

geringer Menge, ein aus Aether krystallisirender Körper erhalten, dessen Eigenschaften sich als die des Chlorkohlenstoffs  $C_2 Cl_6$  ergaben. Diese Thatsache liesse sich derartig deuten, dass anfangs gebildeter Jodchlorkohlenstoff  $CCl_3 J$  sich wie Bromchlorkohlenstoff zersetze.

Utrecht, Laboratorium der Thierarzneischule.

172. V. v. Richter: Untersuchungen über Ketonsäuren. I.  
(Eingegangen am 11. April.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte befindlichen Mittheilungen von Claisen und von Hübner und Buchka über die aus dem Benzoylcyanid entstehenden Benzoylcarbonsäure  $C_6 H_5 \cdot CO \cdot CO_2 H$  veranlassen mich schon jetzt, einige Resultate aus einer grösseren Untersuchungsreihe über die Existenzfähigkeit der Ketonsäuren und überhaupt die Bindungsfähigkeit zweier Carbonylgruppen mitzutheilen.

Indem die Theorie der Atomverkettung als allgemeines Prinzip die Bindung der Atome nach einzelnen Affinitätseinheiten annimmt, stellt sie dem Experiment die Aufgabe nachzuweisen, welche Affinitäten in speciellen Fällen bindungsfähig sind oder nicht. Ein reichliches Material von Angaben, wo gewisse Bindungsarten bis jetzt nicht möglich waren, liegt schon vor und stellt dem zuweilen beliebten Verfahren alle *a priori* möglichen Verkettungen als factisch existirende anzunehmen, nicht mehr zu vernachlässigende Grenzen. So erscheint die Existenz von geschlossenen Kohlenstoffketten mit weniger als 6 Atomen Kohlenstoff nicht wahrscheinlich, und die Bindungsfähigkeit mehrwerthiger Atome (so der Sauerstoffatome in den Anhydriden und Oxyden) erweist sich deutlich bedingt durch die Wirkungssphäre oder muthmassliche Grösse derselben. In der Ausdehnung dieses anfangs negativen Materials scheint mir eine der nächstliegenden Aufgaben der synthetischen Chemie zu liegen, da sie zu näheren Vorstellungen und weiter gehenden Hypothesen über die Natur der chemischen Affinität und die Grösse und Gestalt der Atome führen könnte.

Besonders interessant erscheinen die Fälle, in denen eine deutliche Abhängigkeit der Bindungsfähigkeit mehrwerthiger Atome von der Natur der mit ihnen schon vereinigten Elemente oder Gruppen wahrzunehmen ist. So wird die Bindung zweier oder mehrerer Kohlenstoffatome an ein Kohlenstoffatom verhindert, wenn erstere z. B. als Cyangruppen vorhanden sind (Nichtexistenz von Gruppierungen  $C(CN)_2$ ,  $C(CN)_3$ ), und die einwerthige Bindung mehrerer Sauerstoffatome an ein Kohlenstoffatom ist bedingt durch die Natur der mit der zweiten Affinität des Sauerstoffs oder mit dem Kohlenstoff schon vereinigten Gruppen, — wie aus der Existenz von Verbindungen  $CH_2(O \cdot C_2 H_3 O)_2$ ,  $CH(O \cdot C_2 H_3)_3$ ,  $CCl_3 \cdot CH(OH)_2$  gegenüber

dem nicht vorhandenen  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  ersichtlich ist. Unter den zahlreichen, hierher gehörenden Fällen, auf welche ich mehrfach in meinem Lehrbuche hinzuweisen Gelegenheit hatte, interessirte mich besonders die Bindungsfähigkeit zweier Carbonylgruppen ( $\text{CO} \cdot \text{CO}$ ), da dieselbe deutlich von der Natur der mit beiden Kohlenstoffatomen schon vereinigten Gruppen beeinflusst erscheint. Es gehört hierher die Frage nach der Existenzfähigkeit der Säureradiale (wie Diacetyl, Dibenzoyl), der Ketonsäuren  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und der Säuren  $(\text{CO})_n$   $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$

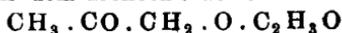
Eine der nächsten Aufgaben in dieser Richtung war die Constaturirung der Existenzfähigkeit der Acetylcarbonsäure oder Methylketonsäure<sup>1)</sup>  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Nach den vorliegenden Analogien schien eine solche Atomgruppierung nicht beständig zu sein; wohl aber konnte man die Existenz der Trichlormethylketonsäure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  voraussetzen, welche der jetzt erhaltenen Phenylketonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  entspricht. Da aber in letzter Zeit mehrfach die Brenztraubensäure als Methylketonsäure aufgefasst wird, so waren weitere synthetische Versuche in dieser Richtung angezeigt.

