

Die Fehling'sche Lösung, sowie alkalische Indigolösung wurden rasch reducirt, aber das basische Wismuth-Salz reagirte nicht; es scheint daher kein Traubenzucker darin zu sein.

Bei einer zweiten Probe am nächsten Morgen gaben vorher stark besonnte Blätter mit frischem Jodstärkekleister gar keine und mit Guajak erst nach 10 Minuten die Reaction; hingegen war Wasserstoffsuperoxyd auf Zusatz von Eisenoxydulsulfat zur Jodstärke, durch die PbO_2 Reaction Struves, durch Permanganat, sowie durch Ferricyankalium und Eisenchlorid nachweisbar. — Ich sah mich veranlasst, bei dieser Gelegenheit die Arbeiten Schönbeins in Erdmanns Journal Bd. 105 (1868) nachzulesen und fand darin Seite 208 eine Abhandlung mit dem Titel:

„Ueber die Umwandlung der Nitrate in Nitrite durch Conferven und andere organische Gebilde“.

Unter diesen organischen Gebilden versteht Schönbein: Blutkörperchen, den Harnpilz, Hefe, Schwämme, Pilze, überhaupt alle im Trinkwasser vorkommenden mikroskopischen Organismen.

Das Wort: „Bacterien“ kommt zwar in dieser Abhandlung nicht vor, aber es ist klar, dass Schönbein dieselben meint.

Die Wirkung derselben wird genau durchgeführt und glaube ich daher, dass bei dem bekannten Prioritätsstreite dieser Autor nicht übersehen werden darf.

229. C. Böttinger: Die Condensationen der Brenztraubensäure.

Aufklärungsversuch II.

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institute Bonn; eingegangen am 2. Juni.)

a) Bildung der Brenzweinsäure und Uvinsäure.

Die experimentellen Thatsachen über die Bildung dieser Säuren aus Brenztraubensäure sind niedergelegt im 172. Bande der Annalen, sowie in diesen Berichten VI, 893, VIII, 1583, IX, 670. Ich habe den Zersetzungsprocess vielfältig wiederholt und kann die dort mitgetheilten Angaben bestätigen. Es findet sich nur ein unwesentlicher Punkt, der, obwohl sicher stehend, in der neueren Bearbeitung verschwindet.

Bei der Untersuchung der flüchtigen Säuren, welche bei diesem Zersetzungsprosesse gebildet werden, gelang es mir durch fractionirtes

Umkristallisiren ihrer Bariumsalze, eine schwer lösliche Substanz abzuscheiden. Wasser und Bariumbestimmungen des Salzes führten in 2 Fällen zu folgenden Zahlen.

- 1) 14.00 pCt. H₂ O und 51.36 pCt. Ba;
- 2) 14.12 pCt. Wasser und 51.16 pCt. Ba.

Dieses Salz kann ich neuerdings nicht mehr gewinnen. Seine Menge war eine unbeträchtliche, durch Zersetzung von etwa 300 Gr. Brenztraubensäure hatte ich etwa 0.74 Gr. gewonnen. Dass die Säure dieses Salzes doch gebildet werden muss, kann ich in folgender Weise belegen. Durch Zersetzung des bas. hydruvinsauren Bariums (Diss.) mit Wasser in geschlossenen Röhren, Trennung der Säuren, gelangte ich zu einer flüchtigen Säure, deren Bariumsalz schwer löslich war und dessen Analyse zu folgenden Zahlen führte:

0.1147 Gr. Substanz verlieren bei 130° getrocknet
0.0158 Gr. H₂ O entspr. 13.89 pCt.,

0.0968 Gr. Substanz lieferten

0.0798 Gr. Ba SO₄ entspr. 0.0465 Gr. Ba oder 48.09 pCt.

Auf Grund dieses Fundes wurde dies Salz für glycolsaurer Barium gehalten. Vergleicht man indessen die Zahlen, so findet man sofort, dass sie nicht zu einander stimmen. Nachschlagen in meinem Analysenbuch zeigte mir auch die Differenz. Danach ergab die Analyse:

0.0968 Gr. Substanz lieferten

0.0838 Gr. Ba SO₄ entspr. 0.0465 Ba oder 50.92 pCt.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Uebereinstimmung dieses Salzes mit den oben beschriebenen. Wie gesagt ist es mir neuerdings unmöglich, diesen Körper wieder zu gewinnen und möchte ich daher nur darauf aufmerksam machen, dass die gefundenen Zahlen gut zu der Formel



passen, welche

14.4 pCt. H₂ O und 51.31 pCt. Ba
verlangt.

