

Brom erfordert. Die Verbrennung des reinen Tectochrysin führt hingegen ziemlich genau zur Formel $C_{16}H_{12}O_4$, welche für ihr Bromsubstitutionsprodukt $C_{16}H_{10}Br_2O_4$ 37.55 pCt. Brom erfordern würde.

	Tectochrysin gefunden.	Berechnet nach $C_{17}H_{14}O_4$.	Berechnet nach $C_{19}H_{12}O_4$.
C	71.21	72.34	72.65
H	4.90	4.96	4.44
O	23.89	22.70	23.91
	100.00	100.00	100.00

Wenn letztere, wahrscheinlichere Ansicht sich bestätigt, so wäre das Tectochrysin als nächsthöheres Homolog des Chrysin zu betrachten und man hätte folgende einfache Beziehungen in der empirischen Zusammensetzung der vier Körper:

Alizarin und Trangulinsäure	$C_{14}H_8O_4$	} Differenz CH_2
Chrysin	$C_{15}H_{10}O_4$	
Tectochrysin	$C_{16}H_{12}O_4$	

Universitätslaboratorium Basel, Juni 1873.

244. C. Böttinger: Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Brenztraubensäure.

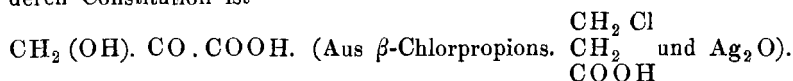
(Eingegangen am 9. Juli.)

Bereits Wichelhaus (Annal. d. Chem. 143, 1) und Climenko (dies. Ber. IV, 465 und V, 477) haben die Einwirkung von PCl_5 auf Brenztraubensäure studirt, weichen aber in ihren Resultaten von einander ab. Während der Erstere bei Behandlung des Reaktionsproduktes mit H_2O nur Brenztraubensäure regenerirt erhielt, beschreibt Letzterer bei Verwendung von Alkohol statt des Wassers den Aether der Dichlorpropionsäure, welche von Wasser erst beim Erhitzen auf 130° Zersetzung erleidet.

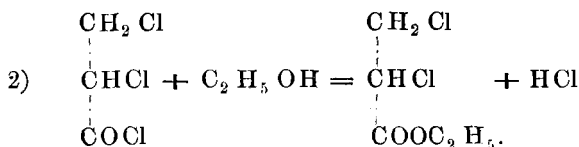
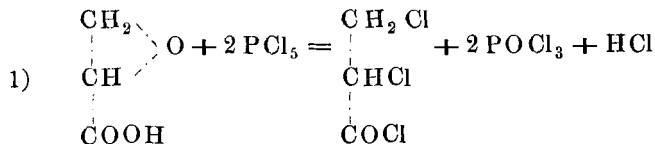
Da ich im Besitze grösserer Mengen von Brenztraubensäure war, und es mir wichtig erscheint, gerade mittelst einer so allgemein erfolgreich angewandten Reaction die Constitution der Säure zu entscheiden, entschloss ich mich zu einer Wiederholung des Versuchs, nachdem ich durch eine Vorprüfung das Terrain sondirt hatte. Brenztraubensäure (ganz rein, Siedepunkt 165°) wirkt unter sehr bedeutender Erhitzung heftig auf PCl_5 ein, ich mässigte daher die Reaction durch Abkühlen. Nach beendigter Einwirkung wurde erhitzt, es ging bei ca. $55-60^\circ$ eine wasserhelle stechend riechende Flüssigkeit über, welche beim Versetzen mit Alkohol deutlichen Geruch nach Essig-Aether gab.

Es wurde nunmehr der Versuch wiederholt und zwar 20 Gramm Brenztraubensäure zu 50 Gramm PCl_5 nach und nach gegeben. Die Retorte stand in einer Kältemischung, die Reaction geht sehr glatt. Nach dem Verbrauch aller Brenztraubensäure befand sich noch etwas festes PCl_5 in der Retorte, dasselbe wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler verflüssigt. Ich gab dann tropfenweise Alkohol zur Masse, es findet eine ganz ruhige Einwirkung statt, dabei entweichen jedoch Ströme von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, so viel, dass man es nicht auf Rechnung vorhandener HCl und Alkohol setzen kann — und was merkwürdiger, von Kohlensäure. Nachdem soviel Alkohol zugegeben war, als zur Zersetzung nothwendig erschien, wurde im Wasserbade abdestillirt, es entweichen abermals beträchtliche Mengen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, etwas CO_2 , es ging aber auch eine ziemlich beträchtliche Menge einer wasserhellen Flüssigkeit über, deren Haupttheil bei ca. 70° siedet und nur Essigäther war. Ich bemerke nochmals, dass die verwendete Brenztraubensäure rein war.

