



die hier mitgetheilten Beobachtungen in keiner Weise erklärt werden können.

In Gemeinschaft mit Hrn. Th. Heymer, welcher mich auch schon im Verlauf der hier veröffentlichten Untersuchung in der dankenswerthesten Weise unterstützt hat, bin ich beschäftigt, die Frage nach der Constitution des Chloralids zu möglichstem Abschluss zu bringen. Wir werden in erster Linie die Synthese des Chloralids und chloralidartiger Verbindungen durch directe Vereinigung von Lactiden mit Aldehyden versuchen und womöglich das schon von uns dargestellte Bromalid in den Kreis der Untersuchung ziehen. Auch eine nähere Untersuchung der als Bichloracrylsäure angesprochenen Verbindung bleibt vorbehalten.

457. C. Böttiger: Zersetzung des brenztraubensauren Bariums durch Kochen mit Wasser.

(Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. December.)

Im 13. Hefte der Berichte dieses Jahrganges beschrieb ich einen Versuch, welcher angestellt worden war, um das Verhalten des neutralen Bariumsalzes der Brenztraubensäure beim Kochen der wässrigen Lösung kennen zu lernen. Ich constatirte damals das Entweichen von Kohlensäure, ferner Abscheidung von kohlensaurem Barium, sowie die wahrscheinliche Bildung von Brenzweinsäure; doch standen mir nur so geringe Mengen Material zu Gebot, dass ich mir die weitere Ausarbeitung der Untersuchung vorbehielt. Dieses ist nunmehr geschehen und erlaube ich mir in Folgendem das Nähere mitzuthellen.

Kocht man eine neutrale Lösung von brenztraubensaurem Barium mit Wasser am Rückflusskühler, so bemerkt man das Entweichen eines Gases, CO^2 und eine Farbänderung der Flüssigkeit von farblos durch gelb bis braun. Nach sechsstündigem Kochen beobachtet man, dass sich die mit Lösung bedeckte Fläche des Kolbens mit einer dünnen Haut überzieht und im Kühlrohr ein weisser Anflug absetzt. Die Flüssigkeit reagirte schwach sauer und schwammen einige Krystallnadeln von Weinsäure darin. Das Kochen wurde noch 3 Tage fortgesetzt. Neben Vermehrung des Niederschlages konnte das ständige Entweichen von CO^2 wahrgenommen werden. Am Morgen des dritten Tages reagirte die Flüssigkeit stark sauer, am Morgen des vierten Tages (über Sonntag gestanden) jedoch wieder vollkommen neutral. Am vierten

Tage entwich nur noch wenig Kohlensäure. Der Versuch wurde abgebrochen und zur Untersuchung des Niederschlags und Flüssigkeit geschritten.

Der Niederschlag bestand aus einem Gemenge von oxal- und kohlenisaurem Barium.

Die etwas concentrirte Flüssigkeit wurde mit HCl angesäuert und dadurch ein Niederschlag hervorgerufen.

Der Niederschlag wurde durch Filtration von der Salzlösung getrennt und für sich untersucht. Zu dem Ende wurde er mit etwas Wasser gewaschen, in letzterem gelöst und mit Wasserdampf behandelt. Mit den Wasserdämpfen ging eine flüchtige Säure über, welche, nach dem Sättigen des Destillates mit Na_2CO_3 , Concentriren und schliesslichem Ansäuern mit HCl, in fester Form erhalten wurde und sich durch ihren Schmelzpunkt (133°) und sonstige Eigenschaften als Uvinsäure (Pyrotritisäure) auswies. Im Kolben blieb eine mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure zurück. Sie war in Wasser schwer löslich und wurde als Uvitinsäure erkannt. Um sie mit Sicherheit zu erkennen ist es erforderlich alle Uvinsäure zu entfernen. Dies gelingt nicht durch Krystallisation, denn die verhältnissmässig unbedeutende Menge Uvitinsäure wird durch die Gegenwart von viel Uvinsäure in ihrem Verhalten Lösungsmitteln gegenüber modificirt.

Die von dem Niederschlag getrennte Salzlösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug verdampft. Die zurückbleibende, braune Flüssigkeit wurde mit etwas Wasser versetzt und von dem dadurch erzeugten Niederschlage, welcher aus einem weiteren Antheil oben erwähnter festen Säuren bestand, durch Filtration getrennt. Ich behandelte sie dann gleichfalls mit Wasserdampf und entfernte auf diese Weise etwas Uvinsäure und Essigsäure. Die im Kolben bleibende Flüssigkeit ist eine Lösung von Brenzweinsäure, denn beim Behandeln der syrupartigen Masse mit NH^3 , gelingt es leicht, das saure Ammoniaksalz der Brenzweinsäure abzuschneiden und daraus die Säure zu gewinnen.