Indem ich die flüchtigen Produkte verschiedener Darstellungen sammelte und zur weiteren Untersuchung und Trennung der Bariumsalze schritt, konnte ich auch jetzt ein schwer lösliches Bariumsalz

abscheiden. Dasselbe erwies sich indessen zufolge Elementaranalyse als uvinsaures Barium und konnte bei Zusatz von Salzsäure mit Leichtigkeit reine, bei 133° schmelzende Uvinsäure daraus abgeschieden werden. Gefunden C = 40.19 pCt., H = 3.71 pCt., berechnet C = 40.48 pCt., H = 3.73 pCt. So viel ist sicher, die dem unbestimmten Bariumsalze zu Grunde liegende Säure spielt schon in Folge ihrer äusserst unbeträchtlichen Menge keine Rolle bei der Zersetzung.

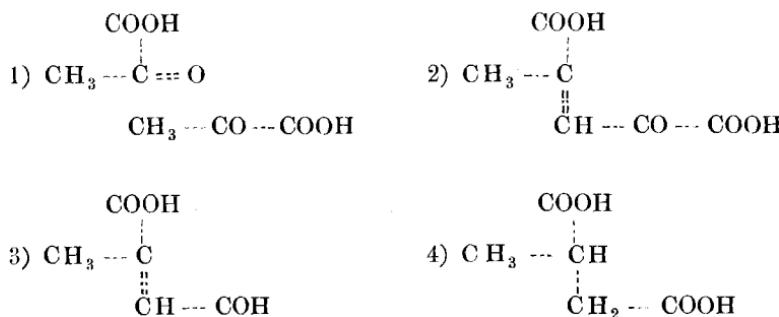
Ausser mit Barythhydrat suchte ich die Brenztraubensäure mit Hülfe anderer Reagentien zu zersetzen. So mit überschüssigem kohlen-säuren Natron. Die gebildeten Produkte besitzen indessen solche Eigenschaften, dass ich von ihrer Untersuchung abstehen musste.

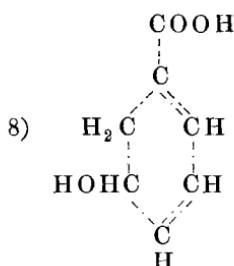
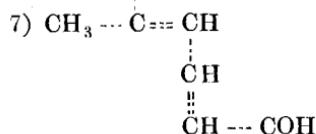
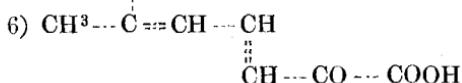
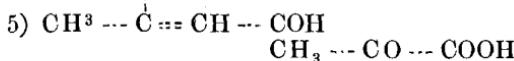
Beim Kochen der Brenztraubensäure mit Ammoniak entweicht carbaminsaures Ammonium, welches sich in der Kührlöhre als mächtiger, krystallinischer Beschlag abscheidet. Bei Untersuchung der gebildeten anderweitigen Produkte konnten mit Sicherheit nur kleine Mengen Brenzweinsäure charakterisiert werden. Im Wesentlichen scheint der Prozess keinen glatten Verlauf zu nehmen.

Leitet man Ammoniakgas zu reiner Brenztraubensäure, so erhitzt sie sich zum Sieden. Es entsteht eine bald sauer werdende, dicke röthliche Flüssigkeit, welche sich in Alkohol löst und aus dieser Lösung von Aether wieder flüssig abgeschieden wird. Dieses Reactionsprodukt, ebenso das bei Einwirkung von Glycocoll auf Brenztraubensäure entstehende, wobei unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure lebhafte Temperaturerhöhung eintritt, habe ich einstweilen noch nicht untersucht.

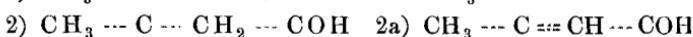
Ein Versuch, den möglichen Zusammenhang (obwohl an sich unwahrscheinlich) zwischen Uvinsäure und Uvitinsäure nachzuweisen, entschied nicht im Sinne eines solchen.

