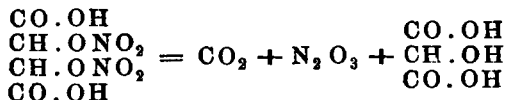


## 446. E. Demole: Notiz über die Tartronsäure.

(Eingegangen am 15. September; verl. in d. Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Die Reaction Dessaigne's<sup>1)</sup>, nach welcher sich eine kalte wässrige Lösung von Dinitroweinsäure in Tartronsäure umwandelt, bietet einige Unklarheiten. Wenn man eine Lösung von Dinitroweinsäure, die bei einer Temperatur von 5—10° keine Gasentwicklung mehr giebt, bei 40—50° abdampft, so tritt ein lebhaftes Aufbrausen ein und man erhält nur Oxalsäure; wird aber die nämliche Lösung bei 30° abgedampft, so findet beinahe keine Gasentwicklung statt und man erhält grosse, prismatische Krystalle von Tartronsäure, die gewöhnlich noch mit etwas Oxalsäure verunreinigt sind. Man könnte glauben, dass die wässrige Dinitroweinsäure bei niedriger Temperatur einen intermediären Körper mit 4C z. B. Mononitroweinsäure bilde, welcher sich dann je nach der Temperatur bei 50° in Oxalsäure und bei 30° in Tartronsäure verwandelt.

Die wässrige Dinitroweinsäure wurde, nachdem dieselbe bei niedriger Temperatur bis zum Aufhören der Gasentwicklung überlassen war, 5—6 Mal mit Aether behandelt und dann mit überschüssigem Bleiacetat versetzt. Der so erhaltene weisse krystallinische Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen dieses Niederschlages haben Zahlen ergeben, die mit denen des Bleitartronsäures übereinstimmen. Die obige Aetherlösung wurde langsam abgedunstet und hinterliess nicht zersetzte Dinitroweinsäure neben etwas Oxalsäure. Die Dinitroweinsäure zersetzt sich somit bei niedriger Temperatur fast vollständig in Tartronsäure ohne vorherige Bildung eines intermediären Körpers. Dessaigne giebt an, dass neben der Tartronsäure sich die zwei Gase CO<sub>2</sub> und NO bilden. Es scheint mir indessen rationeller anzunehmen, dass das letztere Gas nicht das primitive Produkt sei, sondern eher N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches nach der folgenden Gleichung entstehen würde:



N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> setzt sich mit Wasser in NO und NO<sub>2</sub>H um.

Wenn sich N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wirklich bildet, so wird man eine ziemlich grosse Menge Salpetersäure finden. In der That erhält man jedes Mal die Tartronsäure mit einer salpetersäurehaltigen Lösung. Ein directer Versuch hat mir gezeigt, dass diese beiden Säuren beim Erhitzen auf 50° sich gegenseitig zerstören und hauptsächlich Oxalsäure liefern.

<sup>1)</sup> Annal. der Chem. und Pharm. LXXXII, 362.

Es ist nun nicht mehr schwer zu begreifen, warum die Tartronsäurelösung, die sich in der Kälte gebildet, bei 50° Oxalsäure giebt, da die Salpetersäure bei 50° auf die Tartronsäure reagirt, während dieses bei 30° kaum stattfindet.

### Neue Methode zur schnellen Darstellung der Tartronsäure.

Die vorhergehenden Betrachtungen müssen, wenn dieselben exact sind, zu folgenden Schlüssen führen: Die Darstellung der Tartronsäure mittelst einer wässerigen Lösung von Dinitroweinsäure kann wegen der sich bildenden Salpetersäure nicht bei höherer Temperatur ausgeführt werden. Es ist wahrscheinlich, dass man, wenn diese in dem Maasse wie sie entsteht eliminirt werden könnte, die Dinitroweinsäurelösung auf 100° erhitzen kann, ohne Gefahr zu laufen, eine oxydirende Wirkung zu haben und so in einigen Minuten statt nach einigen Tagen Tartronsäure erhalten.

Zu diesem Zwecke habe ich den Alkohol, der durch Salpetersäure sehr leicht angegriffen und mit dieser eine flüchtige Verbindung liefert, gewählt. Nach Dessaigne's Angabe hat der absolute Alkohol selbst in der Wärme keine Wirkung auf Dinitroweinsäure. Durch meine Versuche habe ich gefunden, dass sich sehr verdünnter Alkohol ganz anders damit verhalte. Alkohol vom spec. Gew. 0.925 zersetzt in der Siedehitze die Dinitroweinsäure und verwandelt dieselbe in Tartronsäure.

