

peraturen gelte. Die Zulässigkeit dieser Voraussetzung bedingt aber die Richtigkeit des gedachten Satzes ganz und gar nicht. Hr. Moser ignoriert dabei gänzlich die, auch in meiner Abhandlung S. 1370 hervorgehobene Thatsache, dass, soweit unsere Erfahrungen reichen, alle Elemente in fester und flüssiger Form qualitativ dasselbe Spectrum liefern und nur im glühenden Gaszustande ihre eigenen Spectra zeigen.¹⁾ Dieser Thatsache gegenüber sind wir gar nicht berechtigt anzunehmen, dass die zusammengesetzten Körper, deren Molekularaggregation eine viel complicirtere ist, im festen und flüssigen Zustande „eigene Spectra“ (analog den einfachen Gasen) zeigen werden und wenn es dennoch in einzelnen Fällen geschieht, so sind die Gründe dafür vollständig unbekannt.

Ich glaube nicht, dass meine aus wirklichen, zahlreichen Beobachtungen abgeleiteten Resultate durch blosser Wiederholung unbewiesener Behauptungen nur im geringsten alterirt werden können und brauche ich auch gegenüber der neuen Behauptung des Hrn. Moser S. 1419 des vorigen Heftes: „Jede Lösung hat ihr eigenes Spectrum“ auf meine Untersuchungen hinzuweisen, aus denen hervorgeht, dass dieser Satz noch weniger Berechtigung auf allgemeine Gültigkeit hat als der erste.

Schliesslich kann ich nicht umhin dagegen Einspruch zu erheben, dass mir Hr. Moser in den ersten Zeilen seiner Erwiderung Fragen und Behauptungen unterlegt, die ich weder der Form noch dem Sinne nach ausgesprochen habe. So ist die mir zugeschobene Behauptung „Ein Körper hat also kein eigenes Spectrum“ eine ganz willkürliche Umdeutung meiner Aussage: Der für Absorptionsspectren aufgestellte Satz: Jeder Körper hat sein eigenes Spectrum, ist nur unter grossen Einschränkungen zulässig²⁾.

Wenn gegnerische Behauptungen in dieser Weise umgeändert werden dürfen, so ist jede sachliche Polemik unmöglich.

408. L. Claisen und J. Shadwell: Die Synthese der Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Trotz mannigfacher Untersuchungen hat es noch immer nicht gelingen wollen, über die Constitution der Brenztraubensäure völlige Klarheit zu gewinnen, resp. die von Wichelhaus zuerst aufgestellte Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ endgiltig zu bestätigen. So fasst Böt-

¹⁾ Siehe auch die Berichte der Berliner Akademie 1878, S. 429.

²⁾ Unter welchen Einschränkungen derselbe zulässig ist, habe ich bereits auf S. 1369 und 1370 dieser Berichte und in dem Berichte der Berliner Akademie 1878 S. 429 angegeben.

tinger¹⁾ die Resultate langjähriger Untersuchungen in dem Satze zusammen, „dass alle Erscheinungen sich durch die beiden Formeln $\text{CH}_3\text{.CO.COOH}$ und $\text{CH}_2\text{.O.CH}_2\text{.COOH}$ ausdrücken liessen; v. Richter²⁾ ist der Ansicht, „dass bis jetzt beide Formeln gleiche Berechtigung zu haben scheinen“; Otto und Beckurts³⁾ sprechen sich auf Grund einer eingehenden Untersuchung der Klimenko'schen Reaction⁴⁾ dahin aus, „dass es mindestens gewagt sein würde, die Pyrotraubensäure bestimmt als eine Ketonsäure von der Formel $\text{CH}_3\text{.CO.COOH}$ aufzufassen“. Aehnliche Zweifel hinsichtlich der Constitution äussert Kolbe⁵⁾, und nur Clewing⁶⁾ glaubt aus dem Verhalten der Säure gegen Alkali- und Erdalkalisulfite bestimmtere Schlüsse zu Gunsten der Wichelhaus'schen Auffassung ableiten zu dürfen.

