

bei der Reduction in Amidoxime übergehen. Die Amidoxime der aliphatischen Reihe und unter ihnen zumal die kohlenstoffarmen sind wenig beständige Verbindungen; auf Umwandlung der Aethylnitrosäure in Aethenylamidoxim abzielende Versuche bieten daher nur wenig Aussicht auf Erfolg. Es soll daher bei phenylirten aliphatischen Verbindungen der Versuch gemacht werden, die zuletzt erwähnten Beziehungen experimentell zu begründen.

Wir haben die vorstehende Mittheilung absichtlich frei von allen auf die erörterten Fragen nicht unmittelbar bezüglichen Experimenten gehalten. Der eine von uns wird über die bis jetzt untersuchten und noch nicht eingehend beschriebenen Derivate des Benzenylamidoxims in einer besonderen Mittheilung berichten.

#### 150. A. Pinner: Ueber eine bequeme Darstellungsmethode der Tartronsäure.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 23. Februar 1885.)

Die Tartronsäure oder Oxymalonsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  ist seit ihrer Entdeckung durch Dessaignes im Jahre 1852 von verschiedenen Forschern auf die mannigfaltigste Art erhalten worden. So entsteht sie ausser durch Zersetzung der sogenannten Nitroweinsäure durch Wasser bei niederer Temperatur (Dessaignes<sup>1)</sup>) bei der Reduction der Mesoxalsäure mittelst Natriumamalgam (Deichsel<sup>2)</sup>); bei der Oxydation einer alkalischen Traubenzuckerlösung durch Kupferoxyd (Claus<sup>3)</sup>); bei der Zersetzung der Dibrompyrotraubensäure mit Barytwasser (Grimaux<sup>4)</sup>); bei der Behandlung von Dibrommalonsäure mit Natriumamalgam oder von Monobrommalonsäure mit Silberoxyd, ferner von Dibromessigsäure mit Cyankalium und Verseifen des Cyanids (Petrieff<sup>5)</sup>); beim Verseifen des Chlormalonsäureäthers mit Kalilauge (Conrad und Bischoff<sup>6)</sup>); bei der Zersetzung des Additions-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 82, 362.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. 93, 205.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 147, 114 und Journ. pr. Chem. [2] 4, 63.

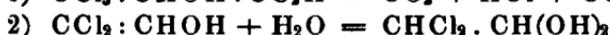
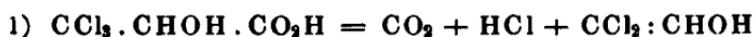
<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 903.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XI, 414.

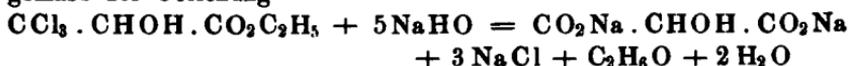
<sup>6)</sup> Diese Berichte XIII, 600.

products von Blausäure und Glyoxylsäure mit Barytwasser (Böttinger<sup>1)</sup>); bei der Zersetzung der sogenannten Carboxytartronsäure, d. h. der Dioxyweinsäure (Gruber<sup>2</sup>), Barth<sup>3</sup>), Kekulé<sup>4</sup>); endlich entsteht sie in geringer Menge bei der Oxydation des Glycerins (Sadler<sup>5</sup>), Campani und Bizarri<sup>6</sup>). Aber bei allen diesen Methoden ist entweder das Ausgangsmaterial schwer zu beschaffen, oder die Tartronsäure entsteht in so geringer Menge, dass dieselbe trotz des Interesses, welches sie für eingehendere Untersuchung bietet, bis jetzt zu den weniger bekannten Verbindungen zählt.

