

Ueber die Carboxytartronsäure und die Constitution des Benzols;

von *Aug. Kekulé*.

Die Constitution des Benzols ist in den letzten beiden Jahrzehnten vielfach Gegenstand der Speculation und der Discussion gewesen. Nachdem ich vor etwa 18 Jahren meine Ansichten über die Constitution der aromatischen Verbindungen veröffentlicht und dabei auch die Vorstellung mitgetheilt hatte, die mir zur jener Zeit in Betreff der Constitution des Benzols selbst als die wahrscheinlichste erschien, sind zahlreiche andere Hypothesen über die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs veröffentlicht und selbstverständlich ebensoviel Benzolformeln mitgetheilt worden. Die meisten der in Discussion gezogenen Hypothesen stimmen mit der von mir ausgesprochenen in den hauptsächlichsten Grundgedanken überein. Sie beruhen auf der Valenztheorie und der auf diese begründeten Vorstellung über die Art der Bindung der die Molecule zusammensetzenden Atome, einer Vorstellung, die man nach Butlerow's Vorschlag jetzt als Structurtheorie zu bezeichnen gewohnt ist. Sie haben weiter das gemeinsam, dafs sechs vierwerthige Kohlenstoffatome in ringförmiger Bindung gedacht werden.

Diesen Hypothesen, die sämmtlich durch sogenannte Structurformeln ausgedrückt werden können, stehen dann andere zur Seite, die von wesentlich verschiedenen Grundgedanken ausgehen. Die Autoren dieser zweiten Gruppe von Hypothesen über die Constitution des Benzols sind Gegner der Valenztheorie, oder wenigstens der auf die Valenztheorie begründeten Structurtheorie. Die Grundgedanken ihrer Vorstellungen sind der Gerhardt'schen Typentheorie entlehnt, und die Formeln, durch welche diese Vorstellungen zum Aus-

druck gebracht werden, können daher als typische Benzolformeln bezeichnet werden.

Wenn man für den Augenblick von der Verschiedenheit der durch die chemischen Formeln ausgedrückten Grundgedanken absieht, — also die Frage unerörtert läßt, ob die Grundgedanken der Structurtheorie richtig sind, oder nicht —, so erkennt man leicht, daß alle bisher in Vorschlag gebrachten typischen Benzolformeln mit der einen oder der anderen der schon vorher in Discussion gezogenen Structurformeln zusammenfallen. Man findet namentlich, daß die von E. v. Meyer *) vor Kurzem mitgetheilte Benzolformel und ebenso die von Mendelejeff **) in neuester Zeit vorgeschlagene mit der sogenannten Prismenformel der Structurchemiker übereinstimmen. Alle thatsächlichen Gründe, die für oder gegen eine bestimmte Structurformel sprechen, haben also genau denselben Werth in Betreff der dieser Structurformel entsprechenden typischen Benzolformeln.

Durch zahlreiche in neuerer Zeit festgestellte Thatsachen ist nun mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen, daß einzelne der früher discutirten Benzolformeln offenbar unzulässig sind. Bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse stehen sich nur noch zwei Ansichten über die Constitution des Benzols gegenüber, von welchen die eine in der von mir ursprünglich vorgeschlagenen sogenannten Sechseckformel oder Ringformel, die andere in der sogenannten Prismenformel ihren Ausdruck findet.

In der neuesten Zeit ist nun eine Thatsache bekannt geworden, die von allen Chemikern, die seitdem Gelegenheit hatten über diesen Gegenstand zu schreiben, als ein gewich-

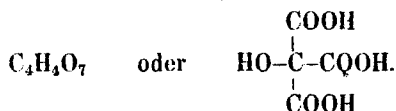
*) Ausführliches Lehr- und Handbuch der organischen Chemie von H. Kolbe, zweite Auflage bearbeitet von E. v. Meyer (1882) Bd. II, S. 387.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 1366.

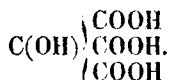
tiges Argument gegen meine Ansicht über die Constitution des Benzols angesehen wird. Ich meine die Bildung der Carboxytartronsäure aus Brenzcatechin.

Im Jahre 1879 hatte Gruber*), als er Protocatechusäure in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure behandelte, die Bildung einer Säure beobachtet, welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, ein nahezu unlösliches Natronsalz zu bilden. Später erhielt Barth**) dieselbe Säure bei gleicher Behandlung des Brenzcatechins. In neuester Zeit fand sie Werzig***) unter den Producten der Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajacol.

Gruber hatte, gestützt auf die Analyse des Natronsalzes und auf die Beobachtung, daß dieses Salz leicht in Kohlensäure und tartronsaures Natron zerfällt, die aus Protocatechusäure erhaltene Säure als Carboxytartronsäure bezeichnet und ihr die folgende Formel beigelegt :



Name und Formel wurden dann von Barth adoptirt und bald allgemein angenommen. Auch der Vertreter der Kolbe'schen Richtung, E. v. Meyer†), schloß sich dieser Ansicht in Betreff der Constitution an; er wählte den allerdings passenderen Namen : Oxymethintricarbonsäure, der übrigens genau denselben Gedanken ausdrückt und schrieb die Formel :



*) Berichte der Wiener Academie, 9. Januar 1879; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 514.

