

siten (Insecten) des Bodens versuchsweise nach obiger Vorschrift in Anwendung zu bringen. Wir sind überzeugt, die günstigsten Wirkungen werden nicht ausbleiben.

Wien, am 8. Juli 1875.

### 286. C. Böttiger: Ueber Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 12. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im 172. Bande der Annalen der Chemie und Pharmacie veröffentlichte ich eine Abhandlung, welche von einigen Zersetzungen der Brenztraubensäure handelte. Es wurde darin der Einfluss erhöhter Temperatur auf diese Säure, welche entweder mit Barythydrat übersättigt oder nur theilweise neutralisirt war, zur Kenntniss gebracht. Ausserdem enthielt jene Abhandlung einen Abschnitt, welcher „die Zersetzung der Brenztraubensäure für sich“ bei erhöhter Temperatur zum Gegenstande hatte.

Wie man sieht, war das Studium des Verhaltens der mit Barythydrat neutralisirten Säure übergangen worden. Dies geschah, weil Berzelius (1835) schon dem Verhalten der brenztraubensauren Salze beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen Erwähnung gethan und ich daran zweifelte, dass dieser Altmeister etwas übersehen haben könnte.

Beim Rückblicke auf meine oben erwähnte Abhandlung fand ich, dass diese unseren Kenntnissen noch grosse Lücken bot und sah ich mich daher veranlasst, das Studium der Brenztraubensäure von Neuem zu beginnen. Wenn ich dies der Gesellschaft mitzutheilen mir erlaube, so geschieht es, um mir das Arbeitsfeld zu sichern, denn eine solche Arbeit nimmt auch von dem bloss Wiederholenden viel Zeit in Anspruch.

In meiner Dissertation (dem Theil, welcher nicht veröffentlicht wurde) glaube ich zwei neue Säuren entdeckt zu haben, von welchen mindestens eine, meiner heutigen Auffassung nach, ein unreines Produkt war, in der oben angeführten Abhandlung stützen sich die theoretischen Betrachtungen auf das Verhalten zweier nicht bestehender intermediärer Aldehyde.

Die Zersetzung der Brenztraubensäure ergab als Produkte:

a) in saurer Lösung:

Uvinsäure<sup>1)</sup>, Brenzweinsäure, Kohlensäure, als nebensächlich

<sup>1)</sup> Was die Uvinsäure anlangt, so habe ich sie l. c. als neue Säure angesprochen. Dies ist sie aber in der That nicht; wie ich mich lang nach erfolgter Publication überzeugte, hat Hr. Wislicenus sie schon vor längerer Zeit unter dem Namen Pyrotritorsäure beschrieben. Ich bin Hrn. Wislicenus zu grossem Danke verpflichtet, dass er auf seine Priorität keinen besonderen Nachdruck legte, glaube ich doch darin nur seine Güte, jüngeren Leuten gegenüber, zu erkennen. Wenn irgend Jemand durch obige Veröffentlichung eine Benachtheiligung seiner Rechte erleiden sollte, so geschieht dies unabsichtlich, da mir die Literatur fehlt.

werden aufgeführt: Essigsäure und zwei wegen ihrer geringen Menge nicht genau bestimmbare Individuen.

b) in alkalischer Lösung:

Uvitsäure, Uvitonsäure (?), Oxalsäure; Nebenprodukte: Kohlensäure, Essigsäure.

Die erneute Untersuchung hat den Zweck, den Nebenprodukten eine nochmalige Würdigung zukommen zu lassen und namentlich die Uvinsäure genauer zu charakterisiren, als dies früher geschah.

Diesen beiden Untersuchungen füge ich als dritte die Kenntnissnahme der beim Erhitzen der neutralen Lösungen des brenztraubensauren Bariums entstehenden Produkte bei. Vorläufig glaube ich darüber Folgendes mittheilen zu dürfen.

