

sich leichter handhaben als die entsprechenden Fettsäuren, da sie glattere Zersetzungen, leichter fassbare Zersetzungsprodukte geben, so darf man wohl hoffen, dass das Studium der Phenylglycerinsäure den Reactionsmechanismus mancher bis jetzt unverständlich gebliebenen Glycerinsäurereaction aufhellen wird. Nöthig erscheint es uns auch, die gewöhnliche Glycerinsäure auf analogem Wege darzustellen, wie die Phenylglycerinsäure resp. z. B. die Dibenzoylglycerinsäureäthyläther aus Glycerinsäure und Bibrompropionsäure miteinander zu vergleichen.

Bonn, den 20. März.

144. Heinrich Brunner: Ueber Desoxalsäure und deren Zersetzung in Tartronsäure.

(Eingegangen am 22. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine erste in diesen Berichten ¹⁾ gemachte Mittheilung über Desoxalsäure bedurfte nach mancher Richtung hin der Correctur und des weiteren Ausbaues. Erlaubte es meine geringe freie Zeit auch noch nicht, völlige Klarheit in die Untersuchung zu bringen, so bin ich doch im Stande Einiges zu ergänzen und weitere Eigenschaften genannter Säure beizufügen.

Abweichend von Löwig fand ich, dass nicht $C_5H_6O_8$ sondern $C_6H_8O_9$ die Formel der Desoxalsäure ist, und dass dieselbe mit drei und vier Aequivalenten Metall Salze bildet. Im weiteren Verlauf der Arbeit machten mich einige noch unklare Punkte zuweilen an meiner Ansicht zweifeln, im Allgemeinen muss ich jedoch an der bisherigen Auffassung festhalten. Die Schwierigkeit, aus der Desoxalsäure gut characterisirte, chemische Individuen darzustellen ist oft keine geringe. Die Säure, wie auch die meisten ihrer Derivate zersetzen sich auf das Leichteste, und sind die letzteren nicht syrpförmig, so bilden sie meistens fahle, amorphe, schwierig zu reinigende Massen, deren Analyse in vielen Fällen mehrere Interpretationen gestatten, so dass es einer grossen Anzahl analytischer und vergleichender Operationen bedarf, um zu einer Schlussfolgerung gelangen zu können. So ergab seinerzeit das Silbersalz Zahlen, welche zu der Annahme führten, das dasselbe 4 Atome Silber enthielt, während der Aether und das Ammonsalz, aus welchem es dargestellt ward, nur drei NH_4 - und C_2H_5 -Gruppen enthalten. Wiederholte Versuche lieferten ein anderes Resultat, ich erhielt ein Silbersalz mit drei Atomen Silber $C_6H_5Ag_3O_9$:

	Theorie	Gefunden
Ag	59.44	60.00.

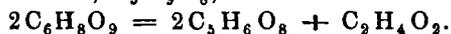
¹⁾ Diese Berichte X, 975.

Löwig stieß auf ähnliche Schwierigkeiten¹⁾. So bekam auch er z. B. zwei Silbersalze, drei verschiedene Bleisalze u. s. w., Verhältnisse, auf welche ich in einer ausführlichen Abhandlung zurück kommen werde.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Aethyloxalat entstehen zwei isomere Modificationen des Desoxaläthers, eine gut krystallisirende und eine amorphe, syrupförmige; der krystallisirende Aether war das Ausgangsmaterial meiner ersten Untersuchung. Der Versuch, aus denselben durch Zersetzen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff die Desoxalsäure darzustellen, schlug fehl, indem die Desoxalsäure sich beim Eindampfen in Traubensäure und Glyoxylsäure spaltet:

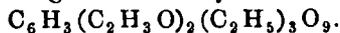


Eine andere Umsetzung erleidet die Desoxalsäure durch Alkalien und Essigsäure. Bereitet man aus dem Aether das Kalisalz und setzt zur Gewinnung eines sauren Salzes Essigsäure hinzu, so bildet sich Löwig's Desoxalsäure, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_8$, und wahrscheinlich Essigsäure.