) Berichte der Wiener Academie, 18. November 1880; Wiener Monatshefte **1, 869.

***) Berichte der Wiener Academie, 9. November 1882; Wiener Monatshefte **3**, 825.

†) Kolbe's Organische Chemie, von E. v. Meyer II, 129, 394 und 484.

Die Wichtigkeit, welche man dormalen der Carboxytrartronsäure zuschreibt, beruht offenbar wesentlich auf den weitgehenden Schlüssen, die man aus ihrer Bildung aus Brenzcatechin ziehen zu können geglaubt hat. Barth knüpft an seine schönen Beobachtungen eine Reihe von Betrachtungen, die ich mit einigen unwesentlichen Kürzungen hier wiedergebe:

„Fasst man die Bildung einer vier Kohlenstoffatome enthaltenden *dreibasischen Säure*, deren Constitution nicht zweifelhaft sein kann, aus Brenzcatechin ins Auge, so bieten sich zur Erklärung dieser Bildung nur zwei Annahmen:

1) Der Benzolkern wird gesprengt, ein Rest von C_3 nimmt am mittleren Kohlenstoffatom noch ein Kohlenstoffatom auf, und zugleich werden alle Endkohlenstoffe in Carboxyle verwandelt. Die Carboxytrartronsäure entstünde also durch einen Aufbau aus einfacheren Resten, also durch Synthese, und zwar bei einem Proceß, der als deutlicher Zersetzungsproceß erscheint, und unter Bedingungen, bei welchen es mehr als unwahrscheinlich erscheint, daß sich ein so labiler, leicht zersetzlicher Körper aus Bruchtheilen zusammensetze.

2) Der Benzolkern zerfällt. Dasjenige Kohlenstoffatom, welches in der Carboxytrartronsäure mit drei anderen gebunden ist, hat diese Bindungen schon im Benzolkern. Die Carboxytrartronsäure ist also ein Zwischenproduct. Sie entsteht nicht durch Aufbau, sondern durch Abbau. Nur so läßt sich ihre Entstehung ungezwungen deuten.

Es muß also im Benzol jedenfalls *ein* Kohlenstoffatom mit *drei* anderen verbunden sein. Dann muß aber dieselbe Annahme auch für die anderen fünf Kohlenstoffatome gemacht werden. Das Benzol enthält also nicht drei doppelte und drei einfache, sondern neun einfache Bindungen. Mit einem Wort, man muß die Ringformel oder Sechseckformel verlassen und zur Prismenformel übergehen.“

Die Argumentation hat auf den ersten Blick etwas Be-

stechendes und sie ist auch, so weit ich sehen kann, von allen Chemikern, die seitdem über die Constitution des Benzols zu schreiben Gelegenheit hatten, als beweisend anerkannt worden *).

Sieht man etwas näher zu, so machen sich doch Bedenken geltend.

Zunächst hätte füglich der Versuch gemacht werden können, mit Zugrundlegung der alten Benzolformel die Bildung der Carboxytartronsäure zu erklären, ohne dabei den allerdings unwahrscheinlichen Wiederaufbau aus vorher entstandenen Bruchstücken anzunehmen. Ein leidlich analoger und die Erklärung vielleicht erleichtender Fall ist seit langer Zeit bekannt in der Bildung von Benzoësäure bei der Oxydation des Benzols **). Da hier der Eintritt einer Carboxylgruppe in das Benzol unwahrscheinlich erschien, haben Schultz und ich ***) die Vermuthung ausgesprochen, es entstehe wohl vorübergehend Diphenyl und aus diesem bei weiterer Oxydation Benzoësäure. Dieser Annahme hat sich dann E. v. Meyer angeschlossen †). Eine ähnliche Annahme hätte auch, und vielleicht mit größerer Wahrscheinlichkeit, für das Dioxymol : Brenzcatechin gemacht werden können, weisen doch die schönen Versuche Hofmann's ††) über die Umwandlung

*) Vergl. z. B. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie S. 794; Laubenheimer, Grundzüge der organischen Chemie S. 413; R. Meyer, Erlenmeyer's Lehrbuch der organischen Chemie, Abth. II, S. 101; Kolbe's Lehr- und Handbuch der organischen Chemie, bearbeitet von E. v. Meyer, S. 393, 394 und 484; R. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1826.

) Carius, diese Annalen **148, 50; Coquillon, Compt. rend. **80**, 1089.

***) Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie, III, 384.

†) Kolbe's Lehr- und Handbuch, bearbeitet von E. v. Meyer, S. 620.

††) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 335.

des Dimethylpyrogallols in Cörolignon darauf hin, daß Oxybenzole unter Umständen leicht in Diphenylderivate übergehen. Man hätte also annehmen können, aus dem Brenzcatechin entstehe zunächst Tetraoxydiphenyl, aus diesem bei weiterer Oxydation Dioxybenzoesäure (Protocatechusäure) und dann, wie bei den Gruber'schen Versuchen, Carboxytartronsäure.