Vor einiger Zeit habe ich mitgeteilt<sup>7</sup>), dass bei der Einwirkung von Ammoniak, von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Harnstoff auf Trichlormilchsäure Glyoxalderivate sich bilden, und habe als Erklärung für diese im ersten Augenblick auffällige Reaction angegeben, dass zuerst aus der Trichlormilchsäure Kohlensäure und Salzsäure sich abspalten, und dass die vorübergehend sich bildende Vinylverbindung in Dichloraldehyd übergeht, aus welchem dann die Glyoxalderivate in einfacher Weise sich herleiten lassen. Folgende Formeln mögen die Reaction veranschaulichen:



Ich habe daher die Kohlensäureabspaltung durch Anwendung des sehr leicht darstellbaren Trichlormilchsäureäthers statt der freien Säure zu verhindern gesucht, deshalb Natriumhydrat auf den Aether einwirken lassen und in der That als Hauptproduct Tartronsäure gemäss der Gleichung



erhalten.

Man trägt in eine auf ca. 60—70° erwärmte 10procentige Natronlauge, in welcher auf je ein Molekül des Trichlormilchsäureäthers etwas weniger als 5 Moleküle NaHO enthalten sind, den Aether langsam ein, setzt nach kurzem Stehenlassen der Flüssigkeit unter Umschütteln so lange verdünnte Essigsäure hinzu, bis schwach saure Reaction eingetreten ist, und dann Chlorbariumlösung, bis kein Niederschlag mehr auf weiteren Zusatz desselben entsteht. Nach dem Erkalten filtrirt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 729.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 514.

<sup>3)</sup> Monatshefte 1, 869.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 221, 230.

<sup>5)</sup> Diese Berichte VIII, 1456.

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1882, 647.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XVII, 1997.

man den Niederschlag ab und wäscht ihn aus. Er ist reiner tartronsaurer Baryt. Die Ausbeute an Barytsalz beträgt nach meinen bisherigen Erfahrungen ca. 50 pCt. vom angewandten Aether, doch ist es zweifellos, dass dieselbe erheblich wird gesteigert werden können.

Der Trichormilchsäureäther seinerseits ist äusserst leicht zu erhalten. Wie in meiner vorigen Mittheilung erwähnt worden ist, lässt sich das Nitril der Trichlormilchsäure, das Chloralcyanhydrin, sehr bequem gewinnen, wenn man Chloralhydrat in starke Blausäure einträgt, die unter sehr beträchtlicher Abkühlung erfolgende Lösung nach 24stündigem Stehen auf dem Wasserbade 4—6 Stunden am Rückflusskühler digerirt und eindampft. Das in der Kälte erstarrende Cyanhydrin löst man noch warm in  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts Alkohol und leitet in die Lösung, wieder unter Benutzung eines Rückflusskühlers, zunächst einen kräftigen, schliesslich aber langsamen Salzsäurestrom, während man die Flüssigkeit im Wasserbade in schwachem Sieden erhält. Nach mehrstündigem Erwärmen prüft man von Zeit zu Zeit, ob noch unzersetztes Cyanhydrin vorhanden ist, indem man einige Tropfen der Lösung nach der gewöhnlichen Methode mittelst Natronlauge und Eisensalz etc. auf Blausäure prüft, und wenn keine Spur mehr von Berliner Blau sich zeigt, giesst man die heisse Flüssigkeit in die vierfache Menge kalten Wassers und lässt unter Umrühren die zunächst ölförmig abgeschiedene Masse völlig erkalten. Man saugt den nun krystallinisch gewordenen Aether ab und gewinnt den nicht ganz unerheblichen im Wasser gelösten Rest durch Ausziehen mit Aether.

Bei einer Operation in grösserem Maassstabe habe ich aus 1800 g Chloralhydrat 2100 g Trichlormilchsäureäther erhalten, das sind 90 pCt. der theoretischen Ausbeute. Jedoch wurde diese Operation ohne jede Sorgfalt ausgeführt und war sogar von einem kleinen Missgeschick begleitet, so dass bei glattem Verlauf die Ausbeute an Aether jedenfalls mehr als 90 pCt. der berechneten Menge betragen dürfte.

Der Trichlormilchsäureäther wird durch starke Basen langsam in der Kälte, sofort in der Hitze unter Bildung von tartronsaurem Salz zersetzt. Ich habe, wie oben erwähnt, die Zersetzung durch Natronlauge bewirkt, obwohl bessere Ausbeuten, wie ein Versuch in kleinem Maassstab ergab, bei directer Einwirkung von Bariumhydrat, d. h. beim Eintragen des Aethers in heisses Barytwasser, erzielt werden.