Da sich die Säure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_8$ ebenfalls in Traubensäure und Kohlensäure zersetzt, so will ich dieselbe, wie es Löwig²⁾ schon vorschlug, Traubencarbonsäure nennen. Löwig, welchem einerseits die Zersetzung der Desoxalsäure in Traubensäure und Glyoxylsäure, andererseits in Traubencarbonsäure entging, stellte mehrfach seine Salze und die Säure aus dem Kalisalze dar, ein Umstand, welcher, wie ich schon früher anführte, unsere Differenzen erklärt.

Um einen genaueren Einblick in die Bildung und Constitution der in dem krystallisirenden Desoxaläther existirende Säure zu gewinnen, schien es mir zunächst von Interesse, die Anzahl der alkoholischen Hydroxylgruppen des Aethers zu bestimmen. Da höchstens drei derselben vorhanden sein konnten, so wurde 1 Mol. (4 g) Desoxaläther, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_9$, mit 3 Mol. (3 g) Chloracetyl in zugeschmolzenen Rohr eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Es hatte sich eine gelbliche Flüssigkeit gebildet, die, in Wasser gegossen, sich als farbloses Oel abschied, welches nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raum keine Spuren Krystallisation zeigte. Die Analyse ergab ein Diacetylderivat:

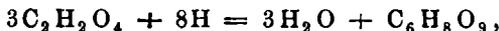


	Theorie	Gefunden
C	48.98	49.00
H	6.12	6.36.

¹⁾ Journal für pract. Chem. 83, 139—143.

²⁾ Journal für pract. Chem. 84, 6.

Es würde demnach diese, nennen wir sie vorläufig α -Desoxal-säure, eine dreibasische, fünfatomige Säure sein, deren Entstehung aus Oxalsäure:



so zu denken ist, dass zunächst jedes Oxalsäuremolekül zu Glyoxyl-

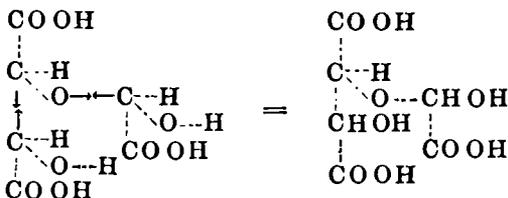
säure reducirt wird. Der Aldehydrest $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ zweier Mol. Glyoxyl-säure würde mit einem Mol. Wasserstoff die beiden einwerthigen

Gruppen $\begin{array}{c} \text{CO OH} \\ | \\ \text{C} \cdots \text{O} \cdots \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ bilden, eine derselben wird eine Sauerstoffvalenz

der dritten Aldehydgruppe binden, während die dadurch frei gewordene

Kohlenstoffvalenz der letzteren sich mit der anderen $\begin{array}{c} \text{CO OH} \\ | \\ \text{C} \cdots \text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ -Gruppe

sättigt:



Es entspricht dieser Ausdruck in befriedigender Weise der Zer-setzung der Desoxalsäure in Glyoxyl- und Traubensäure.

Einwirkung von Ammoniak auf den Aether.

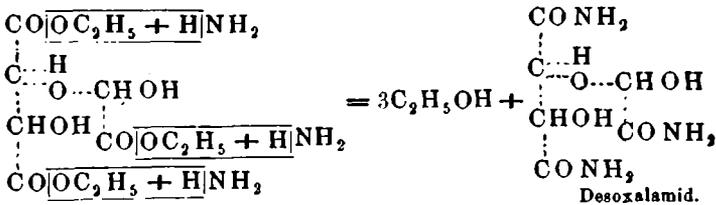
Bereits früher theilte ich mit, dass, wenn man behufs Darstellung des Amides der Desoxalsäure auf den Aether derselben in alkalischer Lösung trockenes Ammoniak einwirken lässt, die Flüssigkeit sich sehr bald gelb färbt und nach einiger Zeit eine prächtig zinnberrothe, amorphe Masse absetzt. Dieselbe ist ungemein löslich in Wasser, unlöslich in Aether; mit Platinchlorid giebt sie $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ und beim Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt sie sich in einen roth-braunen, stickstoffhaltigen Körper und eine farblose Säure. Ich habe die Reaction weiter verfolgt.

