

224. C. Böttinger: Ueber Brenztraubensäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 15. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Gemeinschaft mit Fittig habe ich nachgewiesen, dass bei der Ueberführung der Brenztraubensäure in Uvitinsäure, das intermediäre Produkt, die Hydrovinsäure, Träger der Umwandlung ist. Seit meiner Hierherkunft habe ich mir grosse Mengen reiner Brenztraubensäure, (Siedepunkt 165°) dargestellt, um die Verwandlung des bas. hydrovinsäuren Baryts beim Kochen mit Ba (OH)^2 nochmals in's Detail zu verfolgen, namentlich die hierbei restirende syrupförmige Säure, von Finkh Uvitonsäure genannt, einer Untersuchung zu unterwerfen. Indem ich den bereits bekannten Theil des Prozesses hier übergehe, befasse ich mich nur mit der sogenannten Uvitinsäure.

Nach der Ausfällung des Ba aus der ziemlich verdünnten heissen Lösung des Gemenges von uvitin- und uvitonsäuren Baryum und Abfiltriren der beim Erkalten sich ausscheidenden Uvitinsäure, wurde die Lösung der beiden Säuren auf ein kleines Volum verdunstet, die sich hierbei noch ausscheidende Uvitinsäure durch Filtration getrennt, dann mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Es schieden sich hierbei beträchtliche Mengen von Uvitinsäure aus einer zurückbleibenden, stark sauren Flüssigkeit aus. Die Uvitinsäure wurde durch Filtration getrennt, die flüssige Säure dagegen auf dem Wasserbade nach dem Verdünnen mit etwas Wasser verdunstet. Es schied sich abermals eine beträchtliche Menge Uvitinsäure aus, und es hinterblieb ein stark saurer Syrup. Dies Verfahren wurde nun einige Male wiederholt, bis selbst nach 2tägigem Stehen auf dem Wasserbade keine feste Ausscheidung aus dem Syrup bemerkbar war. Ich verdünnte denselben nunmehr mit Wasser und neutralisirte mit Ca CO_3 . Das Kalksalz ist im Wasser sehr leicht löslich und kann die Lösung nur mit Alkohol entzogen werden. Es wurde zuerst im Exsiccator dann bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet und analysirt.

1.0085 Grm. Salz lieferten	0.11504	Ca CO_3	entspr.	11.4	pCt. Ca.
0.5070	-	-	-	0.0612	-
				12.0	-

Finkh's Uvitonsäure, zweibasich gedacht, verlangt 14.81 pCt. Ca, Hydrovinsäure dagegen 17.7 pCt. Wie schon aus dem Vergleich dieser Zahlen hervorgeht, findet man, dass man es hier nicht mit reiner Substanz zu thun hat, denn meine Ca-Bestimmungen wurden selbst mit einerlei Material und Aufwendung aller Vorsichtsmassregeln ausgeführt. Aus diesem Grunde unterliess ich es auch eine Verbrennung auszuführen, sondern löste das Ca-Salz wieder in Wasser und fällte mittelst H_2SO_4 und Alkohol den Kalk aus. Die wässrige Lösung der Säure, in welcher sich etwas überschüssige H_2SO_4 befand, wurde nun am Kühler gekocht, das Destillat reagirte

sauer, und aus der rückständigen Flüssigkeit schied sich eine braune Masse aus. Dieselbe wurde auf einem Filter gesammelt, sie war löslich in NH_3 und aus dieser Lösung durch HCl fällbar. Da ich Uvitinsäure vermuthete, sublimirte ich die Masse und erhielt in der That die bekannten Benzoesäure ähnlichen Krystalle. Durch Lösen des Sublimats in kochendem Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugefügt waren und Erkaltenlassen, erhielt ich die Säure in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln. Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab mit Sicherheit die Anwesenheit von Uvitinsäure.

Die rückständige Flüssigkeit wurde mit CaCO_3 neutralisirt, sie ergab eine mächtige Ausscheidung von oxalsaurem Kalk. Die Oxalsäure wurde nachgewiesen durch Lösen des Salzes in HCl , Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether, Verdunsten des Aethers und Prüfen des Rückstandes einerseits durch Verwandeln in's Kalksalz, andererseits durch das Verhalten gegen conc. H_2SO_4 .

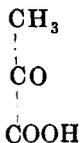
Das Destillat, eine Säure enthaltend, wurde ebenfalls in das Ca-Salz verwandelt. Dasselbe ist in Wasser ungemein leicht löslich, kann aber beim Verdunsten der stark conc. Lösung in krystallinischer Form erhalten werden. Die Lösung des Ca-Salzes giebt mit AgNO_3 einen weissen Niederschlag, welcher sich in heissem Wasser löst, beim Erkalten krystallinisch ausscheidet.

Das Kalksalz wurde analysirt, und es ergeben 0.3733 Substanz 0.2254 CaCO_3 entsp. 24.1 pCt. Ca; Essigsaurer Kalk verlangt 25.3 pCt. Ca, das fehlende Procent ist auf Unreinlichkeit zu nehmen. Die ganze Menge des so erhaltenen Kalksalzes betrug etwas über einen halben Gramm, und ist es wahrscheinlich, dass die Essigsäure kein wesentliches Product der Zersetzung bildet.