Die letzten Reste der Salzlösung wurden zur Trockne gebracht und mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wurde durch Abdampfen entfernt. Es bleibt ein Syrup, welcher viel Brenzweinsäure neben Uvitonsäure (wahrscheinlich) enthält. Derselbe ergab wenigstens mit Ammoniak noch eine beträchtliche Menge festes, saures Salz, aus welchem Brenzweinsäure gewonnen wurde. Der letzte Rest, wahrscheinlich Uvitonsäure, ist noch nicht fest geworden und wurde nicht weiter untersucht.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass beim Kochen von neutralem, brenztraubensauren Barium mit Wasser, die Condensation nach zwei Richtungen hin verläuft. In der Flüssigkeit muss eine Spaltung in saures und basisches Salz stattfinden, denn es wurden ausser dem

erwähnten Reagenzpapier-Reactionen, die diesen Körpern zukommenden Spaltungsprodukte gefunden, für saures Salz CO^2 , Brenzweinsäure, Uvinsäure, für basisches CO^2 , Oxalsäure, Uvitinsäure, (Uvitonsäure).

Derselbe: Ueber die Uvitonsäure.

Wenn ich mir erlaube noch einmal auf die Zersetzungerscheinungen zurückzukommen, welche beim Kochen der alkalischen Lösung des brenztraubensauren Bariums statthaben, ohne auch heute den Process in chemischer Weise sicher zu erklären, so geschieht dies aus folgendem Grund. Nach eingehenden Versuchen über die Natur der Uvitonsäure ins Klare zu kommen, erntete ich nach allen Seiten hin nur Misserfolge und entschloss mich endlich, diese syrupöse Säure, welche im reinsten Zustande Aehnlichkeit mit dem zweiten Anhydrid der Weinsäure zeigt, dem Einflusse der Zeit auszusetzen, in der Hoffnung, sie vielleicht noch einmal in einer etwas ansprechenderen Form zu erhalten.

Früher habe ich bereits erwähnt (Ann. Bd. 172. 239), dass beim Abdampfen der Lösungen von Uvitonsäure zum Syrup (auf dem Wasserbade) und nachherigem Aufnehmen mit Wasser ein Rückstand bleibt, welcher Uvitinsäure ist (Schmelzp. 288^0) und daraus geschlossen, diese Säure sei durch Vermittlung des Syrups in Lösung gehalten. Neuerdings habe ich jedoch einige Beobachtungen gemacht, welche mich glauben lassen, dass sie erst Bildungsprodukt sei.

Erhitzt man nämlich Uvitonsäure mit Wasser am Rückflusskühler, so beobachtet man das Entweichen von Kohlensäure, in der Flüssigkeit Ausscheidung kleiner Mengen Uvitinsäure (Schmelzp. 288^0) und ist in derselben etwa $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ nachweisbar. Die Flüssigkeit zeigt nachher noch genau das Verhalten der Uvitonsäure, wie oben bemerkt. Wiederholt man diesen Versuch, indem man Uvitonsäure mit etwas Wasser im geschlossenen Rohr auf 150^0 erhitzt, so nimmt man beim Oeffnen der Röhre die Entwicklung von Kohlensäure wahr. In der Flüssigkeit ist etwas Uvitinsäure suspendirt, Oxalsäure nachweisbar. Stellt man den Versuch in gleicher Weise an, nur dass man etwas $\text{Ba}(\text{OH})^2$ zufügt, so erhält man das nämliche Resultat. Nur waren in diesem Falle mehr Kohlensäure, Oxalsäure und Uvitinsäure entstanden. Das Verhalten der Uvitonsäure wurde auch dadurch nicht verändert.

Als ich uvitonsauren Kalk mit $\text{Ca}(\text{OH})^2$ erhitze (in der Weise, wie ich es früher bei Ueberführung der Uvitinsäure in Metatolylsäure ausführte), konnte ich bei nachheriger Untersuchung ungemein bedeutende Mengen Uvitinsäure (Schmelzp. 287^0) neben etwas Metatolylsäure erhalten. Letztere Säure war sicher erst aus der Uviton-