Das Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf den Aether in alko-holischer Lösung wurde in einer Ammoniakatmosphäre über Aetzkalk eingedampft. Es hinterblieb eine hellrothe, zähe, mit einem dunkelbraunen Pulver durchsetzte Masse; mit Wasser behandelt, löst sich dieselbe bis auf das braune Pulver auf. Durch wiederholtes Auflösen, Filtriren, Eintrocknen u. s. w. gelang es endlich, ein einheitliches Produkt zu

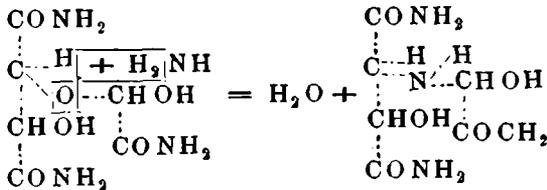
gewinnen. Dasselbe bildete einen dunkelrothen Syrup von saurer Reaction; auf dem Wasserbade eingedampft, hinterlässt er, ohne Zersetzung erlitten zu haben, ein rothbraunes, amorphes, äusserst hygroskopisches Pulver, dessen Analyse nach dem völligen Austrocknen über Schwefelsäure zu der Formel $C_6H_{12}N_4O_5 + H_2O$ führte.

		Theorie	Gefunden
C_6	72	30.25	29.80
H_{14}	14	5.88	5.37
N_4	56	23.52	23.31
O_6	96	—	—
	<u>238.</u>		

Der Theorie nach hätten drei Amidgruppen in das Molekül eintreten sollen:



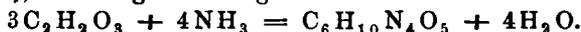
Es muss demnach ein viertes Ammoniakmolekül wohl in der Weise in die Reaction eingegriffen haben, dass der das Molekül bindende Aldehydsauerstoff mit 2 Atomen Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser austrat und so neben den drei Amidgruppen noch eine Imidgruppe eingeführt wurde, was wohl die saure Reaction des Körpers erklären mag:



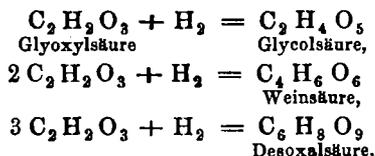
Zunächst scheint diese Darstellung als die ungezwungenste. Sie findet ihre Analogie im Aldehydin, in der von Böttinger beobachteten Einwirkung von Ammoniak und Amidderivaten auf Brenztraubensäure, in der Bildung der Säureimide und endlich in der kürzlich von Böttinger gemachten Mittheilung¹⁾ über die Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxylsäure. Ohne in Böttinger's Arbeit eingreifen zu wollen, möge eine Bemerkung darüber hier Platz finden. Der Genannte erhielt durch Einwirkung von Ammoniak auf eine alkoholische Lösung der Glyoxylsäure amidoglyoxylsaurer Ammonium als

¹⁾ Diese Berichte XII, 245.

weisse, pulvrige Fällung, dessen Filtrat nach einigem Stehen an der Luft einen purpurvioletten Farbenton annahm und eine kleine Menge eines dunklen, stark lichtabsorbirenden Pulvers abschied. Die vom Pulver abfiltrirte Lösung hinterliess ihm einen sauren, schön gefärbten Syrup. — Bedenkt man, mit welcher Leichtigkeit die Desoxalsäure sich in Traubensäure und Glyoxylsäure zersetzt, so muss, bei der Aehnlichkeit von Böttinger's Substanz mit der meinigen, in der That sich die Frage aufwerfen, ob diese von mir aus Ammoniak und Desoxalsäure erhaltene Verbindung nicht ein Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf aus der Desoxalsäure entstandene Glyoxylsäure ist. Durch gegenseitige Wirkung von 4 Mol. Ammoniak auf 3 Mol. Glyoxylsäure könnte ein Condensationsprodukt $C_6H_{10}N_4O_5$ (meine obige, aus der Desoxalsäure abgeleitete Formel ergiebt nur 2 Atome Wasserstoff mehr), nach folgendem allgemeinen Ausdruck entstehen:



