

Vorläufig mit den Xylofen ausgeführte Proben hatten bewiesen, dass Brom im direkten Sonnenlichte auch in diesen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff in den Seitenketten substituirt. Näheres werde ich darüber berichten, sobald die Witterungsverhältnisse der gegenwärtigen Jahreszeit erlauben werden Versuche anzustellen.

Lemberg in Galizien, Labor. des Prof. Br. Radziszewski.

121. C. Böttinger: Bemerkung.

(Eingegangen am 3. März.)

Die Herren H. Beckurts und R. Otto bemerken in ihrer Abhandlung über Monohalogen-substitute der Acrylsäure¹⁾, dass sie mehrfach eigenthümliche complicirt zusammengesetzte Condensationsprodukte der Brenztraubensäure beobachtet hätten. Diese Angabe veranlasst mich zu einer Bemerkung über eine Säure, welche als Nebenprodukt bei der Darstellung der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure nach dem von mir angegebenen Verfahren²⁾ entsteht. Diese Säure ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, nicht unzersetzt destillirbar, in Wasser in alten Verhältnissen löslich, von dicker syrupöser Beschaffenheit und ein steter Begleiter der Brenzweinsäure, welche von ihr getrennt werden muss. Zur Trennung der beiden Säuren lässt sich auch folgendes Verfahren mit Vortheil benutzen. Man theilt die wässrige Lösung des Gemisches in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen Theil mit Ammoniak, setzt den andern Theil zu und schüttelt mit Aether aus. Brenzweinsäures Ammoniak bleibt zurück; dasselbe wird in's saure Ammoniaksalz verwandelt, welches schön krystallisirt und leicht gereinigt werden kann.

Die Eigenschaften der von der Brenzweinsäure getrennten Säure resp. ihrer Salze sind recht unangenehm, so dass ich bisher Anstand genommen habe über dieselben zu berichten, obwohl ich auf ihr Studium seiner Zeit viele Monate verwendete. Die Salze krystallisiren nämlich nicht und besitzen auch je nach der Bereitungsweise verschiedene Zusammensetzung; so namentlich die Bleisalze, obwohl diese in Wasser unlöslich sind. Das in verdünnter Essigsäure unlösliche Bleisalz lieferte in 4 Analysen im Mittel 21.8 pCt. Kohlenstoff, 52 pCt. Blei, 2 pCt. Wasserstoff; das aus neutraler Lösung gefällte Salz enthält der Formel $C_8H_9Pb_{14}O_7$ entsprechend 58.5 pCt. Blei.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 241.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 250 und diese Berichte VIII, 839.

Die ammoniakalische Lösung der Säure reducirt Silberlösung sehr energisch unter Bildung eines Spiegels.

Das Zinksalz der Säure wird durch Sättigen der Säure mit Zinkoxyd bereitet. Es besitzt ein eigenthümliches Verhalten. In Wasser so leicht löslich, dass es zum Zweck der Analyse mit Alkohol gefällt werden muss. zersetzt es sich beim Kochen seiner wässrigen Lösung unter Abscheidung eines weissen leichten Pulvers, welches ein basisches Salz der Säure darstellt. Die Analyse des Salzes gab folgende Zahlen:

0.3999 g bei 100^o getrocknete Substanz lieferten 0.41 g Kohlensäure,

0.0974 g Wasser und 0.1818 g Zinkoxyd.

0.5806 g Substanz lieferten 0.2679 g Zinkoxyd.

Der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung des Salzes ist $C_8H_8Zn_2O_7 = C_5H_6ZnO_4 + C_3H_2ZnO_3$, denn dieser verlangt: 37.6 pCt. Zn, 27.7 pCt. C, 2.3 pCt. H, während die Analyse ergab: 36.5 pCt. Zn, resp. 37.04 pCt. Zn. und 27.96 pCt. C. und 2.7 pCt. H.

Das Salz ist also zu betrachten als das basische Zinksalz einer durch Copulation von Brenztraubensäure mit Brenzweinsäure entstandenen Säure. Diese Ansicht soll übrigens die Constitution des Salzes nicht ausdrücken.