Ebenso erfolglos sind bisher die Versuche gewesen, auf synthetischem Wege einen Einblick in die Constitution dieser Säuren zu gewinnen. Vergebens bemühte sich Henry⁷⁾ um die Darstellung der Acetylameisensäure und ihrer Homologen aus Aethylaldehydchlorid und Zinkalkylverbindungen, und nicht glücklicher war v. Richter⁸⁾ bei seinen Versuchen zur Synthese der Aethylenoxydcarbonsäure aus Epichlorhydrin. Bessere Aussicht auf Erfolg schien uns die Ueberführung des Cyanacetyls in die zugehörige Säure $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ darzubieten. Erwies sich diese, ihrer Bildung gemäss unzweifelhaft als Acetylameisensäure ($\text{CH}_3\text{.CO.COOH}$) zu betrachtende Säure mit der Brenztraubensäure identisch, so musste jeder Zweifel an der Richtigkeit der Wichelhaus'schen Auffassung schwinden. Die nunmehr abgeschlossene, vergleichende Untersuchung hat denn in der That die Identität beider Säuren dargethan, und wir erlauben uns, durch eine eingehendere Beschreibung des Reactionsverlaufs, der dabei resultirenden Säure und des als Zwischenprodukt auftretenden Brenztraubensäureamids unsere erste vorläufige Mittheilung zu vervollständigen.

Die Darstellung des Acetylcyanids geschah nach dem von Hübnner⁹⁾ angegebenen Verfahren durch mehrstündiges Erhitzen von

1) Liebig's Ann. 188, 342.

2) Diese Berichte X, 685.

3) Ebendasselbst XI, 391.

4) Ebendasselbst III, 465; V, 477; VII, 1405.

5) Journ. f. pr. Ch. Bd. 16, 34.

6) Ebendasselbst Bd. 17, 265.

7) Diese Berichte V, 944. Henry erhielt bei Einwirkung von Aethylaldehydchlorid auf Zinkäthyl statt der erwarteten Propionylameisensäure Dithoxalsäure. Dagegen setzt sich Quecksilberdiphenyl mit Aethylaldehydchlorid, wie ich in Gemeinschaft mit F. Morley gefunden habe, ziemlich glatt in Phenylquecksilberchlorid und Phenylglyoxylsäureäther um.
Claisen.

8) Diese Berichte X, 682.

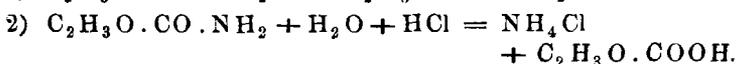
9) Liebig's Ann. 120, 334.

Chloracetyl mit Cyansilber in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100 bis 110°. Der vereinigte Röhreninhalt wurde aus dem Oelbade abdestillirt, und das Uebergegangene durch mehrfaches Fractioniren in eine geringe Menge unzersetzt gebliebenen Chloracetyls, in Acetylcyanid und ein höher siedendes Oel — nach Hübner Dicyandiacyetyl — zerlegt. Die Ausbeute bleibt leider weit hinter der theoretischen zurück; aus 1322 g Acetylchlorid und 2273 g Cyansilber konnten statt der berechneten Menge von 1171 g nur gegen 305 g völlig reinen Produktes, dessen Siedepunkt wir in Uebereinstimmung mit Hübner zu 92—94° fanden, gewonnen werden. Mannigfache Versuche, durch Abänderung der Bedingungen die Ausbeute an Cyanid zu steigern, die Darstellung zu einer bequemerem, oder durch Umgehung des Cyansilbers zu einer minder kostspieligen zu machen, blieben leider erfolglos. Wenngleich die Umsetzung zwischen Chloracetyl und Cyansilber schon in der Kälte beginnt, so gelingt es doch nicht, durch lange fortgesetztes Kochen am Rückflusskühler die Reaction zu Ende zu führen, stets bleibt eine bedeutende Menge von Chloracetyl, annähernd die Hälfte, unangegriffen. Noch ungünstigere Resultate ergab die Anwendung anderer Cyanmetalle (K Cy , Hg Cy_2 , Zn Cy_2 , Pb Cy_2 , $\text{Fe Cy}_6 \text{K}_4$, $\text{Fe Cy}_6 \text{Pb}_2$), welche theils gar nicht, theils unter Bildung harziger und kohligter Produkte auf das Chlorid einwirken.

Was nun die Ueberführung des Cyanacetyls in die zugehörige Säure $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ betrifft, so ist diese in noch höherem Maasse wie die analoge Umwandlung des Benzoylcyanids abhängig von der Temperatur, sowie von den Mengenverhältnissen und der Concentration der Salzsäure. Bringt man Cyanacetyl mit überschüssiger concentrirter Salzsäure von 1.20 spec. Gewicht zusammen, so beginnt nach wenigen Minuten eine lebhaft Reaction; die Flüssigkeit erwärmt sich, geräth bald in ein lebhaftes Sieden und erstarrt dann unter Salmiakabscheidung zu einem halbfesten Gemenge, in dessen ätherischem Auszuge keine Brenztraubensäure nachzuweisen ist. Aehnlich, nur langsamer, verläuft die Reaction bei Anwendung eines Kältegemisches; in diesem Falle bleiben die Schichten einige Zeit ohne merkliche gegenseitige Einwirkung; dann durchsetzt sich die obere Schicht des Cyanids mit schönen, langen, prismatischen Krystallen, bis dann schliesslich eine plötzlich eintretende lebhaft Reaction das Gemisch unter Salmiakabscheidung in einer Weise zersetzt, dass kaum eine Spur höhersiedender Säuren darin nachzuweisen ist.