Der in der Retorte verbliebene Rückstand, ein dunkler Syrup, wurde mit ziemlich viel Wasser zusammengebracht, ein Theil des rothen Oels (Phosphorverbindungen) löste sich auf, ein anderer Theil wird nicht zersetzt. Dieses ist in der That der Aether von Climenko. Zur Reinigung desselben ist das geeignetste Verfahren Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen im Dampfstrom. Er geht ganz farblos über und wird der wässrigen Flüssigkeit, in welcher etwas gelöst ist, durch Schütteln mit Aether entzogen. Climenko giebt für diesen Aether die Constitutionsformel $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$; es ist hieraus nicht ersichtlich, wie er die Carbacetylensäure erhalten haben will, denn deren Constitution ist



Betrachtet man dagegen die Brenztraubensäure als Aethylenoxyd, dessen einer Wasserstoff durch die Gruppe COOH ersetzt ist, so werden alle diese Reactionen viel ersichtlicher. Die CO_2 und das Acetylchlorid sind dann secundäre Erscheinungen. Für die Bildung des Aethers hatte man folgende Gleichungen:



Da Climenko keine Mittheilung gemacht hat über Bestimmung der Plätze der Cl-Atome in diesem Aether, behalte ich mir Versuche in dieser Richtung vor und werde später Mittheilung darüber machen. Oben habe ich erwähnt, dass sich ein Theil der rothen Oele in Wasser löste, ich schüttelte daher die wässrige Lösung mit Aether aus. Es geht allerdings eine Säure in Lösung, welche beim Verdunsten des Aethers syrupartig hinterbleibt. Dieselbe wurde mit H_2O verdünnt, mit $BaCO_3$ neutralisirt, etwas $Ba^3(PO_4)^2$ durch Filtration entfernt. Beim Eindampfen blieb ein Syrup zurück, doch war die Menge des darin gelösten Salzes so unbedeutend, dass es zur Analyse nicht reichte. Dies könnte allerdings brenztraubensäurer Baryt oder wahrscheinlicher hydrovins. Baryt sein. Bei erneuter Darstellung wird sich auch dies entscheiden lassen.

Ueber eine neue Säure aus der Brenztraubensäure. Vorläufige Mittheilung.

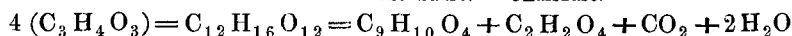
In Folgendem erlaube ich mir kurz Mittheilung über eine neue Säure, welche ich aus der Brenztraubensäure erhalten habe, zu machen. In dem letzten Berichte erwähnte ich, dass die Brenztraubensäure beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 130^0 keine Zersetzung erleidet, dass dagegen unter gleichen Umständen der bas. hydrovins. Baryt völlige Umwandlung erfährt. Es kam mir nun der Gedanke, zu untersuchen, wie sich eine nur zum Theil neutralisirte Brenztraubensäure beim Aussetzen in dieselben Bedingungen verhält. Es wurden daher 6 Röhren mit je 10 Gramm Brenztraubensäure, 6 Gramm $Ba(OH)_2$ und Wasser gefüllt und zugeschmolzen, dann auf 130^0 erhitzt. Schon nach 6 Stunden hatten sich die Röhren mit einem Krystallmagma gefüllt, dessen Masse durch weiteres Erhitzen noch vermehrt wurde. Dabei wuchs jedoch der Druck so bedeutend, dass 3 Röhren mit pistolenschussartigem Knall auseinander flogen, und eine andre beim Oeffnen an der Lampe platzte. Die beiden geretteten Röhren wurden entleert, die Krystalle auf ein Filtrum gebracht, etwas abgewaschen und durch Umkrystallisiren von etwas anhängendem Condensationsprodukt gereinigt. Die Krystalle erwiesen sich als eine Säure, sie haben einen prächtigen Glasglanz und sind in Wasser schwer löslich. Schon durch das Aussehen unterscheiden sie sich sehr von der Uvitinsäure, aber noch merklicher in den sonstigen Eigenschaften. Die neue Säure schmilzt constant bei 133^0 , erstarrt krystallinisch bei 126^0 , sublimirt nicht im Röhren. Beim Erhitzen auf Platinblech verflüchtigt sie sich augenblicklich mit nur ganz verschwindender Schwärzung desselben. Uvitinsäure schmilzt bekanntlich erst bei 285^0 , demnach über 150^0 höher. Die Säure wurde analysirt und es ergaben:

0.1643 Grm.	0.3576 CO ₂	entsp.	59.36 C
	0.0847 H ₂ O	-	5.73 H
	Rest	O	34.91 O
			100.00

Diese Zahlen finden ihren einfachsten Ausdruck durch die Formel C₉H₁₀O₄, dieselbe verlangt C = 59.34, H = 5.5. —

Es scheint, dass diese Säure zur Uvitinsäure in derselben Beziehung steht, wie die Hydrophthalsäure zur Phtalsäure, d. h. sie enthält 2 H mehr. Versuche werden über die Richtigkeit dieser Anschauung Auskunft ertheilen und werde ich mir später erlauben Mittheilungen zu machen. Diese Säure scheint mir überhaupt ein wichtiges Verbindungsglied zwischen der Brenztraubensäure und Uvitinsäure, denn man hat:

Neue Säure. Oxalsäure.



Da die Hydrovinsäure sich von der Brenztraubensäure nur durch Mehrgehalt von H₂O unterscheidet, so wird an der empirischen Zersetzungsgleichung nur der Wassergehalt verändert. Dann kommt aber der Hydrovinsäure die Formel C₆H₁₀O₇ und nicht C₉H₁₄O₁₀ zu. Die Formel der Brenztraubensäure, wie sie Wichelhaus gab, als richtig vorausgesetzt und abgesehen von der Hydrovinsäure könnte man dann sagen:

