ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLII. Bandes drittes Heft.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des
Privatdocenten Wichelhaus in Berlin.

I. Ueber die Ketonsäuren; von *H. Wichelhaus*.

Den organischen Säuren, welche zu den Kohlenwasserstoffen in dem einfachen, gesetzmässigen Verhältnisse stehen, daß eine oder mehrere Methylgruppen der letzteren eine Verwandlung in Carboxyl erlitten haben, reihen sich solche an, die noch Sauerstoff außer den Carboxyl-Gruppen enthalten. Die Klasse der letzteren ist so zahlreich, daß es wünschenswerth erscheinen muß, innerhalb derselben Abtheilungen zu machen, deren Eigenthümlichkeiten streng definirbar sind.

Die Anhaltspunkte zu solcher Eintheilung ergeben sich naturgemäss aus der Beschaffenheit der anderen Seite des Moleculs, welches einerseits — oder mehrfach — die charakteristische Atom-Gruppierung $\text{CO} \cdot \text{OH}$ erhalten hat, die wir Carboxyl nennen.

So bezeichnet man schon lange als Oxysäuren diejenigen Körper, welche außer $\text{CO} \cdot \text{OH}$ noch Hydroxyl enthalten, also

an einer oder mehreren Seiten des Moleculs die den Alkoholen eigenthümliche Structur besitzen. Eine weitere Veränderung dieser anderen Seite des Moleculs führt zum Entstehen der die Aldehyde auszeichnenden Gruppe $\text{CO} \cdot \text{H}$. Ich habe schon früher bei Besprechung der Säuren von 3 Atomen Kohlenstoff hervorgehoben, daß die Glyoxalsäure der einzige bisher bekannte Körper ist, welcher eine Aldehyd-Gruppe neben Carboxyl enthält. Wenn man dies etwas weiter verfolgt, so ergibt sich eine, wie mir scheint, brauchbare Grundlage der Classification für die Säuren, welche Sauerstoff noch aufser der Carboxyl-Gruppe enthalten, somit für alle Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-haltigen Verbindungen, welche Säuren in dem erwähnten Sinne sind.

Man kennt vier verschiedene Weisen, in welchen ein Sauerstoff-Atom in einen Kohlenwasserstoff eingetreten sein kann — vorausgesetzt, daß der Zusammenhang der Kohlenstoff-Atome erhalten geblieben — und man unterscheidet die so entstandenen Körper als Alkohol (Phenol), Aldehyd, Aceton, Oxyd.

Diesen vier Typen müssen nun Gruppen von Körpern entsprechen, welche eine oder mehrere Methylgruppen des bereits durch Eintritt von ein Atom Sauerstoff in dem einen oder anderen Sinne veränderten Kohlenwasserstoffs zu Carboxyl oxydirt enthalten, demnach ein- oder mehrbasische Carbonsäuren sind, welche noch an die Körper erinnern, von denen sie sich ableiten lassen. Man wird diese Gruppen zweckmäfsig unterscheiden als Alkohol- (Oxy-) Säuren, Aldehyd-, Aceton- oder Keton- und Oxyd-Säuren. Wie man leicht sieht, bestimmt die Natur dieser Körper zugleich den Kohlenstoffgehalt der Glieder, mit welchen die Gruppen beginnen: die einfachste Oxysäure und Aldehyd-Säure muß 2 Atom Kohlenstoff enthalten, Ketonsäure und Oxydsäure

werden erst mit 3 Atom Kohlenstoff möglich. Man hat als erste Repräsentanten :

$\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	$\text{CO} \cdot \text{H}$
$\text{CO} \cdot \text{OH}$	$\text{CO} \cdot \text{OH}$
(Alkohol- oder Oxy-Säure)	(Aldehyd-Säure)
CH_3	$\text{CH}_2 \} \text{O}$
CO	$\text{CH} \} \text{O}$
$\text{CO} \cdot \text{OH}$	$\text{CO} \cdot \text{OH}$
Ketonsäure	Oxydsäure.