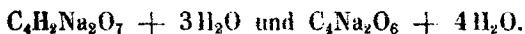
Derartige Betrachtungen sind, wie ich nachher zeigen werde, gegenstandslos; sie hätten nur Zweck, wenn der Carboxytartronsäure die ihr zugeschriebene Constitution wirklich zukäme. Ein Zweifel an der Richtigkeit dieser Constitutionsformel scheint nun freilich Niemanden gekommen zu sein, und doch hätte man sich die Frage vorlegen können, ob eine thatsächliche Berechtigung zur Annahme dieser Constitutionsformel vorhanden ist.

Schon der Umstand, daß aus dem Benzol, nach den bekannten Versuchen von Carius, Fumarsäure (Phenakonsäure) erhalten werden kann, hätte vorsichtig machen können; dabei spielt freilich die immer noch mysteriöse Trichlorphenomalsäure, über welche ich demnächst berichten zu können hoffe, eine wesentliche Rolle. Aber die Fumarsäure enthält immerhin, wie die Carboxytartronsäure, vier Kohlenstoffatome, und in ihr ist keines mit den drei anderen in directer Bindung anzunehmen. Man hätte also die Frage in Erwägung ziehen können, ob etwa der Carboxytartronsäure eine der Fumarsäure ähnliche Constitution zukomme.

Weiter konnte die Thatsache Verdacht erwecken, daß die Carboxytartronsäure nur ein Dinatriumsalz erzeugt, während sie als Oxytricarbonsäure doch wohl dreibasisch sein sollte. Dieses Natriumsalz war freilich in der Regel mittelst Natriumcarbonat dargestellt worden, aber schon Gruber hatte beobachtet, daß es von verdünnter Natronlauge nicht verändert wird, und Barth hatte weiter gefunden, daß man

es sogar mittelst Natronhydrat darstellen kann. Dem von Barth untersuchten Barytsalz konnte keine Beweiskraft zugeschrieben werden. Wenn man auch annimmt, das analysirte Präparat sei ein einheitlicher Körper gewesen, so war doch immer zu bedenken, daß das Baryum unter Umständen basische Salze erzeugt und daß es bisweilen sogar den Wasserstoff von Hydroxylen zu ersetzen vermag.

Die Versuche von Gruber und von Barth hatten offenbar nur die empirische Zusammensetzung des carboxytartronsauren Natrons festgestellt. Sie hatten gezeigt, daß dem krystallisirten Salz die empirische Formel $C_4H_3Na_2O_{10}$ zukommt. Da Barth 2 Mol. H_2O durch Erwärmen austreiben konnte, so lag zunächst eine Berechtigung zu der Annahme vor, das Salz sei $C_4H_4Na_2O_8 + 2H_2O$. Weil das Trocknen nur bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur ausgeführt werden konnte, durfte man weiter mit einer gewissen Berechtigung annehmen, es sei nicht alles Wasser ausgetrieben worden. Man hatte dann die Wahl zwischen folgenden Formeln :



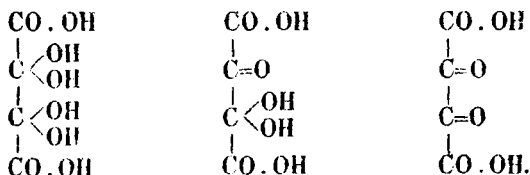
Gruber und Barth bevorzugten die erste dieser Formeln, weil sie die Zersetzung des Salzes in Kohlensäure und tartronsaures Natron als directe Spaltung deuten wollten. Man wird zugeben, daß die letzte Formel ebensowohl zulässig ist; nur muß dann die Annahme gemacht werden, die Spaltung erfolge unter Aufnahme von Wasser.

Festgestellt ist also nur, daß die Carboxytartronsäure durch eine der drei folgenden Formeln ausgedrückt wird :



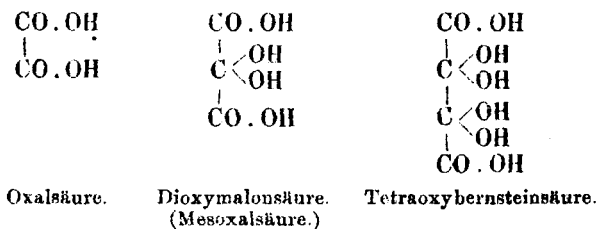
Fragt man sich nun, ob eine dieser Formeln (oder vielleicht alle) so zergliedert werden kann, daß sie die Constitution einer *zweibasischen* Säure ausdrückt, welche in Kohlen-

säure und Tartronsäure zu zerfallen vermag, so kommt man zu Folgendem :

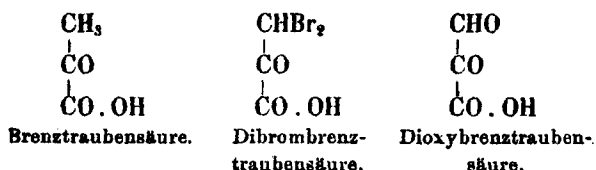


Zunächst ist es einleuchtend, daß diese drei Formeln, nach allen an ähnlich constituirten Substanzen (z. B. Mesoxalsäure, Brenztraubensäure u. s. w.) gemachten Erfahrungen, offenbar denselben Körper ausdrücken, oder wenigstens Substanzen, die mit ausnehmender Leichtigkeit in einander übergehen.

