an der Grenze des Ultraviolett einen weiteren bei $\lambda = 435$ unscharf und ferner einen dritten bei 300 im Ultraviolett. Das gelbgrüne dreisäurige stimmt dagegen so gut wie völlig überein mit dem gelbgrünen zweisäurigen des holochinoiden Phenazthioniums, muß demnach sicher orthochinoid sein. Durch die letztere Feststellung rücken die einfachsten Phenazthionium-Salze nunmehr völlig an die Seite der einfachsten Phenazonium-Salze, da auch dieselbe Absorption bei dem höchstsäurigen Salze des Lauthschen Violetts und des Methylenblaus sich wiederfindet. Alle diese höchstsäurigen Salze zeigen dieselbe gelblichgrüne Nuance und die Absorption des zweisäurigen Phenazthioniums, müssen demnach orthochinoid sein.

Beim Dimethyl-phenazthionium läßt sich die Tatsache, daß das teilchinoide Sulfat in konzentrierter Schwefelsäure schon durch den Sauerstoff der Luft holochinoid wird, im Spektroskop sehr schön verfolgen. Die sofort erhaltene Auslöschung $\lambda = 547, 511$ und $451 \mu\mu$, letztere beiden schwach, ist für das fuchsinrote, teilchinoide Salz charakteristisch, während in kurzer Zeit, besonders schnell bei vorsichtigem Erwärmen, die Absorption sich auf diejenige des Sulfoxyds in konzentrierter Schwefelsäure $\lambda = 516, 487, 286 \mu\mu$ einstellt und sich dann auch bei Zusatz von etwas Wasserstoffsulfoxyd nicht weiter ändert.

Umgekehrt verwandelt sich die orangegelbe holochinoide Lösung des einsäurigen Dimethyl-phenazthioniums in verdünnter Säure sehr schnell in die rote teilchinoide zurück, was ebenfalls das Spektroskop bestätigt.

Lausanne, Organ. Laboratorium der Universität.

Mülhausen i. E., Laboratorium der höheren Chemieschule,
6. August 1914.

423. O. v. Friedrichs: Über eine neue Darstellungsmethode der Tartronsäure.

(Eingegangen am 30. Oktober 1914.)

Von den Methoden, welche bei der Darstellung von Tartronsäure zur Anwendung gelangen können, ist als die geeignetste die von Behrend und Osten¹⁾ entdeckte angesehen, welche bekanntlich darin besteht, daß Weinsäure mit einem Gemisch von stärkster Salpetersäure ($D = 1.52$) und Phosphorpentoxyd etwa zwei Wochen

¹⁾ A. 348, 154 [1905].

lang stehen bleibt. Diese gibt nach den Angaben der Entdecker eine vortreffliche Ausbeute.

Schneller und ebenfalls in recht guter Ausbeute wird Tartronsäure gewonnen, wenn man von dem nunmehr im Handel erhältlichen Biresorcin ausgeht, welches Barth und Schreder¹⁾ neben Phloroglucin und kleinen Mengen Brenzcatechin beim Schmelzen des Resorcins mit Natriumhydroxyd erhielten. Das Biresorcin wurde von den Entdeckern als symmetrisches Tetraoxy-biphenyl auf Grund der Vorstellung angesehen, daß ebenso wie durch Lockerung des *m*-symmetrischen Wasserstoffatoms im Resorcin-Moleküle und Einschiebung eines Sauerstoffatoms an dieser Stelle Phloroglucin gebildet wird, so auch durch die Wegoxydation dieser Wasserstoffatome in zwei Resorcin-Molekülen diese zu Biresorcin zusammentreten. Trotz mehrerer späteren Untersuchungen über diese Verbindung ist die Konstitution bis jetzt nicht vollständig ermittelt worden.

In der Hoffnung, etwa zu konstitutionsermittelnden Oxydationsprodukten zu gelangen, habe ich das Biresorcin mit rauchender Salpetersäure behandelt und dabei außer wechselnden Mengen eines rötlich gefärbten Nitrokörpers Tartronsäure erhalten. Die sich unter Aufspaltung der Benzolkerne vollziehende Bildung der Säure wird am leichtesten verstanden, wenn man für Biresorcin die symmetrische Formel annimmt, sie könnte danach durch nachstehende Gleichung veranschaulicht werden:

Da der Reaktionsmechanismus bei der Oxydation mit Salpetersäure sich nicht kontrollieren läßt, ist es nicht ausgeschlossen, daß ein Teil des Ausgangsmaterials oder vielleicht des Moleküls zu Kohlensäure verbrannt wird.

Wurde Biresorcin in kleinen Portionen in die rauchende Salpetersäure eingetragen, so trat unter Dunkelfärbung der Säure eine heftige Reaktion ein, welche durch gelindes Kühlen mit Wasser gemäßigt wurde. Nach einiger Zeit schied sich in dem Kolben eine feste Krystallmasse aus, welche auf Tonteller von der anhaftenden Mutterlauge befreit wurde. Das Produkt bestand zum größeren Teile aus der farblosen, wohlkrystallisierenden Tartronsäure, zum geringeren Teile aus der rötlich gefärbten Nitroverbindung. Beide

¹⁾ B. 12, 503 [1879].

Körper sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther ist die Nitroverbindung schwer löslich, und die beiden Körper konnten deshalb mit diesem Lösungsmittel leicht von einander getrennt werden.