In die hierdurch bezeichneten Gruppen treten dann zunächst alle diejenigen Säuren, welche bei höherem Kohlenstoff- und entsprechendem Wasserstoff-Gehalt dieselben Charactere einmal im Molecul enthalten. Wenn ferner mehr als 3 Atome Sauerstoff im Molecul einer Säure sich finden, so sind folgende Fälle möglich :

1) Die bisher nur in einer Körperklasse beobachtete Stellung zweier Sauerstoff-Atome zu einander kann neben der Carboxyl-Gruppe auftreten; es sind also bei aromatischen Verbindungen noch Chinonsäuren in Betracht zu ziehen, als deren einfachstes Glied ein Körper $\text{C}_6\text{H}_3\text{O} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix} \diagdown \text{CO} \cdot \text{OH}$ anzusehen ist.

2) Die Säure enthält mehrere Carboxylgruppen. Man hat mehrbasische Säuren und bei denselben die erwähnten Unterschiede, wenn wiederum ein Sauerstoff-Atom in einer der vier Stellungen oder 2 solcher Atome als zweiwerthige Gruppe (O_2) vorhanden sind.

3) Es wiederholen sich dieselben Gruppierungen, die als characteristisch anzusehen sind : man erhält Dioxysäuren, Diketonsäuren u. s. w.

4) Mehrere der bezeichneten Charactere finden sich nebeneinander in demselben Molecul, d. h. man hat Oxyketonsäuren, Aldehyd-Oxyd-Säuren u. s. w.

Unter diese Gesichtspunkte wird sich Alles bringen lassen; die Einführung derselben dürfte wohl zum Verständniss und zur Uebersicht beitragen.

Es scheint mir daher vor Allem wichtig, die oben erwähnten Typen von Säuren zu characterisiren. Oxysäuren und Aldehyd-Säure sind bereits hinlänglich bekannt und studirt. Die Existenz der Ketonsäuren und ihre Eigenthümlichkeiten hob ich vor einiger Zeit hervor; im Folgenden ist die einfachste derselben in directe Beziehung zu dem diesen Verbindungen zu Grunde liegenden Körper, dem Aceton, gesetzt und in ihren Umwandlungen verfolgt. Aus dem Studium der letzteren hat sich ferner ergeben, daß die angedeutete Oxydsäure aller Wahrscheinlichkeit nach bereits existirt.

1) Zusammenhang der Brenztraubensäure mit dem Aceton.

Die Reduction der Brenztraubensäure zu einem substituirten Aceton hat sich bei einem Processe vollzogen, der in erster Linie nur die Bildung von Substitutionsproducten der Säure selbst zum Zwecke hatte und mit dem die Entwicklung von Bromwasserstoff verbunden ging. Sie ist also der Einwirkung des letzteren, die unter erhöhtem Druck stattfand, zuzuschreiben.

Bezüglich der substituirenden Einwirkung der Halogene auf Brenztraubensäure gilt Folgendes. Chlor wirkt in der Kälte nicht ein: die Flüssigkeit färbt sich allmählig grün, ohne daß dabei Salzsäure entweiche, und zeigt keine Krystallisation, noch sonst veränderte Eigenschaften. Brom dagegen erzeugt sowohl in der Kälte, als beim Erhitzen und bei Gegenwart von Wasser mehrere wohl characterisirte Abkömmlinge, die weiter unten besprochen werden. Einer derselben ist Bibrombrenztraubensäure.

Wenn man zu deren Darstellung die Säure in wässriger Lösung mit 2 Mol. Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erwärmt, so ist nach kurzer Zeit viel Bromwasserstoff gebildet, der beim Oeffnen unter heftigem Druck entströmt.

Der Druck vermindert sich aber beträchtlich, wenn man, nachdem die Farbe des Broms in der Röhre verschwunden ist, noch länger erwärmt. Es wird dann Bromwasserstoff verbraucht und es bildet sich neben, oder vielmehr aus den Producten der einfachen Substitution, welche alle in Wasser löslich sind, ein unlöslicher Körper, der sich zuerst ölig ausscheidet und nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Läßt man eine heisse Lösung desselben in wässerigem Alkohol langsam erkalten, so bilden sich lange, asbestartige Nadeln, die strahlenförmig von einem Punkte ausgehen und blendend weiß erscheinen.

Die getrocknete Substanz schmilzt bei 74° und hat die Zusammensetzung, welche der Formel C_3HBr_5O entspricht, wie aus Folgendem hervorgeht :

0,3135 Grm. gaben 0,0910 Kohlensäure und 0,0130 Wasser.