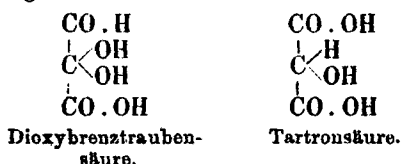
Die Existenz einer derartigen Verbindung, die man als Dioxysäure oder als Tetraoxybernsteinsäure bezeichnen könnte, kann a priori nicht für unwahrscheinlich gelten. Sie würde offenbar eine zweibasische Säure sein und sich in einfacher Weise an die Oxalsäure und Mesoxalsäure anschließen :



Man sieht weiter, daß eine so constituirte Substanz bei Abspaltung von Kohlensäure aller Wahrscheinlichkeit nach Tartronsäure erzeugen muß. Es wird dann, wenn man für den Augenblick die letzte der drei oben gegebenen Formeln benutzt, in erster Linie die Säure $\text{COH}-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$ gebildet, die man als eine Aldehydketonsäure bezeichnen könnte und die zu der Brenztraubensäure in einfacher Beziehung steht, so zwar, daß sie als Dioxysäure der Brenztraubensäure erscheint :



Nun weiß man durch die Versuche von Grimaux *), daß die aus Brenztraubensäure dargestellte Dibrombrenztraubensäure bei Behandlung mit Baryt nicht die ihr direct entsprechende Dioxybrenztraubensäure erzeugt, sondern daß statt dieser durch eine Art intramolecularer Atomverschiebung Tartronsäure gebildet wird :



Danach darf man wohl annehmen, daß auch bei anderen Reactionen, bei welchen eigentlich Dioxybrenztraubensäure gebildet werden sollte, statt dieser Tartronsäure entstehen werde.

Diese Betrachtungen mußten es wahrscheinlich machen, daß die Carboxytartronsäure nichts anderes ist als Dioxyweinsäure, oder, was dasselbe besagt, Tetraoxybernsteinsäure.

Wenn diese Vermuthung richtig ist, so muß sich die Carboxytartronsäure zu Weinsäure reduciren und umgekehrt durch Oxydation aus Weinsäure darstellen lassen.

Umwandlung der Carboxytartronsäure in Weinsäure.

Da das carboxytartronsaure Natron in Wasser und in schwach alkoholischen Flüssigkeiten so gut wie unlöslich ist, und da es bei Anwesenheit derartiger Flüssigkeiten schon bei verhältnißmäßsig niederer Temperatur in Kohlensäure und

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 903. — Bull. soc. chim. 1877, 440.

tartronsaures Natron zerfällt, schien von vornherein ein Reduktionsversuch mit Natriumamalgam nur wenig Aussicht auf Erfolg zu bieten. Er wurde nichts destoweniger angestellt, gab aber wenig befriedigende Resultate. Aus der bei der Reaction gebildeten Säure wurden verschiedene Kalksalze erhalten, deren Calciumgehalt annähernd dem für tartronsauren Kalk berechneten entsprach. Es war offenbar viel Tartronsäure gebildet worden.

Bessere Resultate konnten bei einer Reduction in saurer Lösung erwartet werden. Weifs man doch schon aus den Versuchen von Barth, dafs die Carboxytartronsäure in salzsaurer Lösung wenigstens während kurzer Zeit beständig ist.

Bei einem Vorversuch wurden 10 g carboxytartronsaures Natron in viel Salzsäure gelöst und dann eine reichliche Menge von metallischem Zink zugegeben, so dafs eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoff eintrat. Das Gemenge wurde 24 Stunden, unter zeitweisem Zusatz von Salzsäure, sich selbst überlassen. Schliesslich wurde erwärmt, vom unangegriffenen Zink abgegossen, das gelöste Zink mit kohlensaurem Natron gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit essigsaurem Blei versetzt. Das so erhaltene Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und der abfiltrirten und erwärmten Flüssigkeit eine Lösung von essigsaurem Kalk zugefügt. Nach zwei Tagen hatte sich eine reichliche Menge eines krystallinischen Niederschlags abgesetzt.

0,5110 g dieses Kalksalzes verloren beim Trocknen bei 155 bis 160° 0,1378, entsprechend 26,97 pC. Wasser.

0,3590 g des getrockneten Salzes gaben 0,1120 CaO, entsprechend 22,28 pC. Calcium.

Der traubensaure Kalk $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$ verlangt 27,69 pC. Wasser, der trockne traubensaure Kalk 21,28 pC. Calcium.