Schon in meiner Abhandlung über die Zersetzung der Brenztraubensäure (Ann. 172) theilte ich eine theoretische Betrachtung betreffs der Bildung der Brenzweinsäure und Uvinsäure mit. Dieselbe findet in folgenden Formeln ihren Ausdruck:

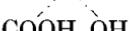




Bei Verfolgung dieser Formeln ersieht man, dass den Grundzug der entwickelten Theorie die Zersetzung eines Moleküls Brenztraubensäure in Aldehyd und Kohlensäure bildet, von welchen Produkten der erstere, durch Vereinigung bei gleichzeitiger Condensation mit Brenztraubensäure zur Bildung der höheren Säuren Veranlassung giebt. Es lag daher die Anstellung von Versuchen, welche die Synthese dieser Säuren bezwecken, nahe. Da dieselben indessen in einer Weise angestellt werden müssen, bei welcher die Brenztraubensäure selbst noch keine Veränderung erleidet, so musste zunächst gesucht werden, Additionsprodukte der betreffenden Körper zu erlangen. In diesem Falle lagen die Verhältnisse in einer durch folgende Formeln ausgedrückten Weise:



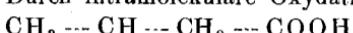
Durch Oxydation mit Silberoxyd:



Oxybrenzweinsäure.

Eine Säure $\text{O}_5\text{H}_6\text{O}_4$

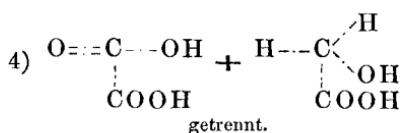
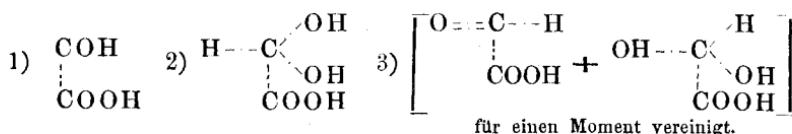
4) Durch intramolekulare Oxydation:



Brenzweinsäure.

Durch Reduction der in 3) angedeuteten Oxybrenzweinsäure musste ebenfalls die mit 4) identische Brenzweinsäure gewonnen werden.

Der Vorgang einer intramolekularen Oxydation ist an sich nicht unwahrscheinlich und findet ein Analogon bei der Bildung der Glycolsäure und Oxalsäure aus Glyoxalsäure. Dieser Prozess kann durch folgende Formeln veranschaulicht werden:



So sehr ich mich nun auch bestrebe, auf die eine oder andere Weise Verbindungen von Brenztraubensäure mit Aldehyd zu erzielen, so hatte ich in meinen Bemühungen keinen Erfolg. Ich versuchte demnach die mögliche Beeinflussung zugegebenen Aldehyds auf die Zersetzung der Brenztraubensäure zu erforschen. Dies konnte durch genaue quantitative Bestimmungen der erzielten Produkte einigermaassen controlirt werden. Die nachfolgenden angegebenen Zahlen drücken nicht den wahren Werth aus, sondern beanspruchen nur den Rang von Vergleichszahlen:

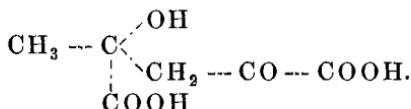
10 Gr. Brenztraubensäure lieferten:

0.15 Gr. Uvinsäure und 1.2 Gr. Brenzweinsäure,

10 Gr. Brenztraubensäure bei Zugabe von Aldehyd lieferten:

0.34 Gr. Uvinsäure und 1.67 Gr. Brenzweinsäure.

Wenn auch die letzteren Zahlen im Allgemeinen die ersten übersteigen, so zwingen sie noch nicht zur Annahme der Theorie. Trägt man während der Operation von Zeit zu Zeit neuen Aldehyd zu, so erfolgt zwar reichlichere Bildung genannter Körper, dieselben werden indessen stark verunreinigt. Wie dem nun auch immer sein mag, ich halte dafür, dass die mitgetheilte Theorie nicht allein die einfachste ist, sondern dass sie auch den Thatsachen am besten Rechnung trägt. So erklärt sie namentlich die Bildung der nicht flüchtigen, syrupösen Brenztraubensäure, deren Salze nicht in krystallisirtem Zustande gewonnen werden können. Dieselbe ist zufolge zahlreicher Analysen, auf welche ich indessen eben wegen der Eigenschaften der Substanzen kein Gewicht lege, wahrscheinlich Dibrenztraubensäure und möchte sie ferner identisch mit der von mir beschriebenen Hydrovinsäure (Diss.) sein. Ihr kommt die Constitution zu:



Hier möchte ich noch einschalten, dass mir alle Versuche, Jod in das Molekül der Brenzweinsäure einzuführen, um durch nachheriges Abscheiden von HJ zu einer Säure von der Formel $C_5H_6O_4$ zu gelangen, fehlgeschlagen sind.

b) Bildung der Uvitinsäure.

