begleitet ist.

Wäre dem nicht so, so müßte man annehmen, daß die Verdampfungswärme des Salmiaks eine abnorme Größe wäre, und daß bei seiner Bildung aus den beiden Gasen fast gar keine Wärme frei würde; die faktisch dabei beobachtete könnte dann nur Folge des Ueberganges in den festen Zustand sein.

89. H. Wichelhaus: Ueber die Ketonsäuren.

In einer der ersten Sitzungen der Gesellschaft*) habe ich, im Anschluß an frühere Mittheilungen, auf eine Reihe von organischen Säuren aufmerksam gemacht, von denen zwei, die Brenztraubensäure und Carbacetoxylsäure, sich dadurch auszeichnen, daß sie Säure-Radicale

*) Diese Berichte Jahrg. 1868 S. 28.

mit der Carboxylgruppe verbunden enthalten; eine dritte, die Mesoxal-
säure, wurde damit in der Weise zusammengestellt, daß alle drei als
Abkömmlinge des Acetons erschienen.

Ich kann diese Säuren jetzt mit Bestimmtheit als Ketonsäuren
bezeichnen, da es gelungen ist, sie durch eine einfache Reaction auf
das Aceton zurückzuführen.

Das Studium der Brom-Substitutions-Producte der Brenztrauben-
säure hat dieses Resultat in mir selbst unerwarteter Weise ergeben.

Wenn man 1 Mol. $C_3 H_4 O_3$ mit etwas Wasser und 1 oder
2 Mol. Br_2 in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt, so
tritt binnen kurzer Zeit beinahe vollständige Entfärbung unter Bildung
von HBr ein; es entstehen, je nach den angewandten Verhältnissen,
Mono- und Dibrombrenztraubensäure, von denen sich die letztere durch
ihre Schönheit und ihre Reactionen auszeichnet.

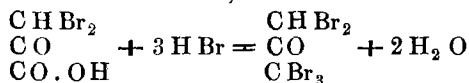
Dieselbe scheidet sich meist schon beim Erkalten des Rohres
theilweise krystallinisch aus, wird der wässrigen Lösung durch Aether
entzogen und läßt sich leicht in größeren Mengen rein erhalten. Sie
setzt sich aus Wasser bei längerem Stehen in farblosen, flachen,
rhombischen Tafeln ab, die bis zur Größe von $\frac{3}{4}$ Quadratzoll gebracht
wurden.

Diese Krystalle enthalten 1 Mol. $H_2 O$ ($C_3 H_2 Br_2 O_3, H_2 O$) und
verwittern beim Liegen an der Luft, noch schneller unter der Luftpumpe,
indem $C_3 H_2 Br_2 O_3$ zurückbleibt, die sich aus wasserfreien Lösungs-
mitteln in feinen, langen Nadeln ausscheidet und bei $89-91^\circ$ schmilzt.

Man bemerkt nun bei der Darstellung dieser Säure, daß sich der
Röhren-Inhalt nicht immer klar in Wasser löst, sondern bisweilen
ölige Tropfen abscheidet; es ist dies dann der Fall, wenn die Röhre
länger als nöthig war, erhitzt wurde; die Menge des unlöslichen Pro-
ductes läßt sich daher willkürlich vermehren. Damit verbunden ist
die Abnahme des Drucks in der Röhre, also der Verbrauch von HBr .

Die öligen Tropfen erstarren nach einiger Zeit und krystallisiren
aus Alkohol in langen, asbestartigen, radial von einem Punkte aus-
gehenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 74° beobachtet wurde und
denen die Analyse die Formel $C_3 H Br_3 O$ zugewiesen hat.

Eigenschaften und Zusammensetzung stimmen überein mit denen
des von Mulder*) beschriebenen Pentabromaceton. Auch ergibt
sich die Entstehung des letzteren Körpers aus Dibrombrenztraubensäure,
wenn man das Verschwinden des anfänglich in der Röhre vorhandenen
Bromwasserstoffs in Betracht zieht, von selbst:



*) Jahresb. für 1864, S. 331.

Wie nun hierbei die Brenztraubensäure durch eine glatte Reaction auf das Aceton zurückgeführt wird, so läßt sie sich andererseits mit Hülfe desselben Brom-Substitutions-Productes in Mesoxalsäure verwandeln.