Bei mikroskopischer Besichtigung konnten in diesem Kalksalz Kryställchen von der Form des traubensauren Kalks,

daneben aber auch solche von der Form des inactiv-weinsäuren Kalks erkannt werden.

Nun wurden 30 g carboxytronsäures Natron*), in sechs Kölbchen vertheilt, während zwei Tagen mit Zink und Salzsäure behandelt. Diesmal wurde das Zink mit Ammoniak und Schwefelammonium ausgefällt, die filtrirte Flüssigkeit wurde eingeeengt, mit Essigsäure angesäuert, nochmals eingeeengt, filtrirt, mit Ammoniak neutralisirt und mit essigsaurem Blei versetzt. Der Bleiniederschlag wurde zur Entfernung des Chlorbleis mit Wasser ausgekocht und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die filtrirte Lösung der Säure wurde eingedampft und im Vacuum über Schwefelsäure vollständig zur Trockne gebracht.

Da nach den Ergebnissen des Vorversuchs das Vorhandensein von Traubensäure und von inactiver Weinsäure erwartet werden durfte und außerdem wohl auch Tronsäure zugegen war, und da die Tronsäure in Aether leicht löslich ist, während von den beiden Weinsäuren die Traubensäure auch von Alkohol nur sehr wenig gelöst wird, so wurde zunächst in folgender Weise verfahren. Die trocknen Säuren wurden zuerst mit Aether und dann mit wenig Alkohol behandelt. Der Aetherauszug wurde verdunstet und nochmals mit Aether aufgenommen. Das Ungelöste wurde mit dem alkoholischen Auszug vereinigt.

Der Alkoholauszug wurde zur Trockne gebracht und in Wasser gelöst. Die eine Hälfte dieser Lösung wurde mit

*) Das zu diesen Versuchen verwandte carboxytronsäure Natron wurde aus Brenzcatechin genau nach Barth's Vorschrift dargestellt. Die Ausbeute ist sehr ungleich. Bei einem Versuch wurden aus 7 g $5\frac{1}{4}$ g Natronsalz erhalten (also 78 pC.), bei einem zweiten aus 20 g nur 11 g (55 pC.), bei einem dritten aus 40 g 32 g (80 pC.). Die beste Ausbeute wurde erhalten als die salpetrige Säure aus einer Salpetersäure von 1,35 sp. G. dargestellt und drei Stunden eingeleitet worden war.

Kali genau neutralisirt, die andere zugefügt, das Gemisch zur Trockne eingedampft und dann mit wenig Wasser aufgenommen. So mußte das saure Kalisalz der inactiven Weinsäure in Lösung gegangen, das saure Kalisalz der Traubensäure ungelöst geblieben sein.

Der in Aether und in Alkohol ungelöste Antheil wurde aus Wasser umkrystallisirt. Die erste Krystallisation bestand wesentlich aus tafelförmigen Krystallen, zeigte aber kein einheitliches Aussehen. Sie wurde deshalb ebenfalls in das saure Kalisalz umgewandelt. Bei Behandeln dieses Salzes mit wenig Wasser blieb nahezu alles ungelöst. Aus der Mutterlauge dieser ersten Krystallisation schieden sich bei langsamem Verdunsten wohlausgebildete Krystalle ab, die zu krystallographischer Bestimmung geeignet schienen.

Durch diese Behandlung war es gelungen Tartronsäure, inactive Weinsäure und Traubensäure nahezu vollständig von einander zu trennen.

Tartronsäure. — Der oben erwähnte Aetherauszug hinterließ beim Verdunsten Krystalle, die bei 125 bis 130° unter Gasentwicklung schmolzen. Die wässrige Lösung gab mit Silbernitrat ein weißes Silbersalz, welches beim Erhitzen mit Wasser metallisches Silber abschied. Es lag offenbar Tartronsäure vor, aber sie war in so geringer Menge gebildet worden, daß quantitative Bestimmungen nicht ausgeführt werden konnten.

Inactive Weinsäure. — Das aus dem alkoholischen Auszug gewonnene, in Wasser leicht lösliche saure Kalisalz wurde in stark verdünnter Lösung mit essigsaurem Kalk versetzt. Der nach zwei Tagen entstandene Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst und Ammoniak zugefügt. Da die nach längerem Stehen ausgeschiedenen Kryställchen keine charakteristischen Formen zeigten, wurden sie nochmals in Salzsäure gelöst und wieder durch Ammoniak ausgeschieden. Jetzt entstanden wohl-

ausgebildete Kryställchen, die unter dem Mikroskop genau die Form des inactiv-weinsauen Kalks zeigten.

0,6994 g verloren in der Liebig'schen Trockenröhre bei 166° 0,1680, entsprechend 22,31 pC. Wasser.

0,2780 g des trocknen Salzes gaben 0,0880 CaO, entsprechend 21,71 pC. Calcium.

0,2868 g gaben 0,0712 CaO, entsprechend 21,48 pC. Calcium.

Die Formel des inactiv-weinsauen Kalks $C_4H_4O_6Ca \cdot 3 H_2O$ verlangt 22,31 pC. Wasser.