Man verfährt dabei folgendermassen: Man erhitzt in einer auf dem Wasserbade befindlichen Porzellanschale 60 Cc. Alkohol (spec. Gew. 0.925), und fügt nach und nach 20 Gr. Dinitroweinsäure hinzu. Sobald die Gasentwicklung beinahe vollständig aufgehört und die Krystallisation zu beginnen anfängt, was nach ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde eintritt, lässt man erkalten und trocknet nachher die Krystalle zwischen Filtrirpapier. Die Krystallmasse wird nachher in Wasser gelöst und die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Bisweilen ist die Säure noch mit Spuren Oxalsäure verunreinigt, von welcher letzterer man sie durch ein- oder zweimalige Behandlung mit Aether vollständig befreit; nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man sie nunmehr rein.

Die Analysen dieser Säure haben der Formel entsprechend Zahlen ergeben. Die Eigenschaften sind die nämlichen, die uns Dessaigne kennen gelehrt hat mit Ausnahme des Schmelzpunktes. In einer

<sup>1)</sup> Die Dinitroweinsäure muss, wie Dessaigne an giebt, bei 0° aus Wasser umkrystallisirt werden; ausserdem muss sie noch aus Aether umkrystallisirt werden, denn es kommt häufig vor, dass sie sich theilweise in Weinsäure, welche in Aether unlöslich ist, zersetzt hat.

ersten Abhandlung giebt er dafür die Temperatur von  $175^{\circ}$  an, in einer zweiten  $165^{\circ}$ , nach Grimaux liegt derselbe bei  $145^{\circ}$ . Die von mir untersuchte Säure schmilzt zwischen  $150$ — $151^{\circ}$ .

Vevey, 12. September 1877.

#### 447. E. Demole: Aetherbildung mittelst Chlorwasserstoff bei niederer Temperatur.

Hrn. Friedel<sup>1)</sup> ist es gelungen, Acetylchlorid und Benzoylchlorid darzustellen, indem er die betreffenden Säuren mit Phosphorsäureanhydrid versetzte, das Gemisch mit trockenem Chlorwasserstoffgas übersättigte und zwar das erstere bei einer Temperatur von  $80^{\circ}$ , das andere bei  $200^{\circ}$ . Aus diesen Versuchen hat er den Schluss gezogen, dass der Chlorwasserstoff bei der Einwirkung auf ein Gemisch einer organischen Säure mit einem Alkohol die Säure zuerst in die Chlorverbindung umwandle und diese durch den Alkohol in Aether umgesetzt wird.

Es ha' mir geschienen, dass die Versuche Friedel's noch mehr Gewicht hätten, wenn dieselben bei niedrigerer Temperatur ausgeführt worden wären. Wir sind keineswegs weder bei  $80^{\circ}$  noch bei  $200^{\circ}$  versichert, dass die Essigsäure und Benzoesäure mit überschüssigem Phosphorsäureanhydrid versetzt und mit Chlorwasserstoff behandelt, nicht durch Wasserentziehung erzeugt, durch Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids auf die Gruppen  $\text{CO.OH.HCl}$ , in die betreffenden Chlorverbindungen übergeführt werden. Bei den Versuchen Friedel's ist das Phosphorsäureanhydrid zur Wegnahme von Wasser, sobald dieses gebildet ist, bestimmt, aber nicht, um seine Entstehung hervorzurufen.

Ich habe es für gerathen gefunden, die Versuche, wenigstens was die Essigsäure betrifft, bei niederer Temperatur zu wiederholen, um soviel als möglich oben angedeutetes Hinderniss zu vermeiden.

Bei Ausführung der Versuche wurde die Temperatur von  $0^{\circ}$  als relativ niedrige gewählt. Die Aetherbildung mittelst gewöhnlichem Alkohol und Essigsäure unter Einwirkung von Chlorwasserstoff fand bei  $0^{\circ}$  vollkommen statt, ebenso mit Essigsäure und Amylalkohol. Nach Feststellung dieser Thatsache wurde während 2 Stunden (immer bei  $0^{\circ}$ ) trockener Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Phosphorsäureanhydrid und Eisessig geleitet.

Durch Destillation der Flüssigkeit wurde eine ziemliche Menge Acetylchlorid erhalten. Da es wahrscheinlich ist, dass das Phosphorsäureanhydrid bei  $0^{\circ}$  die Entstehung von Wasser zwischen der Essigsäure

<sup>1)</sup> Comptes rendus LXVIII, 1557.