Die Structure der Brenztraubensäure lässt sich jetzt nur durch eine der beiden folgenden Formeln ausdrücken:



da ihre Auffassung als Aldehydsäure oder als Oxyacrylsäure ausgeschlossen erscheint. Es lag daher die Aufgabe vor, nach den durch diese Formeln angezeigten Methoden die Brenztraubensäure oder eventuell die ihr isomere Säure darzustellen. Obgleich nun alle meine Versuche bis jetzt vergeblich waren, glaube ich doch, dass eine kurze Erwähnung derselben und hierher gehöriger anderweitiger Angaben nicht ganz unnütz sein dürfte.

*Versuche zur Darstellung der Methylketonsäure.* Eine nahliegende Synthese der Methylketonsäure schien sich aus dem Monochloraceton zu ergeben, durch Ueberführung in den Acetonalkohol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  und Oxydation des letzteren. Mit der Ausführung dieser Reactionen beschäftigt, fand ich bei näherer Durchsicht der Literatur, dass schon mehrfach vergebliche Versuche in dieser Richtung angestellt waren. So hat Henry<sup>2)</sup> aus dem Monochloraceton den Acetyläther



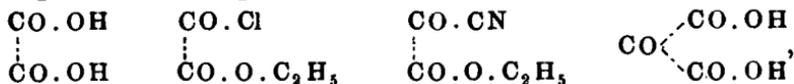
<sup>1)</sup> Die Säuren der Formel  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  könnten am einfachsten als Ketonsäuren bezeichnet werden, wie Methyl-, Aethyl-, Phenylketonsäure.

<sup>2)</sup> Diese Ber. V, 967.

dargestellt, welcher schon an der Luft zersetzt und oxydirt wird; es gelang ihm aber nicht, den Acetonalkohol zu erhalten. Für die Unbeständigkeit der Gruppierung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  spricht auch die Angabe von Linnemann<sup>1)</sup>, dass Monochloraceton durch wässriges Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur in Essigsäure und Glycolsäure zerlegt wird. Zwar will Emmerling<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Silberoxyd auf Monobromaceton den Acetonalkohol in wässriger Lösung erhalten haben, es gelang ihm aber nicht, denselben zu isoliren. Nach den Eigenschaften der wässrigen Lösung scheint ein höheres aldehydartiges Condensationsprodukt vorgelegen zu haben, zumal da die zugleich entstandene Säure ein hohes Aequivalentgewicht besass.

Ein ebenfalls negatives Resultat ergab ein interessanter Versuch von Henry<sup>3)</sup>, die Synthese der Aether der Ketonsäuren zu bewerkstelligen, indem er von dem Chloroxalsäureäther  $\text{COCl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  ausging. Durch Einwirkung von Zinkäthyl, unter den Bedingungen, welche die Entstehung der Ketone veranlassen (Ersetzung des Chlors durch Alkoholradicale), erhielt Henry nicht den Aether der erwarteten Aethylketonsäure, sondern den sogenannten Diäthyloxalsäureäther von Frankland und Duppa.

Ebenso wenig Aussichten auf Erfolg, wie aus dem Aceton und der Chloroxalsäure, bot auch die Darstellung der Methylketonsäure aus dem Acetylcyamid, da die Fettsäurecyanide nach Hübner selbst durch Wasser in  $\text{CNH}$  und die Säuren gespalten werden. Ueber sieht man schliesslich alle Verbindungen, in denen eine directe Bindung zweier Carbonylgruppen anzunehmen ist, so findet man, dass nur solche bekannt sind, in denen beide Carbonyle mit negativen Gruppen verbunden sind. Es ist dies aus der Existenz folgender Verbindungen ersichtlich:



während die Radicale der Fettsäuren und die Ketonsäuren nicht erhalten werden konnten. Dass selbst die Bindung zweier Carbonylgruppen an ein anderes Kohlenstoffatom ebenfalls durch negative Gruppen beeinflusst wird, ergibt sich aus der Nichtexistenz der freien Acetylessigsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , während die Malonsäure  $\text{CH}_2(\text{CO} \cdot \text{OH})_2$  beständiger ist. Eine analoge Erscheinung finden wir auch in der Spaltungsart der Oxyfettsäuren durch Oxydation.