0,3775 Grm. gaben, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, 0,7514 Bromsilber und 0,0198 Silber.

		berechnet	gefunden
C ₃	36	7,95	7,91
H	1	0,22	0,44
Br ₅	400	88,30	88,55
O	16	3,53	—
	453	100,00	

Die erwähnten Eigenschaften der Substanz stimmen mit denen des von Mulder beschriebenen Pentabromacetons *) (Schmelzpunkt etwa 75°) vollkommen überein. Da nun das letztere durch directe Substitution aus dem Aceton erhalten wird, so ist hierdurch der Zusammenhang der Brenztraubensäure mit diesem Körper unzweifelhaft nachgewiesen. Pentabromaceton entsteht aus Bibrombrenztraubensäure nach folgender Gleichung :

*) Jahresbericht f. Chemie u. s. w. für 1864, 331.

Die Reaction ist derjenigen analog, welche Jodwasserstoff auf Körper der Essigsäure-Reihe ausübt und bei welcher die entsprechenden Kohlenwasserstoffe erhalten werden *). Die Brenztraubensäure steht also zum Aceton in derselben Beziehung, wie die Propionsäure zum Propan : sie ist als die einfachste Ketonsäure zu betrachten, wie ich diefs schon früher durch Zusammenstellung der Constitutionsformeln andeutete :

Diese Ansicht, nach welcher die Brenztraubensäure Aceton ist, in welchem eine Methylgruppe zu Carboxyl oxydirt ist, erklärt Kolbe in seiner Schrift : „Ueber die chemische Constitution der Kohlenwasserstoffe“ **) für „durchaus unzulässig“ und für einen „argen Fehlschluss.“

Im Hinblick auf den eben beschriebenen Versuch will es mir scheinen, dafs sich die Logik meines Schlusses thatsächlich sehr bewährt hat. Aber Kolbe spricht sich weiter dahin aus, dafs ihm meine Ausdrucksweise überhaupt unverständlich und dafs er völlig im Unklaren darüber sei, ob ich mir die Brenztraubensäure eben so constituirt denke, wie er selbst. Ich will daher die Verschiedenheit unserer Auffassung kurz andeuten.

Meine Formel soll nicht nur dasjenige, was über den betreffenden Körper bekannt ist, so zusammenfassen, wie ich es verstehe, sondern z. B. in dem vorliegenden Falle noch andeuten, dafs aus der Brenztraubensäure Oxalsäure entstehen mufs, wenn Methyl durch Hydroxyl ersetzt wird ; andererseits Diacetyl, wenn an Stelle des vorhandenen Hydroxyls Methyl

*) Berthelot, Bull. de la soc. chim. Janv. 1867.

**) Braunschweig bei Vieweg 1869.

tritt, und dafs ferner wieder Brenztraubensäure erhalten werden wird, wenn diese beiden Umsetzungen nach einander oder gleichzeitig geschehen. Das Letztere giebt Kolbe nicht zu; für ihn ist $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{Bmatrix} \text{OH}$ verschieden von $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}) \text{CO} \cdot \text{OH}$, und zwar liegt der Unterschied darin, dafs „die in den organischen Verbindungen fungirenden näheren und entfernteren zusammengesetzten Bestandtheile nicht gleichen Rang haben“, dafs also in der Brenztraubensäure z. B. die beiden CO-Gruppen nicht gleichwerthig angenommen werden.

Wenn ich Kolbe recht verstehe, so hängen die Rangunterschiede, die er annimmt, mit der Herkunft zusammen, und hat z. B. eine CO-Gruppe, die aus Kohlensäure stammt, einen anderen Werth, als eine Gruppe derselben Zusammensetzung, die durch Oxydation innerhalb eines Kohlenwasserstoffs entstanden ist. Nach meiner Ansicht dagegen giebt es zwischen den Atomen ein und desselben Elements, sowie zwischen Atomgruppen, die dieselbe Zusammensetzung und Constitution besitzen, keinerlei absolute Unterschiede; vielmehr wird der wechselnde Character derselben lediglich durch die Stellung bedingt, die sie in einer Verbindung und zu anderen Atomen oder Gruppen einnehmen. Ich kann daher weder eine Formel adoptiren, in der einzelne Atome fatter gedruckt sind, als die anderen, noch die Anschauungen Kolbe's theilen, die darin ihren Ausdruck finden.

Je mehr Werth nun Andere diesen feineren Unterschieden beilegen, die der berühmte Forscher machen und andeuten zu müssen glaubt, desto mehr wird man seine Formeln den meinigen vorziehen; die Verschiedenheit derselben läfst sich nicht verkennen.

2) *Producte der Einwirkung von Brom auf Brenztraubensäure.*

Wenn man Brenztraubensäure in wässriger Lösung mit 1 Mol. Brom versetzt, so bedarf es nur sehr kurzen (kaum einstündigen) Erhitzens der das Gemisch enthaltenden Röhre im Wasserbade, um das Brom verschwinden zu machen; beim Oeffnen der Spitze entweicht viel Bromwasserstoff und bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück, der sich durch Schütteln mit Aether eine syrupartige, bromhaltige Säure entziehen läßt.

Dieses Product ist, wie man annehmen kann, Monobrombrenztraubensäure; die Eigenschaften desselben gestatten aber nicht, die Zusammensetzung vollkommen scharf festzustellen. Beim Trocknen nämlich, sei es in der Wärme, sei es unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, entweichen fortwährend geringe Mengen von Bromwasserstoff, und findet, damit verbunden, eine weitergehende Zersetzung statt. Versetzt man die durch Aether extrahirte Säure in wässriger Lösung mit Silberoxyd, so tritt gleich Bildung von Bromsilber ein, indem sich zugleich die Flüssigkeit erwärmt. Selbst wenn man für äußere Abkühlung Sorge trägt, wird bei dieser Behandlung das Brom der substituirten Säure vollständig entzogen; zugleich aber tritt, sobald man sich bei allmähigem Zusatz von Silberoxyd dem Neutralisationspunkte nähert, Gasentwicklung ein, die auf einer durch weitere Zersetzung bewirkten Bildung von Kohlensäure beruht. Das schließliche in Lösung gehende Salz ist essigsaures Silber, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht.

0,2764 Grm. gaben 0,1473 Kohlensäure und 0,0473 Wasser; im Schiffchen hinterblieben 0,1815 metallisches Silber.

		berechnet	gefunden
C ₂	24	14,37	14,54
H ₂	3	1,79	1,88
Ag	108	64,66	65,66
O ₂	32	19,18	—
	167	100,00	

Aus diesen Beobachtungen läßt sich der Schluß ziehen, daß die Monobrombrenztraubensäure ein sehr unbeständiger, nicht krystallisirbarer Körper ist.

Nun hat Wislicenus *) durch Addition von Brom an trockene Brenztraubensäure unter nachherigem Austritt von Bromwasserstoff eine Säure erhalten, die ebenfalls die Zusammensetzung der Monobrombrenztraubensäure hat, aber krystallinisch ist. Ich glaube, daß diese Verschiedenheit ihren Grund in der Entstehungsweise hat und daß in dem von Wislicenus erhaltenen Körper $C_3H_3BrO_3$ das Bromsubstitutionsproduct der einfachsten Oxyd-Säure (s. Einleitung) vorliegt.

Nimmt man nämlich an, daß sich ein Mol. Brom an Brenztraubensäure eben so addirt, wie ein Mol. Wasserstoff, so erhält die entstandene Säure die Constitutionsformel :

Das aus diesem Körper unter Austritt von Bromwasserstoff entstehende Product wird aber nicht Monobrombrenztraubensäure, sondern aller Voraussicht nach :

Aethylenoxydcarbonsäure

sein. Da Hr. de Clermont es übernommen hat, die interessanten Beobachtungen von Wislicenus weiter zu verfolgen, so begnüge ich mich mit dieser kurzen Andeutung und gehe zur Beschreibung der Dibrombrenztraubensäure über.