Der trockne weinsäure Kalk enthält 21,28 pC. Calcium.

Traubensäure. — Es ist oben erwähnt worden, daß sowohl aus dem alkoholischen Auszug als auch aus dem in Alkohol ungelösten Theil in Wasser schwer lösliche Kalisalze dargestellt worden waren. Beide wurden in viel Wasser gelöst und die Lösung mit essigsauerm Kalk versetzt. Das Salz aus dem in Alkohol ungelösten Antheil gab nach einigen Tagen einen krystallinischen, völlig homogen aussehenden Niederschlag, dessen wohlausgebildete Kryställchen deutlich die Formen des traubensauren Kalks erkennen ließen (Nr. 1). Das aus dem sauren Kalisalz des alkoholischen Auszugs erhaltene Kalksalz war weniger gut krystallisirt. Es wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und dann Ammoniak zugefügt. Nach längerem Stehen entstand ein gut krystallisirter Niederschlag, der deutlich die Formen des traubensauren Kalks zeigte (Nr. 2).

Nr. 1. 0,1846 g im Platintiegel auf 140° erhitzt verloren 0,0506, entsprechend 27,41 pC. Wasser.

0,1340 g des trocknen Salzes gaben 0,0899 CaO, entsprechend 21,27 pC. Calcium.

Nr. 2. 0,8500 g in der Liebig'schen Trockenröhre auf 145° erhitzt verloren 0,2432, entsprechend 28,61 pC. Wasser.

0,3586 g des trocknen Salzes gaben 0,1094 CaO, entsprechend 21,79 pC. Calcium.

0,2154 g trocknes Salz gaben 0,0654 CaO, entsprechend 21,22 pC. Calcium.

Der krystallisirte traubensaure Kalk $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$ enthält 27,69 pC. Wasser.

Der trockne traubensaure Kalk verlangt 21,28 pC. Calcium.

In Betreff der wohlausgebildeten Krystalle, welche aus der wässerigen Lösung des in Aether und in Alkohol unlösten Säuregemisches erhalten worden waren, ist Folgendes zu erwähnen. Diese Krystalle zeigen prismatische Ausbildung und lassen schon mit bloßem Auge die Formen der Traubensäure erkennen. Ihre wässerige Lösung fällt Gypswasser.

0,3400 g im Platinschiffchen auf 105° erhitzt verloren 0,0358, entsprechend 10,53 pC. Wasser.

0,3042 g der getrockneten Substanz gaben 0,3476 CO_2 und 0,1166 Wasser.

Die analysirte Substanz enthielt etwas Asche, aber die gefundenen Zahlen stimmen hinlänglich mit den für Traubensäure berechneten überein.

	Berechnet für $C_4H_4O_6$		Gefunden
C	48	32,0	31,2
H	6	4,0	4,2
O	96	64,0	—
	150	100,0.	

Die krystallisirte Traubensäure $C_4H_4O_6 + H_2O$ verlangt 10,71 pC. Wasser.

Herr Prof. von Lasaulx ist so gefällig gewesen, die Krystalle zu messen und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen, welchen ich die älteren Messungen von de la Provostaye und von Rammeisberg *) zur Seite stelle, und weiter einige Messungen, welche Bodewig an der von Anschütz und mir **) aus Fumarsäure dargestellten Traubensäure (Tanatar's Dioxymumarsäure) ausgeführt hat.

„Die Krystalle zeigen die folgenden Flächen :

*) Rammeisberg, Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie, 1882. II, 101.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13, 2152.

$$\begin{aligned}
 p &= \infty P', \\
 p' &= \infty', \bar{P} \\
 a &= \infty \bar{P} \infty \\
 h &= \infty \bar{P} \infty \\
 \text{und in der Endigung: } r &= \bar{P} \infty \\
 q, &= \bar{P}' \infty.
 \end{aligned}$$



projectirt auf eine zur Verticalaxe normale Fläche.

Gemessen wurden, immer als Mittel aus vier Repetitionsablesungen :

	v. Lasaulx	de la Provostaye	Rammoisberg	Bodewig
p : a	= 152°47'	152°54'	152°50'	—
a : p,	= 129°3'	129°51'	129°51'	—
p, : b	= 111°10'	110°45'	110°46'	110°43'
b : p	= 146°25'	146°30'	146°37'	—
r : q,	= 127°30'	128°13'	—	128°56'

(berechnet).

Die beiden Flächen der Endigung sind wenig glänzend und gestatten keine gute Messung. In der Endigung einzelner Krystalle finden sich noch sehr kleine Flächen, die nicht gemessen werden konnten.

Der Nachweis, daß die Krystalle Traubensäure sind, ist unzweifelhaft.“

Die mitgetheilten Thatsachen zeigen, daß das aus Brenzcatechin dargestellte carboxytartronsaure Natron bei Reduction mit Zink und Salzsäure Weinsäure, und zwar ein Gemisch von Traubensäure und inactiver Weinsäure liefert.