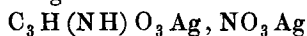
Bibrombrenztraubensäure giebt beim Behandeln mit Silberoxyd schon in der Kälte alles Brom ab, bei gelindem Erwärmen wird metallisches Silber reducirt und beginnt Kohlensäure zu entweichen. Mit letzterem Proceß ist die Bildung von Oxalsäure verbunden. Führt man aber die Einwirkung mit möglichst wenig Erwärmen zu Ende, so findet man nachher eine beträchtliche Menge Mesoxalsäure, die sich mit Aether ausziehen läßt und in dünnen, farblosen Säulen, der Oxalsäure sehr ähnlich, krystallisirt erhalten wurde. Zur vollständigen Trennung von der letzteren wurde das Kalksalz dargestellt und nach dem Umkrystallisiren analysirt.

Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und enthält 3 Mol. H_2O ($C_3CaO_5, 3H_2O$) die bei 100^0 abgegeben werden.

Bei der unerwarteten Leichtigkeit, mit der die Bibrombrenztraubensäure die erwähnten Umwandlungen erfährt, schien es mir geeignet, dieselbe noch mit Ammoniak zu behandeln, besonders, weil diese Reaction weder bei der Bibromessigsäure, noch einem ähnlichen Körper bisher studirt zu sein scheint und es doch theoretisch von Interesse ist, ob dabei Biamidosäuren oder an deren Stelle unter Austritt von NH_3 Imidosäuren erhalten werden.

Bei der Brenztraubensäure ist das letztere der Fall. Man darf aber nicht mit alkoholischem Ammoniak, sondern nur mit wässrigem bei 100^0 erwärmen, weil mit ersterem beinahe vollständige Verkohlung eintritt.

Die Imidobrenztraubensäure: $CH.NH.CO.CO.OH$ krystallisirt nur undeutlich, und ist eine sehr schwache Säure; sie bildet mit Vorliebe Doppelsäuren, namentlich mit Salpetersäure, und fällt aus einer Lösung von salpetersaurem Silber das entsprechende Doppelsalz von der Zusammensetzung:



als weissen käsigen Niederschlag.

Um dies zu verallgemeinern, will ich auch das Verhalten der Bibromessigsäure gegen Ammoniak studiren und in einer ausführlicheren Mittheilung über diesen Gegenstand darauf zurückkommen.

Weit weniger gut charakterisirt als die Bibromsäure ist das Product der Einwirkung von 1 Mol. Br_2 auf wässrige Brenztraubensäure. Man erhält neben Bromwasserstoff eine syrupartige, bromhaltige Säure, die beim Trocknen, selbst unter der Luftpumpe, fortwährend partielle Zersetzung erleidet, indem sie Bromwasserstoff abgiebt, und daher bei der Analyse keine vollkommen scharfen Resultate erhalten läßt.

Behandelt man dieselbe in wässriger Lösung mit Silberoxyd, so

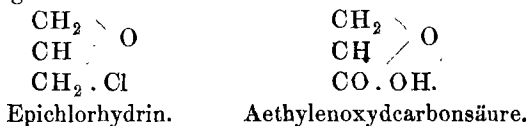
tritt selbst bei vollkommener Abkühlung lebhaft Kohlensäure-Entwicklung ein, sobald man sich dem Neutralisations-Punkte nähert. Wenn diese einmal eingetretene Zersetzung durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt wird, geht ein Salz in Lösung, das sich bei der Analyse als essigsäures Silber erwies.

Obwohl ich nicht zweifle, daß diese Spaltung, ebenso wie bei der Bibromsäure, in der Kälte keine vollständige ist und daß man daher neben Essigsäure noch unzersetzte Carbacetoxylsäure erhalten könnte, so habe ich diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt, weil der Zusammenhang der letzteren Säure mit der Brenztraubensäure sich schon früher*) hat nachweisen lassen und die damals aufgestellte Oxydationsreihe vom Aceton zur Mesoxalsäure daher durch die eben mitgetheilten Thatsachen endgültig begründet erscheint.