Man erhält dieses Product leicht durch Erhitzen der Säure mit wenig Wasser und zwei Mol. Brom in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade. Wenn man darauf achtet, nicht länger zu erhitzen, als bis die Bromdämpfe im oberen Theile

*) Diese Annalen CXLVIII, 208.

der Röhre verschwunden sind und nach dem Umschütteln nicht wieder erscheinen, so erstarrt die etwas bräunlich gefärbte Masse beim Erkalten zum grossen Theil und entweicht beim Oeffnen der Röhre viel Bromwasserstoff. Durch Umkrystallisiren des festen Productes aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle — wobei die Anwendung von Wärme möglichst zu vermeiden ist — erhält man farblose rhombische Tafeln, die bei längerem Stehen der Lösung zu beträchtlicher Grösse ($\frac{1}{4}$ Quadratzoll) anwachsen und erst an trockener Luft matt werden. Ueber Schwefelsäure unter der Luftpumpe verlieren dieselben an Gewicht, indem zunächst Krystallwasser entzogen wird und dann die Säure selbst zu sublimiren anfängt. Die so getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

- 1) 0,4080 Grm. gaben 0,2187 Kohlensäure und 0,0436 Wasser.
- 2) 0,4220 Grm., mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber in zugeschmolzener Röhre oxydirt, gaben 0,6286 Bromsilber und 0,0072 Silber.

Daraus leitet sich die Formel $C_3H_2Br_2O_3$ ab :

		berechnet	gefunden
C_3	36	14,63	14,60
H_2	2	0,82	1,17
Br_2	160	65,04	64,64
O_3	48	19,51	—
	246	100,00	

In diesem Zustande krystallisirt die Bibrombrenztraubensäure aus trockenem Aether in feinen langen Nadeln und schmilzt bei 89 bis 91°, indem sie theilweise sublimirt. Auch die krystallwasserhaltige Säure ist in Aether leicht löslich, so dafs sie der wässerigen Lösung durch letzteren entzogen werden kann. Die aus Wasser krystallisirte Substanz enthält 2 Mol. Krystallwasser; die rhombischen Tafeln sind also nach der Formel $C_3H_2Br_2O_3, 2H_2O$ zusammengesetzt. Hr. Dr. P.

Groth hat die Güte gehabt, die Krystallform derselben genauer zu bestimmen und giebt darüber Folgendes an :

„Krystallsystem : rhombisch.

Axenverhältniſs der Brachydiagonale : Makrodiagonale :

Vertical-Axe $a : b : c = 0,4466 : 1 : 0,6196$.

Kurze rhombische Prismen $p = \infty P$, mit Abstumpfung der scharfen Seitenkanten, $b = \infty \check{P} \infty$, am Ende begrenzt durch das Brachydoma $q = \check{P} \infty$, welches aber fast an allen Krystallen nur mit *einem* parallelen Flächenpaar ausgebildet auftritt, so daſs dieselben als monokline Prismen mit schiefer Basis erscheinen (siehe Figur). Die optische Untersuchung bewies jedoch unzweifelhaft, daſs sie rhombisch sind. Die Flächen werden an der Luft etwas matt, daher die Messungen nicht genau sind.

Es wurde gefunden :	berechnet :
$p : p \text{ an } a = 132^{\circ}0'$	$131^{\circ}52'$
$p : b = *114^{\circ}4'$	
$q : q \text{ an } c =$	$116^{\circ}26'$
$q : b = *121^{\circ}47'$	

Spaltbar vollkommen nach $b = \infty \check{P} \infty$, die *optische Axenebene* ist $\infty \check{P} \infty$, die Halbirende des spitzen Winkels der optischen Axen ist die Verticalaxe c , die nicht starke Doppelbrechung *positiv*. Scheinbare Winkel der optischen Axen $= 23^{\circ}49'$ Roth, $24^{\circ}37'$ Blau.“

Bei der erwähnten Verwitterung der Bibrombrenztraubensäure an der Luft geht zunächst nur ein Mol. Wasser fort ; um dieselbe wasserfrei zu erhalten, ist es nöthig, sie unter der Luftpumpe über Schwefelsäure stehen zu lassen, bis der Gewichtsverlust mehr als 2 Mol. H_2O entspricht. Mit den letzten Spuren Krystallwasser sublimirt unvermeidlich etwas Säure, so daſs das Gewicht nicht vollkommen constant wird.

Die Salze der Säure zersetzen sich leicht unter Ausgabe von Brommetallen.

3) Umwandlungen der Bibrombrenztraubensäure.