Da bei dieser Reduction nur sehr wenig Tartronsäure gebildet wird, so ergibt sich weiter, daß die Carboxytartronsäure in saurer Lösung durchaus nicht so zersetzlich ist, wie man nach den seitherigen Angaben hätte glauben sollen. Ich zweifle daher kaum daran, daß es gelingen wird, die Carboxytartronsäure in freiem Zustand darzustellen.

Bildung von Carboxytartronsäure aus Weinsäure.

Die Beobachtung, daß die Carboxytartronsäure bei Reduction Traubensäure und inactive Weinsäure liefert, mußte

selbstverständlich die Wahrscheinlichkeit der oben ausgesprochenen Ansicht erhöhen, die Carboxytartronsäure sei als Dioxyweinsäure aufzufassen und sie könne vielleicht durch Oxydation einer der Weinsäuren erhalten werden. Hier warf sich nun zunächst die Frage auf, ob wohl alle Modificationen der Weinsäure geeignet sein würden Carboxytartronsäure zu liefern, oder ob etwa nur einzelne dieser Modificationen, vielleicht gerade die Traubensäure, im Stande sein würden eine solche Umwandlung zu erleiden. Nun ist aber nach den jetzt ziemlich allgemein angenommenen Ansichten über die Constitution der Kohlenstoffverbindungen nur eine Art von Dioxyweinsäure denkbar, und es ist kein Grund ersichtlich, warum die verschiedenen Modificationen der Weinsäure verschiedene Dioxyderivate liefern sollten. Es wurde deshalb zunächst und vorläufig ausschließlich nur die am leichtesten zugängliche Modification, die gewöhnliche Weinsäure, in Arbeit genommen.

Die Versuche, durch vorsichtig geleitete langsame Oxydation die Weinsäure in Carboxytartronsäure überzuführen, sind bis jetzt ohne Resultat geblieben.

Nun liefert bekanntlich die aus der Weinsäure darstellbare sogenannte Nitroweinsäure bei freiwilliger Zersetzung Tartronsäure. Es lag also der Gedanke nahe, bei dieser Zersetzung könne als Zwischenproduct Carboxytartronsäure gebildet werden.

Ich will zunächst die Methode angeben, die zur Darstellung und Reinigung der verwendeten Nitroweinsäure in Anwendung gebracht wurde. Gepulverte Weinsäure wurde in $4\frac{1}{2}$ Th. rauchende Salpetersäure eingetragen und der Lösung das gleiche Volum englischer Schwefelsäure zugefügt. Der Krystallbrei wurde auf einen mit Platinconus und etwas Glaswolle beschickten Trichter gebracht und mittelst der Wasserluftpumpe möglichst von den anhaftenden Säuren befreit. Die

nahezu trockene, aber immer noch stark rauchende Säure wurde dann in kleinen Portionen in einen Scheidetrichter eingetragen, der Aether und Stücke von Eis enthielt. Nach wiederholtem Umschütteln wurde das gebildete Wasser abgelaassen und immer abwechselnd neues Eis und neue Mengen Nitroweinsäure eingetragen. Schliesslich wurde die Aetherlösung wiederholt durch Schütteln mit Eiswasser gewaschen, von der wässerigen Schicht getrennt und filtrirt. Dann wurde der Aether bei gewöhnlicher Temperatur mittelst der Wasserluftpumpe verdunstet und der Rückstand im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Die Darstellung erfordert nur wenig Zeit, die Ausbeute beträgt etwa 120 pC. der Weinsäure und die erhaltene Nitroweinsäure ist in Aether leicht und vollständig löslich.

Die ersten Versuche, freiwillige Zersetzungen der Nitroweinsäure, welche nach den für Darstellung der Tartronsäure am meisten empfohlenen Methoden geleitet wurden, so zu verlangsamen oder an dem Punkt zu unterbrechen, dass vorzugsweise das Zwischenproduct, die Carboxytartronsäure, vorhanden war, gaben sämmtlich negative Resultate.

Ein einfacher Kunstgriff führte dann zu dem gewünschten Resultat. Man weiss, dass viele Salpetersäureäther, namentlich diejenigen, die öfter als Nitroverbindungen bezeichnet werden, sich bisweilen lange halten, dass aber die einmal begonnene Zersetzung namentlich dann rasch fortschreitet, wenn die gebildeten Reductionsproducte der Salpetersäure mit der Substanz in Berührung bleiben. Es scheint demnach, als ob die Anwesenheit niederer Oxyde des Stickstoffs derartige Zersetzungen befördere. Diese Vermuthung veranlasste den folgenden Versuch.

