

455. Max Polonowsky: Zur Condensation des Glyoxals mit Acetessigester.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte wird in einer Notiz von Fittig und Schlosser¹⁾ die Identität der von mir aus Glyoxal und Acetessigester erhaltenen Säuren mit der Methronsäure resp. Pyrotritorsäure für höchst wahrscheinlich erachtet. Auf eine »überaus grosse Aehnlichkeit« aller dieser Säuren hatte ich selbst bereits aufmerksam gemacht, mich dabei aber trotzdem für ihre Verschiedenheit ausgesprochen, speciell bei den Dicarbonsäuren in Folge der Schmelzpunktsdifferenz²⁾. Die von mir erhaltene Säure schmilzt bei 207°, während der Schmelzpunkt der Methronsäure nach der bisher allein zugänglichen und bekannten Publication³⁾ um 8° tiefer liegen sollte und erst jetzt zu 204—205° angegeben wird. Auch die Monocarbonsäure, welche aus der Dicarbonsäure entsteht, ist als »äusserst ähnlich der Pyrotritorsäure« bezeichnet worden; doch zeigt die von mir erhaltene Monocarbonsäure auch hier einen etwas höhern Schmelzpunkt und auch noch gewisse, allerdings geringere Abweichungen⁴⁾. Sollte sich die immerhin noch nicht bewiesene Identität der Monocarbonsäure aus Glyoxal und Acetessigester mit der Pyrotritorsäure einmal herausstellen, so spricht dies indess noch gar nicht entschieden für die von Fittig angenommene Constitution des diesen Säuren zu Grunde liegenden Kerns und der Dicarbonsäure selbst. Denn diese letztere kann auch bei eventuell nachgewiesener Identität der Monocarbonsäure mit der Pyrotritorsäure trotzdem Sylvancarbonessigsäure sein. Es müsste ein Vorgang, den ich ebenfalls für sehr möglich erachtet habe.

Wenn nun zweitens die Methronsäure mit dieser Dicarbonsäure aus Glyoxal und Acetessigester identisch wäre, so würde daraus nur

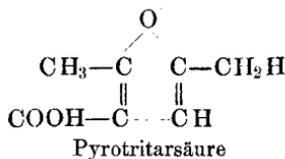
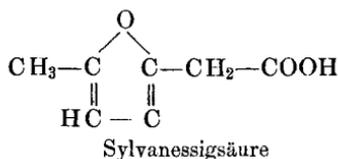
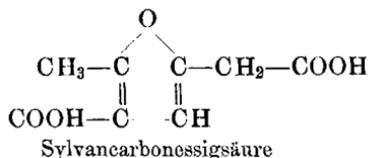
1) Diese Berichte XXI, 2135.

2) Ann. Chem. Pharm. 246, 23.

3) Diese Berichte XVIII, 2526.

4) Die Bemerkung Fittig's über die angeblich von mir unrichtig angestellte Böttinger'sche Reaction der Pyrotritorsäure beruht auf einem Missverständnisse. Ob genau nach Böttinger verfahren worden ist, kommt für die Identitätsfrage gar nicht in Betracht, sondern nur der von mir beobachtete Unterschied, dass beim Behandeln der neutralen Lösungen mit Bromwasser die Pyrotritorsäure unter genau gleichen Bedingungen das von Böttinger als charakteristisch für diese Säure beschriebene, sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe lösende Product lieferte, während die Sylvanessigsäure diese Reaction nicht gab.

alsdann bei der Destillation nur das α -Carboxyl der Seitenkette und nicht das des Kerns abgespalten werden,



folgen, dass die Methronsäure auch Sylvancarbonsäure sein könnte¹⁾. Denn die Reaction zwischen Glyoxal und Acetessigeste r führt, wenigstens meiner Ansicht nach, viel ungezwungener und übersichtlicher zu Furfuran- als zu Tetrylonformeln, und ich kann nicht einsehen, wie Fittig, wenn er unbeeinflusst nur diese Thatsachen ins Auge fasst, sogar im Falle der Identität aller dieser Säuren eine gewichtige Thatsache zu Gunsten seiner Auffassung dieser Körperklasse erblickt. Allerdings muss zugestanden werden, dass die Bildung dieser Säuren aus den zweibasischen Fettsäuren und Acetessigeste r mit der Furfuranformel direct nicht vereinigt werden kann; dem ist aber zu entgegen, dass das Verhalten dieser Säuren nicht durch eine einzige Reaction auf die Tetrylonformel, sondern durch alle Reactionen auf die des Furfurans verweist. Ob bei der Fittig'schen Condensation, welche bei hoher Temperatur und wohl nicht glatt verläuft, etwa Umlagerungen angenommen werden könnten, bleibe dahingestellt.

Ich wiederhole indess, was ich bereits in meiner Abhandlung betont habe, dass ich hiermit den Fittig'schen Formeln keineswegs widersprechen will, sondern ich behaupte nur, dass die von mir aufgefundenen Thatsachen weder für die Paal- und Knorr'sche Auffassung der Pyrotritorsäuregruppe als Furfuranderivate, noch für diejenige von Fittig als Abkömmlinge des Tetrylons eine Stütze liefern können, indem die Reaction zwischen Glyoxal und Acetessigeste r in beidem Sinne, aber eher noch ungezwungener in dem ersteren, gedeutet werden könnte.

¹⁾ Da die »Sylvanessigcarbonsäure« von mir viel schärfer charakterisirt worden ist, als dies in der erwähnten Publication Fittig's (diese Berichte XVIII, 2526) für die »Methronsäure« geschehen ist, so glaube ich die Entscheidung über die Identitätsfrage den Entdeckern der letzteren überlassen zu sollen.