Anders, wenn man jeden Ueberschuss von Salzsäure vermeidet, wenn man also durch Zusatz der einem Molekül Wasser genau entsprechenden Menge Salzsäure in der Kälte das Cyanid zunächst in das entsprechende Amid, und dieses dann durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die zugehörige Säure überführt. Die

Reaction verläuft dann — analog wie bei dem Benzoylcyanid — schrittweise nach den beiden Gleichungen:



Versetzt man durch Eiswasser sorgfältig abgekühltes Cyanacetyl allmählich mit der einem Molekül Wasser genau entsprechenden Menge Salzsäure von 1.20 spec. Gew., so erstarrt die Mischung nach kurzer Zeit zu einer schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Masse. Dieselbe wurde auf porösen Platten getrocknet und durch Lösen in heissem Benzol von Salmiak befreit. Durch Sublimation gereinigt, ergab sie bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C ₃	41.38	41.37	41.29
H ₅	5.74	5.76	5.80
N	16.09	16.08	15.56
O ₂	36.79	—	—
	<u>100.00</u>		

Die somit nach der Formel C₃H₅NO₂ zusammengesetzte und ihrer Herkunft gemäss als Amid der Acetylameisensäure (CH₃ · CO · CO · NH₂) zu betrachtende Verbindung besitzt folgende Eigenschaften. Sie löst sich leicht in Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol, und krystallisirt aus diesen in wohlausgebildeten, wasserklaren, dicken Prismen oder Tafeln; schwieriger wird sie von kaltem Benzol und wasserfreiem Aether, leichter von heissem Benzol und wasserhaltigem Aether, ziemlich reichlich von Chloroform aufgenommen. Sie schmilzt bei 124—125°, sublimirt aber zum Theil bereits unterhalb der Temperatur — schon von 100° ab — in weissen, glänzenden, der Benzoesäure ähnlichen, flachen Prismen.

Identisch mit diesem Produkte dürfte wohl der bei 120° schmelzende Körper sein, welchen Fileti¹⁾ als Nebenprodukt bei der Darstellung des Acetylcyanids, sowie durch langsames Verdunsten niedrig siedender, mit Chloracetyl verunreinigter Fractionen des Cyanids an feuchter Luft, erhielt.

Die Umwandlung des Amids in die zugehörige Säure gelingt leicht durch Erwärmen mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade. Nach halbstündigem Erwärmen wurde die erkaltete Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Salmiak abgesaugt, und derselben die gebildete Säure, welche nur langsam und schwierig in den Aether eingeht, durch andauerndes und wiederholtes Schütteln mit letzterem entzogen — so lange bis keine Volumverminderung der

¹⁾ Gazz. chimic. V, 391.

gelb gefärbten, wässerigen Lösung mehr zu bemerken war. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium entwässert, der Aether abdestillirt und der Rückstand fractionirt, wobei die Hauptmenge von 130° ab, zum grössten Theil von $150—165^{\circ}$ übergang. Die Ausbeute an Säure (vom Sdp. $155—165^{\circ}$) ergibt sich aus folgenden Zahlen:

- 1) 25 g Cyanid lieferten 17 g rohes Amid und dieses 7 g Säure;
- 2) 30 g Cyanid lieferten 10 g Säure;
- 3) 20 g Cyanid lieferten 6 g Säure.

Dieselbe dürfte sich jedenfalls noch erheblich steigern, wenn man auf die vorherige Reinigung des Amids durch Absaugen und Trocknen Verzicht leistet und das Reactionsprodukt von Cyanid und concentrirter Salzsäure sogleich weiter verarbeitet.