Darüber zu entscheiden, liegt natürlich in Hrn. Böttinger's Händen, mein Ziel muss und wird zunächst das sein, die Nebenprodukte der Einwirkung von Ammoniak auf Desoxaläther zu studiren, da, wenn letztere Betrachtung die richtige Auslegung bietet, ich neben dem Glyoxylderivat wahrscheinlich das Amid der Traubensäure vorfinden werde. Es gestattet diese noch offene Frage jedoch noch eine dritte Beantwortung. Schon in meiner ersten Mittheilung machte ich darauf aufmerksam, dass, je nachdem ein Molekül Wasserstoff sich mit ein, zwei oder drei Molekül Glyoxylsäure verbindet, Glycolsäure, Trauben- oder Weinsäure, oder Desoxalsäure gebildet werden kann:



In der That ist es seitdem Debus ¹⁾ gelungen, diese Voraussetzung zu bestätigen, indem er unter den Produkten der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther in alkoholischer Lösung, Glycolsäure und Weinsäure nachwies. Wäre es demnach nicht möglich, dass ein Theil der aus der Desoxalsäure durch Zersetzung entstandenen Glyoxylsäure sich mit Ammoniak so verbindet, dass aus drei Molekülen Glyoxylsäure und vier Molekülen Ammoniak wiederum ein Desoxalsäurederivat entsteht, dass also die aus der Desoxalsäure abgeschiedene Glyoxylsäure wieder in Desoxalsäure zurück verwandelt wird? Ist dem so, dann wäre die Synthese der Desoxalsäure aus Glyoxylsäure realisirt.

¹⁾ Liebig's Annalen 1873, Heft I.

Bildung der Tartronsäure aus dem unkrystallinischen Desoxalsäureäther.

Bisher ist es mir noch nicht gelungen, ein hinreichend reines Acetylderivat des syrupförmigen Aethers zu erhalten, um aus der Analyse desselben einen Schluss auf die Constitution dieser Modification ziehen zu können. Nachstehendes dürfte jedoch einige Anhaltspunkte gewähren.

Aus einem kleinen Antheil des syrupförmigen Aethers, den ich jahrelang unter einer Glasglocke aufbewahrte, schieden sich mit der Zeit saure reagirende Krystalle ab; dieselben wurden zwischen Papier abgepresst, in Wasser gelöst, mit Kohle entfärbt und bildeten nach dem Ausrystallisiren harte, gut ausgebildete, luftbeständige, prismatische Krystalle, löslich in Wasser, kaum löslich in Aether; bei 100° blieben sie unzersetzt und schmolzen gegen 170°, bei welcher Temperatur eine Zersetzung einzutreten schien. Physikalische Eigenschaften, Elementaranalyse und Barytsalz liessen dieselben als Tartronsäure erkennen:

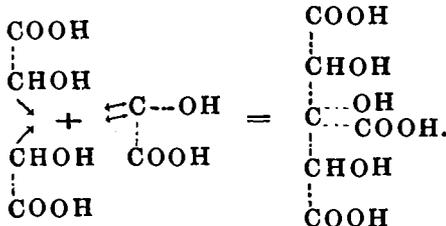
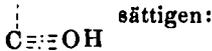
		Theorie	Gefunden		Theorie	Gefunden
Säure	}	C	30.00	30.30	Barytsalz Ba	53.72
		H	3.3	3.91		

Wie erklärt sich die Entstehung der Tartronsäure aus dieser β -Desoxalsäure des syrupförmigen Aethers? Das einfachste Isomerieverhältniss der beiden Desoxalsäuren dürfte folgendes sein.

Wie bei der α -Säure wird zunächst die Oxalsäure zu Glyoxylsäure reducirt und entstehen aus 2 Molekülen derselben mit einem

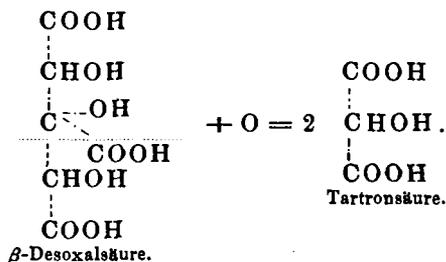


welche in diesem Falle einen intermediären, zweiwerthigen Oxalsäurerest



Diese β -Desoxalsäure wäre demnach eine dreibasische, sechsatomige Säure, eine Dioxycitronensäure, $\text{C}_3\text{H}_2(\text{OH})_3$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH, welche} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$

sich durch Oxydation in Tartronsäure verwandelt, wie nachstehende Reaction es in einfacher Weise veranschaulicht:



Die aus dem syrpförmigen Desoxaläther erhaltene Menge von Tartronsäure genügte gerade um die angeführten Analysen zu machen und war es mir nicht mehr möglich, die beim Erhitzen der Säure entstehenden Zersetzungsprodukte, Glycolid und Kohlensäure zu studiren; ebenfalls hatte ich leider keine Spur von Material mehr, als Grimaux ¹⁾ seine neue Reaction auf Tartronsäure veröffentlichte. Nach genanntem Forscher lassen sich Spuren von Tartronsäure durch Ueberführen desselben in Tartronylharnstoff und weiteres Behandeln desselben mit Salpetersäure und Ammoniak auf dieselbe Weise wie Harnsäure erkennen.

Nicht unerwähnt darf ich lassen, dass mehrere von Löwig erhaltenen Salze ebenso gut als Tartronate wie als Salze der Traubencarbonsäure aufgefasst werden können, beide Annahmen werden durch die analytischen Belege ermöglicht; da jedoch der diesbezügliche Nachweis den in diesen Blättern gestatteten Raum überschreiten würde, so muss ich auch diese Erörterung auf eine eingehendere Abhandlung verschieben. Ich will jedoch nicht versäumen, schon hier mitzutheilen, dass ich aus Löwig's traubencarbonsauren Kali ein Silbersalz erhielt, das in Eigenschaften und Silbergehalt mit einem Tartronat $\text{C}_3 \text{H}_2 \text{Ag}_2 \text{O}_5$ übereinstimmt.

	Theorie	Gefunden
Ag	64.29	63.88.

Dieses Silbersalz ist äusserst unbeständig; schon beim Auswaschen, selbst im Dunkeln zersetzt es sich, eine Eigenschaft, welche nach von mir angestellten Versuchen auch dem Silbertartronate zukommt. Ich versuchte nach Abscheidung der Säure aus dem Silbersalze durch Salzsäure qualitativ einstweilen ihre Identität mit Tartronsäure vermittelst der Grimaux'schen Reaction nachzuweisen, jedoch vergebens. Um sicher zu gehen machte ich einen Gegenversuch. Ich stellte Tartronsäure aus Dinitroweinsäure dar und suchte nach dem Umwandeln derselben in Dialursäure mit Salpetersäure und Ammoniak die ange-

¹⁾ Comptes rendus 1879, Heft 2.

gebene, purpurrothe Färbung zu bekommen; sei es, dass meine Tartronsäure, deren Aeusseres zwar für Reinheit sprach, nicht völlig rein war, sei es, dass ich im Operiren Fehler beging, die Reaction erfolgte ebenfalls nicht. Weitere Versuche werden den nöthigen Aufschluss geben.

Löwig glaubte unter den Nebenprodukten des Desoxaläthers gährungsfähigen Zucker gefunden zu haben, eine Beobachtung, welche ich bislang nicht bestätigen konnte. Immerhin ist es wohl nicht ohne Interesse hier nochmals, wie schon früher, auf die möglichen Beziehungen der Desoxalsäure zu den Kohlenhydraten hinzuweisen. Denkt man sich die Carboxylgruppen der Desoxalsäure in die Alkoholreste CH_2OH verwandelt, so würde man zu einem Alkohol von der Mannitformel gelangen, und wenn die drei COOH in zwei CH_2OH und einen Aldehydrest $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ umgesetzt sind, so würden Verbindungen von der empirischen Formel der Lävulose und Glycose entstehen. Ist auch diese letzte Betrachtung bei unserer absoluten Unkenntniss über die Molekulargrösse und Constitution der Kohlenhydrate sehr gewagt, so dürfte sie doch wohl einige Berechtigung haben wenn man bedenkt, in welcher naher Beziehung die Desoxalsäure zur Traubensäure steht, die durch Oxydation von Mannit und Dulcitol und zur Tartronsäure, welche durch Oxydation von Glycose (Claus) erhalten wurde. Nichts widerspricht der Annahme, dass durch fortgesetzte Reduction der Kohlensäure sich Desoxalsäure in den grünen Pflanzentheilen bildet und dass dieselbe ein intermediäres Glied der Kohlenhydratbildung repräsentirt, nimmt doch mit Abnahme des Säuregehaltes derjenige an Zucker in den Pflanzen zu, die Pflanzensäuren gehen daher der Zuckerbildung voraus. Von grossem Interesse wäre es, wenn es mir gelänge, die Desoxalsäure in den Pflanzen nachzuweisen. So viele und mühevollen Versuche ich auch in diesem Sinne anstellte, indem ich grosse Mengen unreifer Trauben und Stachelbeeren in den verschiedensten Stadien der Reife auf die Säure untersuchte, ist es mir noch nicht gelungen, diese Säure nachzuweisen; ebenfalls ist es mir noch nicht gelungen Glyoxylsäure, deren Anwesenheit neben Traubensäure auf zersetzte Desoxalsäure hingewiesen hätte, in den genannten Früchten anzutreffen.

