

Setzt man mässig verdünnte Jodwasserstoffsäure zu der salzsauren Lösung des Aethers, so scheidet sich das Jodhydrat,



in gelben Prismen ab, die sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser sich lösen und daraus in langen gelben Nadeln krystallisiren. Das Salz schmilzt bei 143.5° . Es scheint $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zu enthalten.

| | Berechnet | Gefunden |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------|
| für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HJ} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | | |
| C | 44.44 | 44.25 pCt. |
| H | 4.56 | 5.31 » |
| J | 36.18 | 35.44 » |

Um die leichte Ersetzbarkeit des Chlors in dem Chlorpyrimidin, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$, noch anderweitig zu constatiren, wurde Letzteres mit Anilin ca. eine halbe Stunde lang erwärmt und dadurch das salzsaure Phenylmethylpyrimidinanilid, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2 \cdot \text{NH C}_6\text{H}_5$, gewonnen. Das Reactionsproduct wurde in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Aether das Chlorhydrat gefällt. Aus Salzsäure umkrystallisirt bildet dasselbe kleine, feine, lange Nadeln, die bei 236° sich schwärzen und bei 240° unter Zersetzung schmelzen.

(Gefunden C = 68.55, H = 6.29, Cl = 12.51 pCt.)

Berechnet C = 68.59, H = 5.38, Cl = 11.93 »)

Die aus dem Chlorhydrat dargestellte freie Base schmilzt bei 150 bis 153° , ihr Nitrat bei $85-87^{\circ}$.

Bei Ausführung dieser Untersuchung bin ich in dankenswerther Weise von den Herren Lifschütz und Bissinger unterstützt worden.

548. A. Pinner: Ueber Tartronsäure.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 26. October.)

Im Verfolg meiner Untersuchung über die aus Trichlormilchsäure zu erhaltende Tartronsäure¹⁾ hat sich herausgestellt, dass die Ausbeute an Säure nicht grösser wird, wenn man den Trichlormilchsäureäther direct mit Barytwasser verseift, so dass ich schliesslich bei der von mir a. a. O. gegebenen Vorschrift, die Verseifung des Aethers mit ca. 4 Molekülen einer 10procentigen, warmen Natronlauge vorzunehmen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 752.

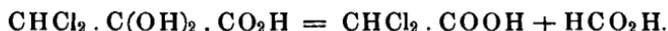
und nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Chlorbaryum die Tartronsäure zu fällen, stehen geblieben bin. Ebenso haben die Versuche, andere unlösliche Salze der Säure zur Trennung von der grossen Menge Chlorbaryum zu verwenden, ungünstige Resultate ergeben. Bei der Fällung mit Bleiacetat in heisser, verdünnter Lösung erhält man einen Niederschlag, der auch nach mehr wie zehnmaligem Auskochen mit heissem Wasser noch stark chlorhaltig sich zeigte, weil höchst wahrscheinlich ein sehr schwer zersetzbares Doppelsalz von tartronsaurem Blei und Chlorblei sich bildet. Quecksilberchlorid wird namentlich in der Wärme schnell von Tartronsäure reducirt und der krystallinische Niederschlag besteht lediglich aus Quecksilberchlorür. Die Salze der Schwermetalle, welche sonst noch versucht wurden (Kupfer-, Zink-, Cadmiumsalze) lieferten schleimige, schlecht auswaschbare Niederschläge.

Ferner zeigte sich bei der Darstellung des Tartronsäureäthers nach der früher schon erwähnten Methode, nämlich Einleiten von Salzsäuregas in das mit absolutem Alkohol versetzte Barytsalz, dass nur ein Theil der Säure in den leicht zu reinigenden, neutralen Aether übergeführt wird. Denn saugt man die alkoholische Lösung von dem entstandenen Chlorbaryum ab und versetzt sie mit Aether, so erhält man zwei Schichten, deren obere (ätherische) den neutralen, deren untere aber wahrscheinlich den sauren Aether enthält. Denn diese untere giebt auf Zusatz von Barytwasser wieder einen starken Niederschlag von tartronsaurem Baryt.