Die Analyse der durch längeres Stehen über Natronkalk und Schwefelsäure getrockneten Säure zeigte, dass in der That die erwartete Acetylameisensäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ vorlag:

	Berechnet	Gefunden
C_3	40.90	40.69
H_4	4.55	4.87
O_3	54.55	—
	100.00	

Schon in den Eigenschaften lässt sich eine grosse Aehnlichkeit mit der Brenztraubensäure nicht verkennen. Sie bildet ein ziemlich dickflüssiges, kaum gelb gefärbtes, wesentlich bei $155—165^{\circ}$ siedendes Liquidum von dem eigenthümlich charakteristischen Geruch der Pyrotraubensäure. Ihr spec. Gewicht schwankte bei Produkten verschiedener Darstellung, je nachdem sie einmal oder mehrfach rectificirt waren, zwischen 1.2403 und 1.2600, während dasjenige einer von Barry bezogenen, von Otto und Beckurts¹⁾ als sehr rein empfohlenen Säure zu 1.2400 gefunden wurde²⁾. Auf -18° abgekühlt, wurde sie nicht fest, sondern nur zähflüssig.

Die völlige Gewissheit der Identität unserer Säure mit der Brenztraubensäure verschafften wir uns durch das Studium ihrer Salze, sowie durch ihre Ueberführung in Uvitinsäure, Bibrombrenztraubensäure und Pentabromaceton. Allen diesen Versuchen liefen die entsprechenden mit reiner Brenztraubensäure parallel.

Das Silbersalz, durch Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Silbercarbonat in gelinder Wärme erhalten, krystallisirt in schönen,

¹⁾ Diese Berichte XI, 389.

²⁾ Berzelius gibt dasselbe zuerst zu 1.25 (Liebig's Ann. XIII, 62), später (Pogg. Ann. XXXVI, 7) zu 1.2792 an; nach Völckel (Liebig's Ann. 89, 67) besitzt die reine Säure das spec. Gewicht 1.288.

breiten, manchmal schwach grau gefärbten Blättern und Prismen¹⁾. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C ₃	18.46	18.53	—
H ₃	1.54	1.79	—
O ₃	24.62	—	—
Ag	<u>55.38</u>	55.40	55.45
	100.00		

Eine gleiche Uebereinstimmung zeigte das gummiartige Natriumsalz, sowie das Bariumsalz, welches durch Verdunsten bei niedriger Temperatur in feinkrystallinischem, bei nur wenig erhöhter Temperatur in amorphem Zustande erhalten wurde. Die Lösung der Säure, bei Luftabschluss mit Eisenvitriol oder metallischem Eisen behandelt, zeigte nach kurzem Stehen die charakteristische²⁾ dunkelrothe Färbung; die durch Auflösen des metallischen Eisens bereitete Eisenoxydulsalzlösung trocknete in der Wärme zu einer weichen, in der Kälte erhärtenden, amorphen, fast schwarzen Masse ein³⁾.

Zusatz von Barytwasser im Ueberschuss zu einer verdünnten Lösung der Säure bewirkte nach kurzem Stehen einen reichlichen Niederschlag basischen Barytsalzes, aus welchem nach dem von Finckh angegebenen Verfahren⁴⁾ leicht reine, nach dem Sublimiren bei 284° schmelzende Uvitinsäure gewonnen werden konnte.

Den überzeugendsten Nachweis endlich lieferte die Darstellung des Bibromsubstitutionsproduktes, welches aus Wasser in derben, klaren Prismen mit einem Molekül Krystallwasser, in wasserfreiem Zustande aus Aether in feinen, concentrisch vereinigten, bei 90° unter partieller Sublimation schmelzenden Prismen krystallisirte, also alle Eigenschaften der von Wichelhaus⁵⁾ zuerst dargestellten, von P. Groth⁶⁾ krystallographisch bestimmten Bibrombrenztraubensäure besass. Hr. Bodewig hatte die Freundlichkeit, diese Identität auch auf krystallographischem Wege zu bestätigen.

Neben der Bibromsäure beobachteten wir das Auftreten geringer Mengen eines in Wasser unlöslichen, allmählich erstarrenden Oels, welches sich durch seine Krystallform (breite asbestähnliche Blättchen) sowie durch seinen Schmelzpunkt als Pentabromaceton erwies.

Damit dürfte dann die Identität unserer Säure mit der Brenztraubensäure erwiesen und die Constitution der letzteren als Acetylameisensäure, als unterste Ketonsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, zur Genüge festgestellt sein.

¹⁾ Bezüglich des brenztraubensauren Silbers, vergl. Otto und Beckurts, diese Berichte X, 265.

²⁾ Berzelius, Pogg. Ann. 36, 18.

³⁾ Berzelius, ibid. 19.

⁴⁾ Liebigs Ann. 122, 182.

⁵⁾ Ebend. 152, 266.

⁶⁾ Ebend. 267.