Trägt man 1 Molekül Trichlormilchsäureäther in eine 10procentige kalte Lösung von 1 Molekül Natronlauge ein, so löst derselbe sich vollständig auf, scheidet sich aber nach einiger Zeit zum bei weitem grössten Theil wieder ab. Wahrscheinlich bildet sich zunächst eine dem Natriummalonsäureäther analoge Natriumverbindung des Trichlormilchsäureäthers, die jedoch allmählich unter Erzeugung von Chlor-

natrium sich zersetzt, so dass der noch unveränderte Antheil des Aethers sein Lösungsmittel einbüsst. Die zunächst stark alkalisch reagirende Flüssigkeit wird in einigen Stunden schwach sauer. Bei weiterem Zusatz von Natriumhydrat verliert die Flüssigkeit immer langsamer ihre Alkalinität, bis nach Anwendung von 4 Molekülen Natronlauge auf 1 Molekül des Aethers diese auch nach mehrtägigem Stehen nicht mehr schwindet. Dabei nimmt jedoch die Lösung, und zwar um so stärker, je sorgfältiger man jede Temperaturerhöhung vermeidet, eine rothbraune bis braune Farbe an. Ich habe bei allen meinen Versuchen aber mehr als 4 Moleküle Natronlauge für 1 Molekül Aether angewendet, um die Zersetzung des Letzteren mit Sicherheit zu Ende führen zu können.

Die Braunfärbung der Flüssigkeit lässt sich vermeiden, wenn man mit heisser Lauge arbeitet und den Aether in diese einträgt. Jeder Zusatz von Aether bewirkt alsdann eine kräftige Aufwallung der Flüssigkeit.

Bei dem oben erwähnten Ansäuern mit Essigsäure beobachtet man ziemliche Kohlensäureentwicklung, was darauf hindeutet, dass neben der Tartronsäure eine zweite Substanz sich bildet. — Der Barytniederschlag ist, wenn man mit kalten Flüssigkeiten operirt, kaum krystallinisch und so schlammig, dass man ihn nur durch wiederholtes Abfiltriren und Vertheilen des auf dem Filter bleibenden und abgesaugten Niederschlages in etwa der 10—20 fachen Menge Wasser vollständig auswaschen kann. Das aus heisser Lösung gefällte Barytsalz ist deutlich krystallinisch und lässt sich gut auf dem Saugfilter waschen.

Die Menge des Barytsalzes, welche man schliesslich nach vollständigem Auswaschen erhält, repräsentirt nicht genau die Menge entstandener Tartronsäure, da die Löslichkeit des Barytsalzes in Salzlösungen nicht zu gering ist. Ich habe bei einer Operation in grösserem Maassstabe die nach Filtration des Barytsalzes erhaltene Mutterlauge mit Bleiacetat versetzt, den Bleiniederschlag wiederholt zur Trennung von Chlorblei mit Wasser ausgekocht und seine Menge bestimmt. Trotz des wiederholten Auskochens zeigte das Bleisalz jedoch noch erhebliche Beimengungen von Chlorblei und Barytsalz. Bei der Leichtigkeit der Darstellung des Trichlormilchsäureäthers, also bei der bequemen Bereitung des Ausgangsmaterials, dürfte es sich auch in den meisten Fällen gar nicht verlohnen, nach Fällung des Barytsalzes den Rest der Tartronsäure zu gewinnen.

Ich habe bis jetzt nur einige Salze der Tartronsäure, die freie Säure und deren Aethyläther dargestellt und möchte mir vorläufig das weitere Studium dieser Säure vorbehalten.

Die freie Säure lässt sich leicht gewinnen, wenn man das Bariumsalz mit der genau berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt,

das Filtrat vorsichtig vollständig eindampft und den meist gefärbten, krystallinischen Rückstand mit warmem Aether auszieht. Dabei bleiben braune schmierige Massen ungelöst. Die freie Säure ist, entgegen den Angaben der Lehrbücher, schwer löslich in Aether.