Der Tartronsäureäther, $C_3H_2O_5(C_2H_5)_2$, siedet bei 222—225°, zersetzt sich leicht durch Wasser und schon durch die Feuchtigkeit der Luft und wird durch Ammoniak leicht in das Amid übergeführt. Bei der Rectification grösserer Mengen von Aether und namentlich bei der Ueberführung des stets erhaltenen Vorlaufs, der hauptsächlich aus Alkohol besteht, in Amid, hat sich gezeigt, dass neben der Tartronsäure stets kleine Mengen von Oxalsäure bei der Verseifung des Trichlormilchsäureäthers entstehen, was mir früher entgangen war.

Endlich sei noch erwähnt, dass ich ausser Dichloressigsäure keine weiteren Nebenproducte bei der Darstellung der Tartronsäure habe isoliren können. Es sind also bis jetzt ausser der normal und in leicht zu erklärendem, chemischen Process sich bildenden Tartronsäure Dichloressigsäure und in sehr untergeordneter Menge Oxalsäure constatirt worden, deren Entstehung eine Reduction voraussetzt. Um derartige durch Reduction entstandene Säuren aufzufinden, wurde Trichlormilchsäureäther auf gewöhnliche Weise mit Natronlauge verseift, das Reactionsproduct mit der Hälfte der berechneten Menge Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Das saure Destillat wurde mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Salzurückstand so lange aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bis er völlig frei von beigemengtem

Chlornatrium war. Das so gereinigte Salz enthielt lufttrocken 33.24 pCt. Chlor und 20.59 pCt. Natrium und besass stark reducirende Eigenschaften, so dass es ein Gemenge von dichloressigsäurem und ameisen-säurem Natrium zu sein schien. Dichloressigsäures Natrium enthält 47.02 pCt. Chlor und 15.23 pCt. Natrium. Allein ich habe vergeblich aus diesem Gemenge ameisensaures Blei in reinem Zustande zu gewinnen mich bemüht. Die Entstehung von Ameisensäure würde die gleichzeitige Bildung von Dichloressigsäure aus der Trichlormilchsäure leicht erklären:



Das Tartronamid, $\text{CONH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CONH}_2$, habe ich durch Uebergiessen des Aethers mit überschüssigem Ammoniak (am besten wählt man wässriges Ammoniak) bereitet. Aus der klaren Lösung krystallisirt allmählich in anscheinend monosymmetrischen, langgezogenen, sechsseitigen Blättchen, die zu Drusen sich vereinigen, das Amid aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 195—196°, ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, wenig in Alkohol löslich und unterscheidet sich durch diese Eigenschaften leicht von dem unschmelzbaren Oxamid.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|-----------|----------|-------|------------|
| C | 30.51 | 30.82 | 30.42 | 30.82 pCt. |
| H | 5.08 | 5.38 | 5.32 | 5.30 » |

Dagegen ergaben die Stickstoffbestimmungen nach der Dumaschen Methode stets ein zu hohes Resultat, und zwar, weil sich stets, wie wiederholt constatirt wurde, Stickoxyd gebildet hatte. So wurden gefunden Stickstoff 27.06, 29.55, 29.47 pCt., während die Substanz nur 23.73 pCt. enthält. Beim Glühen mit Natronkalk allein wurde zu wenig Stickstoff gefunden (21.48 pCt.) und auch beim Mischen der Substanz mit der dreifachen Menge Zucker, um den hohen Gehalt derselben an Sauerstoff zu paralysiren, wurden nur 22.61 pCt. statt 23.73 pCt. Stickstoff erhalten. Gleichwohl ist die Substanz vollkommen rein gewesen, denn derselbe Schmelzpunkt wurde nicht nur bei verschiedenen Darstellungen, sondern auch bei häufigerem Umkrystallisiren des Amids immer wieder gefunden.