

141. C. Böttinger: II. Ueber Tartronsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Vor Kurzem habe ich in diesen Berichten¹⁾ das Verfahren beschrieben, welches die Ueberführung der Brenztraubensäure²⁾ in Oxyäthylidenbernsteinsäure, das ist Methyltartronsäure, ermöglicht, ich erlaube mir heute der Gesellschaft mitzutheilen, dass ich mit Hilfe desselben Verfahrens aus Glyoxylsäure Tartronsäure erhalten habe. Man tröpfelt ein Molekulargewicht Glyoxylsäure langsam auf etwas mehr als 1 Molekulargewicht reines gepulvertes Cyankalium, rührt stetig um, löst hierauf die in Alkohol so gut wie unlösliche Masse in Wasser auf und versetzt die Lösung mit überschüssigem kaltem Barytwasser. Die nur leicht getrübe Flüssigkeit scheidet, gekocht, unter starker Ammoniakentwicklung ein Gemisch von tartronsaurem und kohlensaurem Baryt ab. Nach Beendigung der Ammoniakentwicklung sammelt man den Niederschlag auf einem Filter und zersetzt ihn hernach mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure. So wird eine bräunlich gefärbte wässrige Lösung von Tartronsäure gewonnen, welche durch kurzes Kochen mit Thierkohle entfärbt wird und bei hinreichender Concentration derbe, farblose prismatische Krystalle abscheidet.

Die aus der Glyoxylsäure darstellbare Tartronsäure besitzt alle Eigenschaften der gewöhnlichen Tartronsäure mit Ausnahme des Schmelzpunkts. Sie schmilzt nämlich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung erst bei 183°, während die gewöhnliche Tartronsäure nach den Angaben der Lehrbücher bei 175° schmelzen soll. Ich glaube indessen nicht, dass dieser Temperaturdifferenz irgend welche Bedeutung zukommt. Doch muss es auffallen, dass der Schmelzpunkt der Tartronsäure mit dem Schmelzpunkt des Glycolids (180°) nahe zusammenfällt. Ich vermuthe daher, dass thatsächlich nicht der Schmelzpunkt der Tartronsäure, sondern der des Glycolids bestimmt wird, bemerke jedoch hierzu, dass die Methyltartronsäure nicht bei derselben Temperatur wie das Methylglycolid, das ist Lactid (124.5°) schmilzt, obgleich das auffallende, von mir beschriebene, Verhalten der Methyltartronsäure beim Erhitzen zweifellos auf Anhydridbildung beruht.

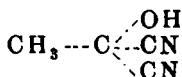
¹⁾ Diese Berichte XIV, 87 und 148.

²⁾ Der Brenztraubensäureäthyläther, welchen ich nach allen Richtungen hin untersuchen werde, vereinigt sich mit saurem schwefligsaurem Kali zu einer in Alkohol löslichen, schön krystallisirenden Verbindung. Phosphorpentachlorid gestattet die Ueberführung des Aethers in α -Dichlorpropionsäureäther, welche Verbindung Klimenko, ich und Otto aus Brenztraubensäure erhalten haben, und welche ich zu untersuchen gedenke. Vielleicht lassen der Brenztraubensäureäther resp. die Metallderivate desselben Condensationen zu wie die entsprechenden Abkömmlinge der Essigsäure? Versuche sind im Gang.

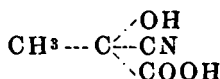
Die Glyoxylsäure lässt sich nicht glatt in Tartronsäure überführen, die Ausbente an dieser Säure lässt vielmehr zu wünschen übrig. Die Glyoxylsäure wird der Hauptmenge nach in Kohlensäure und Glycolsäure umgewandelt, sie würde nur diese Produkte bilden, wenn das tartronsaure Baryum in Wasser leicht löslich wäre. Da dieses Salz in Wasser schwer löslich ist, so entgeht es den zersetzenden Einflüssen desselben.

Zum Schlusse möchte ich noch das Folgende bemerken.

Während Herrn L. Claisen die Umwandlung des Acetylcyanids in Brenztraubensäure gelungen ist, ermöglichte ich die Ueberführung dieser Säure in Methyltartronsäure ein Abkömmling des Acetaldehyds oder Acetylcyanids, die man sich aus der allerdings bis jetzt noch nicht isolirten Verbindung:



entstanden denken kann, in welcher ein Kohlenstoffatom mit zwei Cyangruppen belastet ist. Nun sagt aber ein unter dem Namen des Claus'schen bekanntes Satz¹⁾ aus, die Anlagerung von zwei Cyangruppen an ein Kohlenstoffatom sei unmöglich. Die Versuche, aus welchen dieser Satz gefolgert worden ist, hatten aber, wie ich hervorhebe, nicht sowohl den Zweck Verbindungen, in welchen zwei Cyangruppen an ein Kohlenstoffatom gefesselt sind, darzustellen, sondern vielmehr den die Verseifungsprodukte dieser gar nicht isolirten Substanzen kennen zu lernen. Da ich dieses Ziel durch Bereitung der Methyltartronsäure und Tartronsäure in zwei Fällen vollkommen erreicht habe, mir ferner die Gewinnung eines Körpers von der Constitution:



möglich war, so will es mich bedünken, als ob die Wissenschaft den sogenannten Claus'schen Satz entbehren könnte.

Noch möchte ich bemerken, dass ich des Vergleichs halber die Dichloressigsäure²⁾ in den Kreis meiner Untersuchung ziehen werde.

München, 19. März 1881.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2159.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1981: Verhalten der Glyoxylsäure gegen Kalihydrat. In diesem Aufsatz habe ich zuerst auf das verschiedene Verhalten nascirender und gewöhnlicher Blausäure aufmerksam gemacht, A. Spiegel, diese Berichte XIV, 235. Für meine Versuche ist diese Verschiedenheit ohne Bedeutung. Die Phenylbersteinsäure Rügheimer's entsteht aus Friedel's Chlorstyrol wie die Tricarballylsäure aus Dichlorglycid oder Chlorcrotonsäure, diese Berichte XIV, 428.