Die Identität der Tartronsäure wurde in folgender Weise festgestellt. Sie krystallisierte in farblosen, im Exsiccator leicht verwittrten Tafeln und zeigte den Schmp. 187°. Das Bariumsalz war flockig und in sehr viel kochendem Wasser löslich, das wenig lösliche Silbersalz krystallisierte in Nadeln.

Für die Analyse wurde die luftgetrocknete Säure benutzt.

0.3062 g Sbst.: 0.3064 g CO₂, 0.0988 g H₂O. — 0.4128 g Sbst.: 0.4151 g CO₂, 0.1232 g H₂O.

C₃H₄O₅ + 1/2 H₂O. Ber. CO₂ 27.91, H 3.88.

Gef. » 27.29, 27.46, » 3.61, 3.34.

Molekulargewichts-Bestimmung in 14.86 g Essigsäure:

0.1463 g Sbst.: 0.286° Depression. — 0.2080 g Sbst.: 0.384° Depression.
— 0.2876 g Sbst.: 0.500° Depression.

Ber. Mol.-Gew. 129. Gef. 134, 142, 152.

Die Analyse des Bariumsalzes wurde durch Abdampfen mit konzentrierter Schwefelsäure und Erhitzen bis zum konstanten Gewichte ausgeführt.

0.5340 g Sbst.: 0.4908 g BaSO₄.

BaH₂C₃O₅. Ber. Ba 53.79. Gef. Ba 54.08.

Wie aus folgenden Versuchen hervorgeht, kann die Oxydation des Biresorcins so geleitet werden, daß das feste Reaktionsprodukt beinahe völlig aus Tartronsäure besteht und daß somit nur verhältnismäßig kleine Mengen der Nitroverbindung entstehen.

Versuch 1. 1 g Biresorcin wurde portionsweise mit 5 ccm rauchender Salpetersäure von Zimmertemperatur versetzt. Eine kräftige Selbsterwärmung fand statt; nachdem die Reaktion aufgehört hatte, wurde vorsichtig erwärmt, bis von neuem Gasentwicklung eintrat, wonach die Reaktion von selbst zu Ende gebracht wurde. Nach Erkalten resultierte eine halbfeste Krystallmasse, die auf Tonteller in ein gelbbraunes Pulver überging, in welchem farblose Nadeln von Tartronsäure wahrgenommen werden konnten. Festes Rohprodukt 44 cg.

Versuch 2. 1 g Biresorcin wurde, wie in Versuch 1 angegeben, mit 5 ccm rauchender Salpetersäure versetzt; dann wurde Säure in kleinen Portionen hinzugefügt und hierauf jedesmal erwärmt. Im ganzen wurden 8 ccm Säure verbraucht. Festes Produkt 45 cg.

Versuch 3. 5 ccm rauchende Salpetersäure wurden unter Kühlung durch kaltes Wasser mit 1 g Biresorcin in kleinen Portionen versetzt. Hierauf wurde erwärmt, bis die Hauptmenge der Säure verbraucht war. Nach Erkalten blieb eine Krystallmasse übrig, aus farblosen Nadeln von Tartronsäure und einer nicht unbeträchtlichen Menge Nitroverbindung bestehend. Gesamtausbeute nach Trocknen 60 cg.

Versuch 4. 10 ccm rauchende Salpetersäure wurden unter Abkühlung mit 1 g Biresorcin in kleinen Portionen versetzt; dann wurde der Kolben aus dem Wasser herausgehoben, worauf die Reaktion mit Heftigkeit eintrat und 5—10 Minuten dauerte, nach welcher Zeit auf dem Wasserbade bis zu derselben Konsistenz wie im vorigen Versuch eingedampft wurde. Der feste Rückstand bestand fast ausschließlich aus Tartronsäure in der Form großer, hübscher Tafeln, hier und da mit vereinzelt rötlichen Körnern vermischt. Ausbeute an fester Substanz 67 cg.

Versuch 5. Die rauchende Säure, 10 ccm, wurde erhitzt und dann portionsweise mit 1 g Biresorcin versetzt. Wie im vorigen Versuch wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Das feste Produkt war gelblich braun und enthielt die Tartronsäure als Tafeln, die Nitroverbindung in nicht unbeträchtlicher Menge. Gesamtmenge 64 cg.

Das bei jedem Versuche gewonnene feste Produkt wurde mit kleinen Mengen kalten Äthers farblos gewaschen; die zurückbleibende Menge Tartronsäure ergibt sich aus der Tabelle unter II. Die Säure wurde aus Äther umkrystallisiert (Menge s. III), die Mutterlauge mit dem Waschäther vermischt; nach Konzentrieren dieser Lösung bildeten sich nicht völlig reine Krystalle von Tartronsäure, deren Menge aus IV hervorgeht.

Versuch:	1.	2.	3.	4.	5.
I. Festes Rohprodukt . . .	44 cg	45 cg	60 cg	67 cg	64 cg
II. Tartronsäure nach Waschen mit Äther	23 »	28 »	26 »	43 »	33 »
III. Tartronsäure nach Umkrystallisieren	13 »	17 »	16 »	31 »	19 »
IV. Tartronsäure aus der Mutterlauge	11 »	14 »	13 »	18 »	14 »
V. Tartronsäure, Totalmenge in % des angewendeten Biresorcins	24%	31%	29%	48%	33%

Aus der Tabelle erhellt ohne weiteres, daß die Darstellung der Tartronsäure aus Biresorcin, wenigstens beim Arbeiten mit geringer Menge Substanz, am besten nach dem in Versuch 4 angegebenen Verfahren ausgeführt wird.

Stockholm, Oktober 1914.