<sup>1)</sup> Ann, Ch. Ph. B. 184, p. 172.

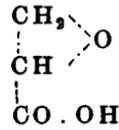
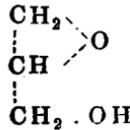
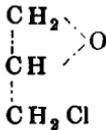
<sup>2)</sup> Diese Ber. VI, 22.

<sup>3)</sup> Diese Ber. V, 944.

Die Existenz des Dibenzoyls  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ , als welches das sogenannte Benzyl aufzufassen ist, erklärt sich dem obigen Satze entsprechend aus dem negativen Charakter der Phenylgruppe und war daher auch die Existenzfähigkeit der Phenylketonsäure zu erwarten. Ebenso schien mir die Beständigkeit der analogen Verbindungen  $CCl_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CCl_3$  und  $CCl_3 \cdot CO \cdot CO_2H$  wahrscheinlich. Die Synthese dieser Verbindungen ist im hiesigen Laboratorium schon seit längerer Zeit von Hrn. P. Hofferichter in Angriff genommen. Die Schwierigkeiten, die sich anfangs der Darstellung des Trichloracetylcyanids  $CCl_3 \cdot CO \cdot CN$  entgegenstellten, sind jetzt überwunden und seine Ueberführung in die Trichloracetylcarbonsäure wahrscheinlich gemacht. Desgleichen beschäftige ich mich mit der Synthese der Säuren  $CO(CO_2H)_2$  und  $C_2O_2(CO_2H)_2$  aus der Chloroxalsäure und hoffe ich, durch diese Notizen uns die ungestörte Ausführung der bald zu erwartenden Resultate zu sichern.

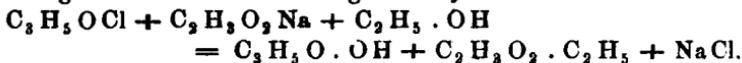
#### Versuche zur Synthese der Aethylenoxydcarbonensäure.

Eine nahe liegende Synthese dieser Säure ergab sich aus dem Epichlorhydrin, durch Ueberführung in den entsprechenden Alkohol und weitere Oxydation:



Um zu dem Alkohol zu gelangen, versuchte ich zuerst den Acetyläther darzustellen. Da das Epichlorhydrin bei Gegenwart von Wasser leicht in Glycerinderivate übergeht, so war die Anwesenheit des letzteren zu vermeiden. Bei der Einwirkung von wässerigem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur wurde, neben einer geringen Menge von Säure, Glycerin erhalten. Zur Darstellung des Aethers erhitze ich zuerst Epichlorhydrin mit trockenem essigsauren Natron in äquivalenten Mengen. Da hierbei keine Einwirkung stattfand, wurde völlig wasserfreier Alkohol als Verdünnungsmittel angewandt und längere Zeit im Wasserbade mit aufrechtem Kühler erhitzt. Wie sich aus der Menge des gebildeten Chlornatriums ergab, war die Umsetzung eine vollständige; alle Versuche wurden quantitativ ausgeführt. Die vom Chlornatrium abfiltrirte Flüssigkeit gab im Wasserbade erhitzt ein Destillat, welches ausser wenig Alkohol nur Essigsäureäthyläther enthielt, dessen Menge genau der des angewandten essigsauren Natrons entsprach. Vielfach wiederholte Versuche, auch bei einer nur äquivalenten Menge Alkohol, gaben dasselbe Resultat; bei Anwendung anderer Verdünnungsmittel, wie Aether und Essigsäureäthyläther, fand keine Einwirkung statt. Demnach bildet sich bei dieser Reaction nicht

wie zu erwarten war der Essigsäureäther des Epibhydrinalkohols, sondern eigenthümlicher Weise Essigsäureäthyläther:



Der hierbei entstehende Epibhydrinalkohol (Glycid) tritt aber nicht als solcher auf, sondern condensirt sich zu Polyglyciden. Die vom Alkohol und Essigsäureäthyläther auf dem Wasserbade befreite Flüssigkeit gab beim Destilliren bis 200° nur wenige Tropfen; demnach war der voraussichtlich bei 150—170° siedende Epibhydrinalkohol nicht vorhanden. Die Destillation begann erst gegen 240° und stieg der Siedepunkt allmählich bis 360°, wobei etwa die Hälfte der Flüssigkeit als dicke, zähe Masse hinterblieb. Durch mehrmalige Fractionirung gelang es eine gegen 250° siedende, ölige Flüssigkeit abzuschneiden, welche alle Eigenschaften des Diglycids ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ )<sub>2</sub> von Lourenço<sup>1)</sup> zeigte. Die Verbrennung im Sauerstoffstrom gab 48.4 pCt. Kohlenstoff und 8.2 pCt. Wasserstoff; berechnet für  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ , 48.6 pCt. C und 8.1 pCt. H. Die Analysen der dicken, zähen gegen 360° siedenden Fraction ergab dieselben Zahlen. Demnach entstehen bei dieser Reaction Diglycid und Polyglycide; auch bei der Destillation im Vacuum konnte das Monoglycid nicht erhalten werden. Reboul und Lourenço<sup>2)</sup> ist es ebenfalls nicht gelungen das Glycid darzustellen.

Nachdem diese Versuche schon vor einem Jahre beendet waren, fand ich eine Angabe von de Gegerfelt<sup>3)</sup>, dass er durch Einwirkung von Kaliumacetat auf Epichlorhydrin den Acetyläther und daraus den Epibhydrinalkohol erhalten habe. Es würde sich mithin eine interessante Verschiedenheit in dem Verhalten des Kalium- und Natriumacetats hier zeigen.

Da mithin alle Versuche zur Synthese der Methylketonsäure und der Aethylenoxydcarbonsäure keinen Erfolg hatten, konnte eine Aufklärung über die Structur der Brenztraubensäure nur aus ihren Umwandlungsprodukten gewonnen werden.

*Einwirkung von Phosphorchlorid auf Brenztraubensäure.* Klimenko hat bei dieser Reaction<sup>4)</sup>, nach Zersetzung des Produktes mit Alkohol, einen Aether erhalten, dessen „ganze Quantität bei 160° siedet“, und für den die Analyse die Zusammensetzung eines Dichlorpropionsäureäthers ergab. Boettinger<sup>5)</sup> wiederholte diese Reaction unter etwas abgeänderten Bedingungen und erhielt einen Aether, von dem er angiebt, „dass er in der That der von Klimenko sei“. Da nun der  $\beta$ -Dichlorpropionsäureäther  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ,

1) Ann. Chem. Pharm. Bd. 119, p. 231.

2) Ebendas. Suppl. I, 241.

3) Jahrber. von Staedel f. 1865.

4) Diese Berichte III, 466.

5) Ebendas. VI, 894.

aus Glycerinsäure und aus Allylalkoholchlorid, nach Werigo<sup>1)</sup> und nach Henry<sup>2)</sup> bei 180° siedet, und ferner der Aether der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure  $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  nach Beckurts und Otto<sup>3)</sup> bei 158° siedet, so unterläge die Structur des Aethers von Klimenko keinem Zweifel und wäre mithin auch die Structur der Brenztraubensäure als Methylketonsäure festgestellt. Um mich vollends zu überzeugen, wiederholte ich die Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Brenztraubensäure, konnte aber nicht trotz vielfacher Versuche den Aether der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure in einigen Mengen erhalten. Ich verfuhr zuerst genau nach den Angaben von Boettinger (Einwirkung von Brenztraubensäure auf 2 Mol.  $\text{PCl}_5$ ), erhielt aber stets nur eine äusserst geringe Menge des Aethers, selbst bei Anwendung von wasserfreiem Alkohol zur Zersetzung des Chlorides. Es ergab sich, dass zur Gewinnung einer besseren Ausbeute die Menge des  $\text{PCl}_5$  auf 3 Mol. erhöht werden musste. Ausser den von Boettinger angeführten Erscheinungen nahm ich bei der Bildung des Chlorides und des Aethers stets die Entwicklung von mehr oder weniger Kohlenoxydgas wahr. Bei der Destillation des getrockneten Aethers stieg der Siedepunkt von 120—240°, wobei die Hälfte als dickes Harz zurückblieb. Durch vielfache Fractionirung der bis 200° siedenden Flüssigkeit konnte ich nur eine geringe Menge (3 Gr. aus 100 Gr. Brenztraubensäure) einer bei 155—160° siedenden Fraction abscheiden, welche 38.8 pCt. Cl enthielt (berechnet für Dichlorpropionsäureäther 41.5 pCt. Cl). Die bei 160° bis 165° siedende Fraction (etwa 2 Gr.) enthält 43.3 pCt. Cl. Möglich dass hier der Aether der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure vorlag, aber seine Menge ist zu gering, als dass hieraus ein sicherer Schluss auf die Structur der Brenztraubensäure gezogen werden könnte. Es konnte auch ein Gemenge mit Dichloressigsäureäther vorliegen (Gehalt 45.2 pCt. Chlor), der bei 156—157° siedet, und dessen Bildung aus der beobachteten Abspaltung von CO sich erklären liess.