0.1693 g gaben nach dem Trocknen bei 60° C. 0.1817 g Kohlensäure und 0.0539 g Wasser.

	Theorie	Versuch
C	30.0	29.3 pCt.
H	3.3	3.5 »

Die bei 50—60° getrocknete Säure beginnt bei ca. 110° zusammenzusintern und zersetzt sich unter lebhaftem Aufschäumen bei 184°, wie bereits Böttinger (s. o.) angegeben hat, jedoch vermögen geringe Mengen von Feuchtigkeit den Zersetzungspunkt sehr stark herabzudrücken.

Von den Salzen der Säure scheinen in Wasser nur die der Alkalien leicht löslich, in Alkohol auch diese unlöslich zu sein.

Das sehr schwer lösliche Bariumsalz ist mikrokrySTALLINISCH und enthält lufttrocken 2H<sub>2</sub>O, die es leicht bei 110° verliert.

0.9717 g verloren 0.1076 g H<sub>2</sub>O = 11.07 pCt. (berechnet 12.37 pCt.).

0.3988 g des wasserfreien Salzes lieferten 0.1345 g CO<sub>2</sub> und 0.0406 g H<sub>2</sub>O. Für das Salz C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Ba berechnen sich, da BaCO<sub>3</sub> zurückbleibt, 9.41 pCt. C und 1.13 pCt. H, während 9.2 pCt. C und 0.8 pCt. H gefunden worden sind.

Ferner wurden erhalten aus Salzen verschiedener Darstellungen folgende Bariummengen:

Aus 0.2415 g Substanz	0.2206 g BaSO <sub>4</sub>	= 53.71 pCt. Ba
0.8044 g	0.6188 g BaCO <sub>3</sub>	= 53.68 » »
0.5102 g	0.3898 g BaCO <sub>3</sub>	= 53.18 » »
0.3360 g	0.2560 g BaCO <sub>3</sub>	= 53.00 » »

Für das Salz C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Ba berechnen sich 53.72 » »

Ferner wurde das Kalksalz durch Zusatz von Chlorcalcium zu dem rohen Einwirkungsproduct von Natronlauge auf Trichlormilchsäureäther genau in derselben Weise wie das Bariumsalz gefällt. Seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften entsprechen denen des Bariumsalzes, nur ist in dem lufttrockenen Salz etwas mehr Wasser gefunden worden, so dass seine Zusammensetzung wahrscheinlich C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Ca + 2½ H<sub>2</sub>O ist.

Vom lufttrockenen Salz lieferten 0.5075 g Substanz 0.2406 g CO<sub>2</sub>, 0.1668 g H<sub>2</sub>O und 0.2249 g CaCO<sub>3</sub>. Letzteres verlor beim starken Glühen über dem Gebläse 0.0872 g CO<sub>2</sub> und lieferte 0.1377 g CaO.

Gefunden wurden demnach: 17.61 pCt. C, 3.65 pCt. H, 19.38 pCt. Ca. Berechnet für  $C_3H_2O_5Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$ : 17.73 pCt. C, 3.45 pCt. H, 19.70 pCt. Ca.

Ferner verloren 0.7906 g bei 150° 0.1769 g  $H_2O = 22.37$  pCt., für  $2\frac{1}{2}H_2O$  berechnen sich 22.17 pCt.

Hauptsächliches Interesse bot jedoch die Darstellung der Aether der Tartronsäure, weil diese ein bequemes Ausgangsmaterial für die weitere Untersuchung bilden. In der That zeigte sich, dass viel leichter als die freie Säure ihre Aether in reinem Zustande gewonnen werden können.

Rührt man tartronsaures Barium, welches für diesen Zweck gar nicht vollständig gereinigt zu sein braucht, mit absolutem Alkohol zu einem mässig dünnen Brei an, leitet man in die Lösung, ohne abzukühlen, Salzsäuregas bis zur Sättigung und lässt den Brei einige Stunden stehen, so erhält man eine ganz steife Masse, die beim Verdünnen mit Wasser kein Oel abscheidet, wohl aber beim Ausziehen mit Aether an diesen eine ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit abgibt. Nach Verjagung des Aethers aus dem Wasserbad destillirt man den Tartronsäureäther über. Er siedet bei ca. 220°.