Das mit Alkohol aus der nicht gekochten wässrigen Lösung gefällte Zinksalz lieferte analysirt Zahlen, welche nicht allzuweit entfernt sind von denen, welche die Formel $C_8H_9Zn_{1\frac{1}{2}}O_7$ voraussetzt. Während sich für diese berechnen:

C 30.54, Zn 31.1, H 2.77 pCt.,

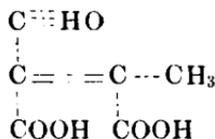
wurden in acht Analysen von Salzen verschiedener Darstellung Werthe gewonnen, welche in folgenden Grenzen liegen:

Zn 31.7—32.02, C 29.5—29.76, H 3.14—3.20 pCt.

Das mit Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällte Baryumsalz verschiedener Bereitung lieferte bei 100^o getrocknet 45.72 pCt. Baryum resp. 45.94, resp. 45.88 pCt. oder 46.07 pCt. Die Formel $C_8H_9Ba_{1\frac{1}{2}}O_7 + H_2O$ wurde 46.6 pCt. Baryum verlangen.

Es waren gerade die hier mitgetheilten Thatsachen, welche mich (*diese Berichte* VIII, 839) veranlassten, die Bildung der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure an einen intermediär entstandenen Aldehyd (Oxybrenzweinsäurealdehyd) zu knüpfen, welcher in Folge intramolecularer Oxydation in Brenzweinsäure übergehen sollte.

Ein Stoff von der Zusammensetzung



könnte auch leicht durch den Einfluss gewisser Agentien die Elemente des Wassers addiren, Kohlensäure abspalten und Brenzweinsäure liefern. In dieser Weise wäre die pyrogenetische Bildung der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure, Glycerinsäure, Weinsäure zu deuten; die Bildung der Brenzweinsäure aus beiden letzt genannten Säuren würde aber zur Annahme zwingen, dass dieselben in verschiedener Weise Wasser abspalten können, dass der bekannte Satz Erlenmeyer's ¹⁾ nicht allgemein gültig ist, die Bildung der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure unter dem Einfluss des Barythydrats darauf hinweisen, dass der Erlenmeyer'sche Satz ¹⁾ umkehrbar ist.

122. J. Lindner: Ueber Bromnitrophenole, Bromnitrophenole und deren Amidoderivate.

(Eingegangen am 6. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit der Darstellung der Brom-*o*-nitrophenole und der Brom-*p*-nitrophenole beschäftigte sich namentlich Brunk ²⁾. Die Aether und deren Amidoderivate dieser Verbindungen wurden von Damm ³⁾ und Wassmann ⁴⁾ näher untersucht, während die analogen Verbindungen der Metareihe bisher unbekannt waren. Aus diesem Grunde unternahm ich es die Verbindungen der Metareihe darzustellen.

¹⁾ Siehe übrigens: Diese Berichte XVII, 318. Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, dass ich durch Erhitzen der Pyrotritorsäure mit Natronkalk ein Oel gewonnen habe, welches neuerdings Knorr dargestellt hat. Meine Angabe findet sich in der Dissertation von A. Haiss: Ueber Ditolidpropionsäure. Freiburg. Die Glycerinsäure liefert beim Erhitzen mit Anilin und concentrirter Schwefelsäure kleine Mengen einer dem Chinaldin nahe stehenden Base; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ein mit Wasserdampf flüchtiges durchdringend riechendes Oel, aber keine oder doch nur Spuren Brenztraubensäure. Ein dem Malonsäurealdehyd isomerer Stoff

$$\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{E} \text{O} \text{H} \\ | \\ \text{von der Zusammensetzung } \text{CH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$$

muss sich leicht in Kohlenoxyd und Essigsäure spalten; diese Stoffe treten auch bei der Destillation der Weinsäure in reichlicher Menge auf.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1867, 205.

³⁾ Diese Berichte XI, 1749, XIII, 838.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 55.