Die erwähnten Eigenschaften der einfach gebromten Säure scheinen aber auf den ersten Blick unvereinbar mit der kürzlich erschienenen Abhandlung von Wislicenus**) und dessen Angabe, daß Monobrombrenztraubensäure krystallisirt erhalten werde aus dem Additionsproduct $C_3H_4Br_2O_3$ unter Austritt von Bromwasserstoff.

Diese Schwierigkeit löst sich, wenn man die Addition von Brom an Brenztraubensäure in demselben Sinne auffaßt, wie die von Wasserstoff, so daß dem von Wislicenus erhaltenen ersten Producte die Constitution: $CH_3 - CBr \cdot OBr - CO \cdot OH$ zukommt.

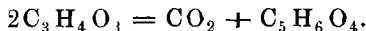
Erfolgt nämlich aus diesem Körper der Austritt von HBr , so wird das Product nicht Monobrombrenztraubensäure, sondern damit isomer sein: es ist das Bromsubstitutions-Product einer neuen Säure, die in nahe Beziehung zum Epichlorhydrin tritt, wie die folgenden Formeln zeigen:



Nach den schönen Untersuchungen von Fittig, welche die vollkommene Analogie des Acetons und der Brenztraubensäure in deren Condensations-Producten dargethan haben, schien mir zur Charakterisirung der Säure nur noch ein Versuch wünschenswerth: nämlich die Destillation der Salze, für sich allein und mit essigsäuren Salzen.

Statt des nach strenger Analogie, wenigstens in dem letzteren Falle zu erwartenden Diacetyls: $CH_3 - CO - CO - CH_3$ erhält man bei diesen Versuchen neben Aceton Pyroweinsäure.

Die Bildung, auch der letzteren, läßt sich durch eine einfache Gleichung ausdrücken:



*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLIV, 351.

**) ib. CXLVIII, 208.

Doch ist es schwer, den Vorgang mit Rücksicht auf die Constitution der beiden Säuren zu erklären.

Wenn nun hiernach Brenztraubensäure, Carbacetoxylsäure und Mesoxalsäure als die einfachsten Säure-Derivate des Acetons anzusehen sind, so ist die Klasse der Ketonensäuren damit nicht abgeschlossen.

Außer den von Frankland und Duppa bereits als Acetonkohlenensäuren bezeichneten Körpern sind aller Voraussicht nach manche bekannte Säuren hierhin zu rechnen, die man als Oxysäuren ansieht, ohne ihre Constitution genau zu kennen, ebenso wie dies in Betreff der Brenztraubensäure lange Zeit die allgemeine Annahme war.

In diesem Sinne habe ich begonnen, mich mit einem der Brenztraubensäure in manchen Beziehungen ähnlichen Körper, der Brenzschleimsäure, zu beschäftigen.

Die Annahme, dafs auch diese eine Oxysäure sei und von einem Kohlenwasserstoff C_4H_4 in einfacher Weise sich ableite, ist noch in neuester Zeit von H. Schiff *) mit Bestimmtheit ausgesprochen worden.

Schiff hat dabei übersehen, dafs längst bekannte Versuche von Schmelz & Beilstein eine solche Annahme kaum mehr zulassen.

Ich habe die Angaben dieser letzteren Chemiker vollkommen bestätigt gefunden und durch einiges Neue ergänzt: Brenzschleimsäure wird von Chloracetyl bei längerem Kochen nicht angegriffen, bildet beim Erhitzen mit Chlorphosphor nur das von Liès-Bodart beschriebene Chlorid und läfst sich durch Jodwasserstoff nicht reduciren: sie ist also keine Oxysäure.

Zu der Brenzschleimsäure in naher Beziehung steht das Pyrrol: C_4H_5N . Auch dieser Körper ist nicht, wie man bisher annahm, ein Ammoniak: $C_4H_3N.H_2$.

Das Pyrrol zeigt nicht nur mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. keinerlei Reaction, sondern bleibt bei längerer Behandlung mit Jodäthyl, sowie mit Jodäthyl und Kali unverändert.

Man darf demnach wohl keinen Ammoniak-Wasserstoff darin annehmen.

Die Entscheidung, welches nun die wahre Constitution dieser Körper ist, mufs einstweilen noch weiteren Versuchen überlassen bleiben.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. VI, 24.