Es ist bekannt, daß Brenztraubensäure sich leicht in Essigsäure und Ameisensäure resp. Kohlensäure zersetzt. Diese Spaltung in zwei Säuren ist für die Ketonsäuren charakteristisch; denn dieselben bestehen aus zwei Gruppen, von denen die eine durch Hydroxyl, die andere durch Wasserstoff zu einer Säure ergänzt wird. Es bedarf also für die erwähnte Zerlegung nur der Elemente des Wassers :

Diese Spaltung tritt bei der substituirtten Brenztraubensäure mit noch größerer Leichtigkeit ein und erschwert die Darstellung einfacher Umwandlungsproducte in hohem Grade; man erhält die letzteren trotz aller Vorsicht in nur geringen Mengen und mit den Producten weiterer Zersetzung verunreinigt. So lieferte die Monobrombrenztraubensäure, wie oben gezeigt wurde, unter dem Einflusse von Silberoxyd schon in der Kälte Essigsäure, und so erhält man bei gleicher Behandlung der Bibrombrenztraubensäure stets als Hauptproduct Oxalsäure, offenbar nur ein Spaltungsproduct des zuerst durch Ersetzung des Broms entstandenen. Daneben bleibt übrigens, wenn man die Erwärmung, die in diesem Falle nicht zu vermeiden ist, wenn alles Brom an Silber gebunden werden soll, möglichst spart, eine Säure von 3 Atomen Kohlenstoff erhalten, die alle Eigenschaften der Mesoxalsäure zeigt. Das Calciumsalz derselben war in Wasser verhältnißmäßig leicht löslich und liefs sich daher von demjenigen der Oxalsäure vollständig trennen.

Zwei Calciumbestimmungen ergaben folgende Zahlen.

- 1) 0,2638 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterließen 0,0788 CaO, entsprechend 0,0563 Ca.
- 2) 0,2925 Grm. gaben 0,2102 CaSO₄, entsprechend 0,0618 Ca.

Daraus berechnen sich :

1	2
21,34 pC.	21,13 pC. Ca.

Die Formel C₃O₅Ca, 2H₂O verlangt 20,9 pC. Ca.

Bei höherer Temperatur verliert das Salz noch viel an Gewicht; im Ganzen nahmen 0,3016 Grm. bei 160° um 0,0869 Grm. ab. Diefs entspricht 28,81 pC. und deutet auf die Formel C₃O₅Ca, 3½ H₂O für das lufttrockene Salz, welche 28,7 pC. Wasser verlangt. Das Silbersalz der Säure wird leicht reducirt und verpufft beim Erhitzen im trockenen Zustande.

Ich habe mich vielfach bemüht, diese Daten durch die Resultate einer Verbrennung zu vervollständigen; aber vergebens. Baeyer *) hat schon hervorgehoben, dafs es nicht gelingt, aus dem mesoxalsäuren Baryum die Säure unverändert abzuscheiden. Diefs ist auch bei dem Calciumsalz der Fall. Aufserdem waren die selbst aus gröfseren Mengen Bibrombrenztraubensäure erhaltenen Spuren löslichen Calciumsalzes meist nur zu qualitativen Proben ausreichend. In beträchtlicher Menge fand sich dagegen stets Oxalsäure vor, die bekanntlich leicht durch Spaltung der Mesoxalsäure entsteht, deren Auftreten also die Annahme bestätigt, dafs die letztere Säure das eigentliche Product der Umwandlung von Bibrombrenztraubensäure durch Silberoxyd ist.

Stellt man diefs mit den anderen experimentellen Ergebnissen zusammen, welche die wechselseitigen Beziehungen der einfachsten Ketonsäuren betreffen, nämlich der Reduction der Carbacetoxylsäure zu Brenztraubensäure und der letzteren

*) Diese Annalen CXXXI, 299.

zu Aceton, so erscheint es hinlänglich begründet, daß Aceton, Brenztraubensäure, Carbacetoxyssäure und Mesoxalssäure in demselben Verhältniß zu einander stehen, wie Propan, Propionsäure, Fleischmilchsäure und Malonsäure.