Bei der Zersetzung der Brenztraubensäure mit überschüssigem Baryhydrat gewannen Strecker und Finkh (Ann. 122) Oxalsäure, Uvitinsäure und eine syrupöse Säure, welche sie Uvitonsäure nennen. Die Salze der letztgenannten Säure krystallisiren nicht, die Analysen derselben führen zu keinen übereinstimmenden Zahlen. Aus theoretischen Gründen legen sie der Säure die Formel $C_9H_{12}O_7$ bei.

Meine Dissertation bezweckte namentlich die Darlegung des Pro-
cesses, welchen ich durch die Gleichung:

$6(C_3H_4O_3) = C_9H_8O_4 + 2(C_2H_2O_4) + 2\frac{1}{2}(C_2H_4O_2) + H_2O$
auszudrücken suche. In derselben wird der Uvitonsäure keine Rech-
nung getragen, sie vielmehr ganz vernachlässigt.

In einem Aufsatze, diese Ber. VI, 787, verbreite ich mich des Nähe-
ren über die Uvitinsäure, halte indessen die von mir gewonnene für
eine unreine Substanz, da mir Salze derselben bei der Analyse voll-
kommen von den Finkh'schen Angaben abweichende Zahlen gaben.
In jenem Aufsatze betone ich namentlich das Auffinden von Essigsäure
bei Verwendung reiner Brenztraubensäure, glaube dieselbe aber als
für die Zersetzung nicht wesentlich halten zu dürfen. Bei Gelegenheit
der Entdeckung der Uvinsäure als Zersetzungprodukt der Brenztrauben-
säure, diese Ber. VI, 893, welche ich in Folge nur einer Analyse für die
gleiche Zahlen erfordernde Säure $C_9H_{10}O_4$ hielt, betrachtete ich die
Bildung der Uvitinsäure als Produkt der Zersetzung eines Ringes von
4 Molekülen. Diese Ansicht legte ich auch meiner Arbeit (Ann. 172)
zu Grunde und fasste daselbst die Uvitonsäure als leicht zersetzliches
intermediäres Produkt auf. Die nachgewiesene Essigsäure findet in
der Zersetzung keinen Ausdruck. Ferner zeigte ich die Bildung von
Brenzweinsäure, Uvinsäure und Uvitinsäure beim Kochen von brenz-
traubensaurem Barium mit Wasser (diese Ber. VIII, 957 und 1583) und
beschrieb eingehender die Natur der Uvitonsäure (diese Ber. VIII, 1585).
Dieselbe wurde von mir für ein eigenthümlich anhydridisches Gebilde
gehalten, mit einem Uvitinsäurerest als Componenten.

Weitere Versuche haben nun ergeben, dass die Uvitonsäure bei
fortgesetzter Behandlung mit Baryhydrat vollkommen, d. h. bis auf

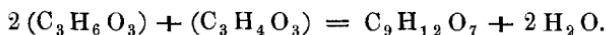
einem ganz unwesentlichen Rest (von 30 Gr. etwa 0.5 Gr.) in Uvitinsäure übergeführt werden kann. Ausserdem konnte ich die Bestätigung einer früher gemachten Beobachtung finden, nämlich, dass die Uvitonsäure bei blossem Stehen an der Luft in Uvitinsäure übergeht. Aus diesen Thatsachen erhellt mit Sicherheit, dass die Uvitonsäure zur Erkennung des Proesses keine Leuchte bringen kann.

Als einzige und wahre Zersetzungprodukte der Brenztraubensäure ergeben sich demnach: Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Uvitinsäure.

Ich habe eine grosse Zahl Separatversuche angestellt, welche sicher das Nichtauftreten von auch nur Spuren Kohlenoxyd, Wasserstoff, anderer Gase, Ameisensäure, Glycolsäure, Mesoxalsäure, Propionsäure, Milchsäure, Brenzweinsäure etc., darthun.

Die flüchtige Säure habe ich an Natron gebunden und das Natriumsalz aus Alkohol, in welchem es vollkommen löslich war, umkristallisiert, hiernach in das Silbersalz verwandelt. Dieses wurde in ziemlich viel Wasser gelöst und der zuerst ausfallende Theil für sich analysirt. Erhalten wurden 64.45 pCt. Ag, essigsaurer Silber verlangt 64.66 pCt. Ag. Die Menge der in Folge des Proesses gebildeten Essigsäure ist eine nicht unbeträchtliche und ist das Ergebniss dieser mühseligen Arbeit, beziehentlich der Zersetzungprodukte, gleichbedeutend mit dem in meiner Dissertation ausgedrückten.