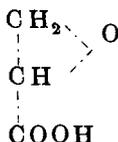
Beim Ueberblicken aller dieser Erscheinungen könnte man glauben, dass die Brenztraubensäure beim Erhitzen mit Wasser selbst eine Umwandlung in Uvitinsäure erführe. Dem ist aber nicht so, wie ein Versuch beweist. Erhitzt man Brenztraubenzucker mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren mehrere Tage auf 130° , so bildet sich zwar etwas CO_2 , sonst erfährt sie aber keine Veränderung. Diese Kohlen säurebildung tritt auch bei jeder Destillation auf und hat ihren Grund im Entstehen kleiner Mengen von Brenzweinsäure. Um aber ganz sicher zu gehen, stellte ich das Pb-Salz der sich in der Röhre befindenden Säure dar, dasselbe ist selbst im siedenden Wasser schwer löslich. Eine Analyse des Salzes ergab 54.60 pCt. Pb., während brenztraubensaures Blei 54.33 pCt. Pb verlangt. Wie ich nachgewiesen habe, erfolgt die Zersetzung des bas. hydrovinsäuren Baryums bei dieser Temperatur völlig. Steigert man die Temperatur auf 160° , so ist die Zersetzung der Brenztraubensäure allerdings ebenfalls eine intensive, es werden grosse Mengen CO_2 gebildet; von einer Unter-

suchung der entstehenden Producte musste ich jedoch abstehen, weil sowohl Säuren als Salze höchst unangenehme Eigenschaften haben.

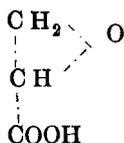
Ich habe früher von theoretischen Betrachtungen, welche der Umwandlung zu Grunde liegen, ganz abgesehen und thue dies auch heute noch. Ich möchte nur erwähnen, dass die jetzt angenommene Constitutionsformel der Brenztraubensäure



selbst nicht so fundirt ist, dass man sie als Eckstein für weitere Betrachtungen benutzen kann. Ich halte z. B. die Constitution



für eine viel wahrscheinlichere, beide Formeln erklären gleich gut die Ueberführung in Milchsäure und Propionsäure, die letztere dagegen am besten die so leicht stattfindenden Polymerisationen, ein Character, welcher dem Aethylenoxyd in so grossem Maasse zukommt. Ein stricter Beweis zu Gunsten der einen oder andern Constitution lässt sich dermalen noch nicht führen, ein solcher verlangt entweder die Synthese der Brenztraubensäure oder aber Ueberführung derselben in eine genau studirte Substanz und zwar so, dass nur eine Formel der Bildung Genüge leistet. Versuche, die Brenztraubensäure durch Wasseranlagerung in Glycerinsäure umzuwandeln, ergaben bis jetzt nur negatives Resultat. Gelingt aber dieser Prozess, so ist die Constitution der Brenztraubensäure sicher,



denn nur diese gestattet eine Erklärung. Ich werde daher das Studium der Brenztraubensäure in den Kreis meiner Betrachtungen ziehen.

Wie schon Völkel beobachtete, reagirt conc. HNO_3 in der Kälte nicht auf Brenztraubensäure, bei gelindem Erwärmen findet Einwirkung statt, und es erfolgt Bildung von Oxalsäure. Daneben entstehen aber noch beträchtliche Mengen von Kohlensäure und Spuren von Ameisensäure, welche im wässrigen Destillat mittelst HNO_3 nachgewiesen wurde.

Besonders heftig wirkt die Brenztraubensäure auf Barymsuper-
oxyd. Streut man Pulver davon auf conc. Brenztraubensäure, so wird
die Masse aus dem Gefäss geschleudert. In starker Verdünnung ist
die Einwirkung weniger intensiv, ja man muss schliesslich dieselbe
durch Erwärmen zu Ende führen. Es entsteht ein in Wasser leicht
lösliches Barymsalz, welches der Lösung mit Alkohol entzogen, ge-
trocknet und analysirt wurde.

1.0121 Grm. Subst. ergaben 0.7900 Ba 50_4 entspr. 45.88 pCt. Ba
0.7052 - - - 0.5512 - - - 45.93 - -

Wahrscheinlich bewirkt das Ba O_2 ebenfalls Condensation, aber unter
Wasserabspaltung, eine Säure von der Zusammensetzung



verlangt 65.83 pCt. Ich werde später weiteres darüber berichten.

225. H. Hübner und W. Majert: Ueber Chlortoluole.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Es ist schon früher bei Gelegenheit der Leipziger Naturforscher-
versammlung von uns darauf aufmerksam gemacht worden, dass es
uns gelungen sei, zu beweisen, dass durch Einwirkung von Chlor
auf Toluol zwei isomere, das Ortho- und Parachlortoluol entstehen.

Gleichzeitig sind einige Salze der hier zum Beweis benutzten
Sulfosäuren von Vogt und Henninger ¹⁾ beschrieben worden.

Wir haben diesen Gegenstand inzwischen weiter verfolgt und
haben auch zur vollständigen Entscheidung dieser Frage das dem
festen Bromtoluol entsprechende feste Chlortoluol aus dem festen
Nitrotoluol dargestellt.

Eingehendere Betrachtungen sparen wir uns für spätere ausführ-
lichere Mittheilungen auf.

Chlortoluolsulfosäuren.

Das durch Einleiten von Chlor in Toluol bei Gegenwart von
Jod erhaltene Gemisch von Chlortoluolen wurde in rauchender
Schwefelsäure gelöst und die gebildeten Sulfosäuren in die Barium-
salze übergeführt.

Es gelang uns, drei isomere Salze abzuscheiden, welche sowohl
durch ihre Krystallform als auch durch ihren Wassergehalt vollständig
von einander verschieden waren.

Zwei von diesen, das orthochlortoluolsulfosaure Barium und das
β-parachlortoluolsulfosaure Barium stimmen in ihrem Wassergehalt

¹⁾ Ann. Chem. 165, 362.