Die Bibrombrenztraubensäure wird, wie schon erwähnt, durch Basen leicht angegriffen: so auch durch Ammoniak. Bei gelindem Erwärmen mit alkoholischer Ammoniaklösung verkohlt die Substanz; man beschränkt sich daher auf die Anwendung einer wässerigen Lösung und eliminirt mit deren Hülfe das Brom der Säure durch 4-5 stündiges Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren bei 100° vollständig. Das neben bromwasserstoffsäurem Ammoniak entstandene Product ist eine sehr schwache stickstoffhaltige Säure. Beim Eindampfen der Flüssigkeit nimmt dieselbe saure Reaction an und hinterläßt eine krystallinische Masse, die sich durch Waschen mit wenig kaltem Wasser von der Hauptmenge des Ammoniaksalzes befreien läßt. Man löst dann in mehr Wasser unter Zusatz von Ammoniak, schüttelt mit Thierkohle und fällt mit absolutem Alkohol zunächst eine gallertartige Substanz, die sich durch Wiederholung dieser Operation mittelst Aether-Alkohol, bis keine Bromreaction mehr eintritt, in ziemlich reinem Zustande — wenigstens krystallinisch — erhalten läßt. Es sind kleine Nadeln, die noch Ammoniak enthalten, aber sauer reagiren. Wenn man dieselben in mehr Ammoniak löst und mit salpetersäurem Silber versetzt, so fällt ein Doppelsalz als weißer käsiger Niederschlag, der in viel Salpetersäure löslich ist.

0,1789 Grm. dieses Salzes gaben 0,1355 Chlorsilber.

Dies entspricht 56,9 pC. Ag; die Formel $C_3H(NH)O_3Ag, NO_3Ag$ — Doppelsalz von Imidobrenztraubensäure und Salpetersäure — verlangt 57,14 pC. Ag.

Danach ist das Product der Einwirkung von Ammoniak

auf Bibrombrenztraubensäure eine Imidosäure : $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$ von

wenig ausgeprägtem Character, die mit Vorliebe Doppelsäuren und nur schwierig für sich allein Salze bildet. Ich denke diesen Gegenstand noch weiter zu verfolgen und will einstweilen nur erwähnen, dafs bei Anwendung von Anilin an Stelle von Ammoniak die Reaction anders verläuft: bereits nach gelindem Erwärmen tritt lebhafte und anhaltende Entwicklung von Kohlensäure ein; das Molecul der Brenztraubensäure bleibt also nicht als solches erhalten.

4) Destillation brenztraubensaurer Salze.

Die Essigsäure und ihre Homologen condensiren sich bei trockener Destillation ihrer Salze in streng gesetzmässiger Weise: unter Austritt von 1 Mol. kohlensauren Salzes treten die Reste zweier Molecule zu einem Aceton zusammen. Wenn die Ketonsäuren sich eben so verhielten, so müßten bei diesem Processe Verbindungen der Gruppe (CO—CO)“ entstehen. Brenztraubensäure und Essigsäure müßten Diacetyl liefern, ebenso wie aus Propionsäure und Essigsäure Methyläthylaceton entsteht:

Das ist aber nicht der Fall. Wenn man ein Gemenge von essigsaurem und brenztraubensaurem Calcium der Destillation unterwirft, so ist das Product ein Aceton und zwar Dimethylaceton. Dasselbe tritt ein, wenn brenztraubensaures Salz für sich allein destillirt wird. Man könnte daher versucht sein, anzunehmen, dafs die Ketonsäure sich beim Erhitzen zunächst in Essigsäure und Kohlensäure zerlegt und dafs dann nur Condensationsproducte der ersteren gebildet

werden. Dagegen spricht aber das Auftreten einer Säure in dem Destillat, welche nur von der Brenztraubensäure abgeleitet werden kann. Man findet neben Aceton Brenzweinsäure (Schmelzpunkt 112°), deren Bildung sich aus folgender Gleichung erklärt :

Die Ketonsäure ist also wohl der Condensation unter Austritt von Kohlensäure fähig; ja man kann sogar hiernach annehmen, dafs die bei der Destillation der Weinsäure bekanntlich in sehr geringer Menge auftretende Brenzweinsäure ihre Entstehung nur der vorher gebildeten Brenztraubensäure verdankt. Wenn die Weinsäure zunächst Kohlensäure abgibt, so mufs Glycerinsäure entstehen. Diese liefert unter Austritt von 1 Mol. Wasser Brenztraubensäure, und ein Theil der letzteren, — welche stets die Hauptmenge des Productes ausmacht — condensirt sich zu Brenzweinsäure. Man hat folgende Aufeinanderfolge :

Die Klasse der Ketonsäuren umfaßt aufser Brenztraubensäure, Carbacetoxylsäure und Mesoxalsäure, sowie den von Frankland und Duppa bereits als Acetonkohlen säuren bezeichneten *) Körpern aller Wahrscheinlichkeit nach noch viele derjenigen Säuren, die man als Oyxensäuren ansieht, ohne ihre Constitution genauer zu kennen.