Was die Uvitonsäure anlangt, so kann man sich der Ansicht hingeben, dieselbe sei eine eigenthümliche Modification der Uvitinsäure, oder aber, und ich betrachte dieses hier als die wahrscheinlichere Annahme, sie als eine im Zustand der Zersetzung begriffene, intermediaire Substanz aufzufassen. Ich nehme an, sie verkette 10 Atome Kohlenstoff zu einem Molekül. Die Entstehung der Oxalsäure, Uvitinsäure und Uvitonsäure betrachten Strecker und Finkh als einen, dem Proesse der Ueberführung der Glyoxalsäure in Glycolsäure und Oxalsäure analogen Fall. Indem sie für die Uvitinsäure die Zusammensetzung $C_9H_8O_4$, welche in $C_9H_{12}O_6$ aufgelöst werden kann, finden, ertheilen sie der Uvitonsäure die Formel $C_9H_{12}O_7$. Demzufolge erscheint die Uvitonsäure als wahres Oxydationsprodukt der Uvitinsäure. Die Bildung der Uvitonsäure erklären sie als Vereinigung von 2 Molekülen Milchsäure und einem Molekül Brenztraubensäure bei Austritt von 2 Molekülen Wasser.



Sie nehmen also an, dass aus 3 Molekülen Brenztraubensäure, $C_9H_{12}O_9$, durch Austritt einer verschiedenen Anzahl Sauerstoffatome zwei Säuren gebildet werden, welche unter einander in einem gewissen nahen Verhältniss stehen. Sie finden die Verwandtschaft beider Körper insonderheit dadurch bestätigt, dass sie durch Oxydation der

sauerstoffreicherem Uvitonsäure, also bei Sauerstoffzufuhr, zur sauerstoffärmeren Uvitinsäure gelangen. Diesem Widerspruch helfen sie auf folgende Weise ab. Den bei der Bildung der beiden Säuren frei werdenden Sauerstoff verwenden sie zur Oxydation weiterer Moleküle Brenztraubensäure in Oxalsäure und da hierbei Wasserstoff auftritt, schieben sie diesen in weitere Moleküle Brenztraubensäure, welche dadurch in Milchsäure übergeht und veranlassen diese Säure zur Condensation mit Brenztraubensäure, um eben jene Uvitonsäure zu bilden.

Da indessen Brenztraubensäure bei Behandlung mit Natriumamalgam in Milchsäure übergeht, so sollte sich die extramolekular gebildete Uvitonsäure durch dieses Reagens ebenfalls in Milchsäure überführen lassen. Ich habe mich überzeugt, dass dies nicht der Fall ist.

Finkh und Strecker arbeiten mit einem zu $\frac{2}{3}$ aus Essigsäure bestehenden Material, können daher die Entstehung dieser Säure nicht beobachten. Zieht man diese Säure in den Kreis der Betrachtung und vernachlässigt unter Beibehaltung der Strecker'schen Anschauung zunächst die Theorie, so gelangt man zu folgender Vorstellung:

3 Moleküle Brenztraubensäure bilden eine Gruppe $C_9 H_{12} O_9$. Zur Herstellung von $C_9 H_{12} O_6$ (Uvitinsäure) treten 3 Sauerstoffatome aus. Dieselben oxydiren ein Molekül Brenztraubensäure, nach vorheriger Spaltung in Aldehyd und Kohlensäure, zu Essigsäure und Kohlensäure, weitere Moleküle Brenztraubensäure zu Wasser, Oxalsäure und Kohlensäure.

Diese an sich glatte Vorstellung wird durch zwei Umstände hinfällig. Einmal sind zur Bildung der Uvinsäure drei Moleküle Brenztraubensäure erforderlich, andererseits ist nicht abzusehen, inwiefern dem frei werdenden Sauerstoff bei der Zersetzung eine derartige Rolle zufallen und sich nur ein Theil der Moleküle bleibend an der Condensation betheiligen solle.

Einladender und einfacher ist in jedem Falle die von mir a. a. O. gegebene Condensationsformel, welche sich über einen Ring von 4 Brenztraubensäuremolekülen erstreckt. Durch das ganze oder theilweise Fallen der Uvitonsäure und Hervortreten der Essigsäure sind wir zur Annahme gezwungen, dass sich die abspaltenden Gruppen $COOH$ und $CO--COOH$ nicht wie man erwarten sollte, in Kohlensäure, Glycolsäure und Oxalsäure, sondern in Folge der herrschenden Bedingungen in Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure umsetzen, eine Annahme, welcher mir keinerlei Schwierigkeiten im Wege zu stehen scheinen.