Beim Erhitzen der verdünnten, wässrigen Lösung des genau neutralen brenztraubensauren Bariums am Rückflusskühler entweicht ein Gas, welches sich als Kohlensäure zu erkennen giebt. Nach einiger Zeit hört diese Entwicklung auf, dafür scheiden sich aber in der Flüssigkeit Flocken aus. Nach zwei Stunden wurde das Kochen unterbrochen und der sich beim Erkalten der Flüssigkeit niederschlagende Theil, sowie diese selbst untersucht. Der feste Körper erwies sich als kohlenaurer Baryt. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure vom Barium befreit, das vom schwefelsauren Baryt getrennte Filtrat auf dem Wasserbade zum Syrup verdampft. Nach längerem Kochen schieden sich krystallinische Massen aus, welche ich für Brenzweinsäure halte. (Zur genauen Feststellung fehlten mir in meiner gegenwärtigen Stellung sowohl die Zeit, als auch die nöthigen technischen Hilfsmittel, dagegen kommt mir meine genaue Bekanntschaft mit den Eigenschaften dieser Säure zu statten). Neben derselben bleibt aber noch ein syrupöser Theil, dessen Natur ich einstweilen nicht näher bestimmen kann, der sich aber wahrscheinlich ebenfalls noch als Brenzweinsäure zu erkennen geben wird. Ich bemerke hierzu, dass sich beim Abdampfen der wässrigen Säurelösung jener unangenehme stechende (aldehydische?) Geruch verbreitete, welcher die Darstellung der Brenztraubensäure zu einer so lästigen Beschäftigung macht.

Diese Beobachtung bestärkt mich immer mehr in der Vermuthung, dass die in meiner Dissertation (siehe auch diese Ber. V, S. 956) als Hydruvinsäure beschriebene, wirklich die von Berzelius erhaltene, amorphe Salze liefernde Säure ist, dass aber die dort als Decarbohydruvinsäure angesprochene, nichts weiter als veränderte Hydruvinsäure d. h. daraus durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  entstandene Brenzweinsäure ist. Auch die Uvitonsäure hielt ich einstens für unreine Brenzweinsäure, meine Bemühungen, dies mit Sicherheit zu entscheiden, waren damals vergeblich. Nichtsdestoweniger glaube ich dies auch heute noch und werde hoffentlich in der erneuten Untersuchung

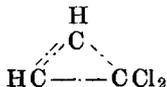
die gewünschte Lösung finden. Es kommt wesentlich darauf an, ein gut charakterisirtes, greifbares Produkt zu finden, welches erlaubt, aus sich die Entstehung der Uvinsäure, Brenzweinsäure, Essigsäure, Uvitonsäure (?), Uvitinsäure, Oxalsäure und Kohlensäure zu erklären. (Die Bildung der Oxalsäure erwies sich bei Versuchen, welche im geschlossenen Rohr ausgeführt wurden, als unwesentlich, wenigstens berechtigt ihre geringe Menge zu diesem Schluss). Dass die Brenzweinsäure (fertige) nicht Träger all dieser Umwandlungen ist, habe ich früher schon bewiesen.

Ruhrort, 11. Juli 1875.

### 287. A. Pinner: Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Dichlorallylen.

(Vorgetr. vom Verfasser.)

Rauchende Salpetersäure wirkt äusserst energisch auf Dichlorallylen ein, jeder Tropfen  $C_3H_2Cl_2$ , den man in die Säure fallen lässt, bringt darin ein heftiges Zischen hervor. Ich habe mich mit dieser Reaction, bei welcher durch die gleichzeitige oxydirende Wirkung der Salpetersäure und die Wirkung der Untersalpetersäure mehrere schwer von einander zu trennende Produkte entstehen, die je nach der kaum zu regulirenden Energie der Reaction ausserordentlich wechseln und deshalb der Erforschung unüberwindliche Schwierigkeiten darzubieten schienen, längere Zeit beschäftigt, bis es mir bei einer Operation gelang, in eigenthümlicher Weise einen Körper rein darzustellen und dadurch den Process fast vollständig aufzuklären. Obwohl die Untersuchung keineswegs abgeschlossen ist, vielmehr jetzt ein erhöhtes Interesse gewonnen hat, will ich doch die Resultate, welche ich bisher erlangt habe, veröffentlichen, weil sie mir eine Bestätigung der vor 14 Tagen aufgestellten Hypothese, dass das Dichlorallylen eine ringförmige Bindung



besitze, zu sein scheinen.

Lässt man Dichlorallylen tropfenweise in durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlte, rauchende Salpetersäure ganz langsam hineinfallen, so erhält man schliesslich eine klare Lösung, welche in vieles Wasser gegossen, ein schweres, grün gefärbtes Oel zu Boden sinken lässt. Das Wasser selbst erweist sich stark salzsäurehaltig, es ist daher ein Theil des Dichlorallylens vollständig zerstört worden. Das Oel ist mit Wasserdämpfen destillirbar, in trockenem Zustande jedoch der Destillation unterworfen, beginnt es bei ca.  $120^{\circ}$  unter Ausstossung starker, rother Dämpfe zu kochen und geht fast vollständig, stets unter