*) Diese Annalen CXXXVIII, 210.

Nach dem, was in der Einleitung angedeutet wurde, sind die Mißverständnisse in dieser Beziehung wohl zu heben; denn die Oxysäuren lassen sich durch sehr deutliche Reactionen characterisiren, die Aldehydsäure hat ebenfalls sehr bezeichnende Eigenschaften, und es wird auch gelingen, Unterschiede der Ketonsäuren und Oxydsäuren festzustellen, wenn die letzteren einmal zugänglich geworden sind.

In diesem Sinne will ich hier noch einer Säure erwähnen, die immer wieder als Oxysäure bezeichnet wird, obwohl Versuche bekannt sind, die diese Auffassung unmöglich machen. Ich meine die Brenzschleimsäure. Schmelz und Beilstein *) haben schon durch das negative Resultat der Einwirkung von Chloracetyl dargethan, daß diese Säure kein Hydroxyl aufser dem in der Carboxylgruppe befindlichen enthält. Nichtsdestoweniger hat in neuerer Zeit H. Schiff wieder die Ansicht ausgesprochen **), daß man in der Brenzschleimsäure die Oxysäure eines Kohlenwasserstoffs C_4H_4 vor sich habe, und erklärt sich ganz vor Kurzem Limpricht in demselben Sinne ***). Ich habe nicht nur die Versuche von Schmelz und Beilstein, sowie die früheren von Liès - Bodart, bezüglich der Chloridbildung wiederholt, sondern mich weiter mit Brenzschleimsäure beschäftigt. Es erscheint nicht geeignet, darüber Näheres mitzutheilen, bevor positive Resultate erlangt sind; doch will ich hier dasjenige zusammenstellen, wodurch die Auffassung des erwähnten Körpers als Oxysäure unzulässig wird.

Durch Behandlung desselben mit Phosphorsuperchlorid erhält man ein normales Säurechlorid, welches mit Wasser Brenzschleimsäure regenerirt (Liès - Bodart). Dieses

*) Diese Annalen Suppl. III, 283.

**) Daselbst VI, 24.

***) Ber. d. d. chem. Ges. Jahrg. II, 211.

Chlorid, mit 1 Mol. Phosphorsuperechlorid in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, wird unter Ausgabe von Chlorwasserstoff in das Chlorid einer chlorhaltigen Säure verwandelt, welches bei Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser ebenfalls Brenzschleimsäure regenerirt. Die letztere enthält also kein Hydroxyl aufser der Carboxylgruppe.

Durch anhaltendes Kochen mit Chloracetyl gelingt es nicht, eine Acetylobrenzschleimsäure aus der vermeintlichen Oxyssäure zu erhalten; dieselbe enthält also kein durch Säureradicale vertretbares Wasserstoffatom.

Jodwasserstoff bewirkt keine einfache Reduction, sondern vollständige Verkohlung. Dazu kommt — um auch die Auffassung des in Rede stehenden Körpers als Aldehydsäure auszuschliessen —, dafs derselbe durch anhaltendes Kochen mit Basen, z. B. Baryt, weder in eine zweibasische Säure verwandelt, noch überhaupt verändert wird. Die Brenzschleimsäure kann also, insofern sie ein Atom Sauerstoff noch aufser der Carboxylgruppe enthält, nur eine Keton- oder Oxyssäure sein. Eben so unhaltbar, als der Vergleich derselben mit der Salicylsäure, ist der des damit verwandten Pyrrols mit dem Anilin *).

Das Pyrrol zeigt nicht nur mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff keinerlei Reaction, sondern bleibt bei längerer Behandlung mit Jodäthyl, sowie mit Jodäthyl und Kali unverändert: dasselbe ist also weder eine Amin- noch eine Imidbase.

*) Limpricht a. S. 273 a. O.