Ich verfuhr darauf genau nach den Angaben von Klimenko (Einwirkung von 4—5 Gwth.  $\text{PCl}_5$  auf Brenztraubensäure) erhielt aber wesentlich dieselben Resultate. Durch vielfache Fractionirung gewann ich eine bei 153—156° siedende Fraction, welche aber nur 30.2 und 29.9 pCt. Chlor enthielt. Auch vielfache Versuche mit  $\text{PBr}_5$  gaben kein entscheidendes Resultat.

Durch die Mittheilung dieser Versuche hoffe ich die HH. Klimenko und Boettinger zu einer näheren Angabe der Bedingungen und der Menge der Bildung des  $\alpha$ -Dichlorpropionsäureäthers zu veranlassen damit endlich die Frage nach der Constitution der Brenztraubensäure

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 170, p. 167.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 414.

<sup>3)</sup> Ebendas. IX, 1598.

entschieden werde. Bis jetzt scheinen mir beide Formeln gleiche Berechtigung zu haben. Denn die Oxydation der Brenztraubensäure zu Essigsäure und  $\text{CO}_2$  halte ich nicht für entscheidend, da auch die Acrylsäure Essigsäure bildet. Ferner ist die neuerdings von Otto und Beckurts (diese Ber. X, 265) ausgeführte Umwandlung der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure in Brenztraubensäure ebenfalls nicht entscheidend, da zuerst Monochloracrylsäure gebildet wird, aus welcher dann beide Säuren entstehen können.

Was schliesslich die Bildung der Brenztraubensäure aus der Weinsäure anbetrifft, so lässt sich dieselbe nicht einfach durch die Gleichung  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ausdrücken, da (ausser Essigsäure) neben Kohlensäure in gleicher Menge Kohlenoxydgas auftritt.

Breslau, den 5. April.

### 173. E. Baumann: Ueber die Bildung von Phenol bei der Fäulniss von Eiweisskörpern.

(Eingegangen am 9. April.)

Lässt man Eiweiss mit Wasser und Pankreas ca. 6 Tage bei  $40^\circ$  stehen, so bildet sich neben Indol und einer Anzahl anderer Substanzen, welche Nencki kürzlich beschrieben hat, constant eine gewisse Menge Phenol.

Man erhält dasselbe, wenn man die gefaulte Flüssigkeit abdestillirt, das Destillat mit Aether ausschüttelt und den Aether abdestillirt; der Rückstand wird mit Aetzkali und Wasser destillirt, so lange noch Indol übergeht; — letzteres erhält man auf diese Weise ganz rein; ein so dargestelltes Präparat ist nach 5 Monaten blendend weiss geblieben<sup>1)</sup> und giebt im Thierkörper nur Vermehrung des Indicans. — Der Destillationsrückstand wird nun genau neutralisirt und wieder destillirt, in dem jetzt erhaltenen Destillate lässt sich Phenol nachweisen und nach Fällung mit Bromwasser als Tribromphenol quantitativ bestimmen. Nach dem Ausschütteln des zuletzt erhaltenen Destillates mit Aether und Abdestilliren des letzteren, hinterbleiben einige ölige Tröpfchen, welche den Geruch, die ätzenden Eigenschaften von Phenol besitzen und die Reaktionen desselben gegen Eisenchlorid, Ammoniak und Chlorkalk, Bromwasser zeigen; das Bromprodukt schmilzt bei  $95^\circ$ . Aus 100 Gr. frischem Pankreas und 100 gr. nassem Fibrin, welche mit 300 Ccm. Wasser 6 Tage bei  $40^\circ$  gestanden hatten wurden 0.073 Gr. Tribromphenol dargestellt.

Das bei der Fäulniss gebildete Phenol ist nicht, wie man vielleicht vermuthen könnte, entstanden durch eine weitere Zersetzung von erst

<sup>1)</sup> Nach Nencki's Angaben früher dargestelltes Indol hat sich nach einiger Zeit immer gelb bis braun gefärbt, und erwies sich als phenolhaltig.