Ebenso erhält man den Aether, aber nicht in so guter Ausbeute, wenn man das mit Alkohol zu einem Brei vermischte tartronsaure Barium mit etwa der doppelten Menge concentrirter Schwefelsäure, als zur Zersetzung des Bariumsalzes erforderlich ist, versetzt, nach einigem Stehen die Flüssigkeit in Wasser giesst und mit Aether ausschüttelt.

Der mittelst Salzsäure dargestellte Tartronsäureäther lieferte folgende Zahlen:

I. 0.2688 g Substanz gaben 0.4620 g  $CO_2$  und 0.1763 g  $H_2O$ .

Der mittelst Schwefelsäure dargestellte Aether gab bei der Analyse:

II. 0.2192 g Substanz gaben 0.3803 g  $CO_2$  und 0.1433 g  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_3H_2O_5(C_2H_5)_2$	I.	II.
C	47.73	46.88	47.36 pCt.
H	6.82	7.29	7.26 »

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich auch freie Trichlormilchsäure mit Barytwasser in der Weise zersetzt habe, dass die Säure in heisses überschüssiges Barytwasser eingetragen wurde, alsdann die Flüssigkeit, da eine Probe mit Essigsäure schwach angesäuert keinen tartronsauren Baryt als Rückstand hinterliess, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung hinterliess einen stark sauren Rückstand, der auch nach mehreren Tagen im Exsiccator nicht erstarrte und deshalb mit Kaliumcarbonat neutralisirt wurde. So wurden stark glänzende, nicht hygroscopische, in

Wasser leicht lösliche Blättchen erhalten, welche sich als dichloressigsäures Kalium erwiesen.

0.2617 g Substanz gaben 0.1352 g  $K_2SO_4$

0.4106 g Substanz gaben 0.7084 g  $AgCl$ .

	Ber. für $C_2HCl_2O_2K$	Gefunden
K	23.35	23.15 pCt.
Cl	42.52	42.67 »

Dichloressigsäure entsteht aber auch, wie es scheint ausschliesslich, als Nebenproduct bei der Einwirkung von Natronlauge auf Trichlormilchsäureäther. Es wurde nämlich bei einem in grösserem Maassstabe ausgeführten Versuch nach Fällung der Tartronsäure mit Bariumchlorid und schliesslich mit Bleiacetat, um diese Säure völlig zu entfernen, aus der Mutterlauge durch Schwefelsäure der Baryt und der grösste Theil des Bleies ausgefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff völlig entbleit, stark eingedampft, um die freie Essigsäure möglichst zu entfernen, alsdann mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterliess eine grosse Menge Oel, von welchem ein beträchtlicher Theil zwischen  $180-190^\circ$  destillirte, während eine nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit zurückblieb. Der bei  $180-190^\circ$  übergehende, ebenso der im Rückstande gebliebene Antheil lieferten, mit Kaliumcarbonat neutralisirt, Kaliumsalze, welche nahezu den für dichloressigsäures Kalium berechneten Gehalt an Kalium und Chlor besaßen.

In welcher Weise aus Trichlormilchsäureäther als Säure lediglich Dichloressigsäure entsteht, ist nur zu erklären, wenn zugleich Dichloräthylalkohol sich bildet. Denn das nächste Zersetzungsproduct der Trichlormilchsäure muss Dichloraldehyd sein, und es wäre möglich, dass dieser durch die Gegenwart der starken Base im Entstehungsmoment zur Hälfte in Dichloressigsäure, zur anderen Hälfte in Dichloräthylalkohol umgewandelt würde. Ich hoffe die Frage durch eingehendes Studium aller bei der Reaction entstehenden Producte in nächster Zeit discutiren zu können.

Bei dieser Untersuchung bin ich von Hrn. Dr. Bissinger, dem ich meinen besten Dank hiermit ausspreche, unterstützt worden.