In Gemeinschaft mit Hrn. G. Hochreutiner habe ich ferner das Studium der Oxydationsprodukte des Mannits, der Glycosen und Saccharosen vorgenommen, in der Hoffnung, bei mässigem Vorgehen Desoxalsäure, deren Zersetzungsprodukte, wie schon angeführt wurde, aus den Kohlenhydraten entstehen, zu isoliren, aber auch vorläufig mit negativem Erfolge. So habe ich durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glycose und Saccharose, wie schon mehrfach andere Forscher, nur Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure aus

den mit neutralem Bleiacetat erhaltenen Niederschlägen isoliren können; das Studium der mit basischen Bleiacetat erhaltenen Niederschläge ist noch zu wenig vorgerückt um schon jetzt erwähnt werden zu können. Nach Maumené¹⁾ sollen durch Oxydation der Saccharose mit Kaliumpermanganat Hexepinsäure (acide hexepique $C_6 H_{12} O_8$) sich im neutralen Bleiacetatniederschlag und Trijeinsäure (acide trijé-nique $C_3 H_6 O_5$) im basischen Bleiacetatniederschlag vorfinden. Ich habe diese Beobachtung nicht bestätigen können. Die Hexepinsäure hat sich mir, genau nach Maumené arbeitend, als ein Gemenge von Ameisen-, Essig- und Oxalsäure herausgestellt, und lässt mich alles vermuthen, dass auch die Trijeinsäure sich als bekannt herausstellen wird. Näheres behalte ich mir vor.

Ich schliesse diese noch so unvollständige Mittheilung, indem ich an die geehrten Hrn. Fachgenossen die Bitte richte, mir den weiteren Verlauf der Untersuchung überlassen zu wollen.

Lausanne, im März 1879.

145. L. F. Nilson: Ueber die Ytterbinerde.

(Eingegangen am 22. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die für unsere Kenntniss der Gadolinmetalle schon vorher so bedeutungsvolle Beobachtung, welche Berlin vor zwanzig Jahren gemacht hat, dass die Nitrate derselben bei erhöhter Temperatur einer verschiedenen Zersetzung unterworfen sind, ist neuerdings noch mehr fruchtbringend für die Wissenschaft geworden. Es gelang Berlin selbst auf Grund dieser Beobachtung die weisse Yttererde ganz frei von der begleitenden und von Mosander 1843 entdeckten rosarothten Erde darzustellen, und nachher Bahr und Bunsen und noch später Höglund die genannte, rosarothte Erde von Yttererde zu reinigen. Vor einigen Monaten entdeckte M a r i g n a c, dass dieses rosarothte, bisher Erbinerde genannte Oxyd nur ein Gemisch von zwei verschiedenen Erden war, von denen die eine schön rosenfarbig und durch ihre ausgezeichneten Absorptionslinien charakterisirt, die Erbinerde ist, während er die andere, weisse, bisher unbekannte, Ytterbinerde nennt. Die Menge der neuen Erde, die er zur Verfügung hatte, war jedoch zu gering um dieselbe völlig rein darstellen zu können; er hat indessen gute Gründe anzunehmen, dass die Ytterbinerde vollkommen weiss ist, keine Absorptionsbänder giebt, und dass ihr Molekulargewicht die Zahl 131 erreichen soll (ber. für die Formel YbO).

Indem er aus Mangel an Material sich genöthigt sieht, eine ausführliche Untersuchung der neuen Erde aufzugeben, fordert er die

¹⁾ Bull. de la Société chimique 1872, XVIII, 49 und 169.