Einer ätherischen Lösung von Nitroweinsäure wurde etwas roher Salpetrigäther (so will ich der Kürze wegen eine Lösung von salpetriger Säure in Alkohol nennen) zugefügt und das

Gemisch bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach drei Tagen wurde mit Eiswasser ausgeschüttelt und die wässrige Schicht mit kohlensaurem Natron versetzt. Es schied sich fast augenblicklich eine reichliche Menge eines krystallinischen weissen Niederschlags aus, der genau das Aussehen des carboxytartronsauren Natrons zeigte. Als die Aetherlösung den folgenden Tag wieder mit Wasser ausgeschüttelt und die wässrige Schicht mit Sodalösung neutralisirt wurde, entstand eine neue Menge dieses Niederschlags. So konnten während mehrerer Tage stets weitere Mengen dieses krystallinischen, in Wasser unlöslichen Natronsalzes erhalten werden. Besondere Versuche zeigten, dafs statt des Salpetrigäthers auch die in Zersetzung begriffene ätherische Lösung der Nitroweinsäure verwendet werden kann.

Nachdem in dieser Weise schon gröfsere Mengen von carboxytartronsaurem Natron dargestellt worden waren, wurden folgende vergleichende Versuche angestellt : Je 20 g Nitroweinsäure wurden in gleich viel Aether gelöst. Zwei dieser Lösungen wurden mit Salpetrigäther versetzt, die dritte blieb ohne Zusatz. Am vierten Tage wurde die eine der mit Salpetrigäther versetzten Lösungen mit Wasser ausgeschüttelt und die wässrige Schicht mit Sodalösung neutralisirt. Es entstand ein reichlicher Niederschlag des unlöslichen Natronsalzes. Als nach vier Stunden wieder mit Wasser ausgeschüttelt und mit Soda neutralisirt wurde, entstand kein Niederschlag, den folgenden Tag dagegen wurde durch erneutes Ausschütteln u. s. w. wieder eine beträchtliche Menge des unlöslichen Natronsalzes erhalten. So konnten durch tägliches Ausschütteln derselben Aetherlösung während acht Tagen stets neue Mengen carboxytartronsaures Natron erhalten werden. Vom neunten Tag an wurde kein Natronsalz mehr gefällt. Nun wurde die zweite Menge der mit Salpetrigäther versetzten ätherischen Nitroweinsäurelösung mit Wasser ausgeschüttelt

und die wässerige Schicht mit Sodalösung versetzt. Es entstand direct eine sehr reichliche Fällung. Auch hier wurde bei erneutem Ausschütteln nach vier Stunden kein Natronsalz erhalten. Als jetzt beiden Aetherlösungen neue Mengen Salpetrigäther zugefügt wurden, konnten nach mehrtägigem Stehen wieder geringe Niederschläge des unlöslichen Natronsalzes erhalten werden.

Bei beiden Behandlungsweisen wurden aus gleichen Mengen Nitroweinsäure nahezu gleiche Mengen carboxytartronsaures Natron erhalten; aus 20 g Nitroweinsäure zwischen 7 und 8 g.

Die dritte Nitroweinsäurelösung, die nicht mit Salpetrigäther versetzt worden war, gab erst nach sechzehntägigem Stehen eine schwache Fällung von carboxytartronsaurem Natron.

Inzwischen waren noch folgende Beobachtungen gemacht worden: Eine gröfsere Menge Nitroweinsäure, die in nicht völlig trockenem Zustand in eine Flasche gefüllt worden war, hatte unter Austreten rother Dämpfe eine beginnende Zersetzung erlitten. Es konnte jedoch keine Carboxytartronsäure nachgewiesen werden. Ein Theil dieser Nitroweinsäure wurde unter eine Glocke über Natronkalk gestellt. Die Säure wurde wieder farblos, enthielt aber selbst nach längerem Stehen keine Carboxytartronsäure. Drei andere Mengen dieser Nitroweinsäure wurden, die eine mit wenig Wasser, die andere mit wenig Alkohol, die dritte mit Aether übergossen und dann sich selbst überlassen. Nach dreitägigem Stehen lieferten die mit Wasser und mit Alkohol übergossenen Portionen bei Zusatz von Soda zu der verdünnten wässerigen Lösung reichliche Fällungen von carboxytartronsaurem Natron. Die mit Aether übergossene Nitroweinsäure war durch Verdunsten des Aethers wieder trocken geworden und lieferte kein unlösliches Natronsalz.

Die mitgetheilten Versuche lassen darüber keinen Zweifel, daß man sich das carboxytartronsaure Natron jedenfalls billiger aus Nitroweinsäure darstellen kann, als aus Brenzcatechin. Welche der angegebenen Methoden für die Darstellung größerer Mengen des Natronsalzes die geeignetere ist, kann ich im Augenblick nicht sagen. Die zuletzt erwähnten Methoden : Uebergießen von Nitroweinsäure mit Wasser oder Alkohol u. s. w. gaben bei einzelnen Versuchen sehr gute Ausbeute. Aber die Ausbeute scheint von Bedingungen abhängig zu sein, die sich nicht mit Sicherheit einhalten lassen. Die zuerst beschriebene Methode : Zusatz von mit salpetriger Säure beladenem Alkohol zu einer ätherischen Lösung von Nitroweinsäure u. s. w. ist etwas zeitraubend, aber sie liefert mit Sicherheit eine immerhin befriedigende Menge von carboxytartronsaurem Salz.

Ich habe im Vorhergehenden das aus Nitroweinsäure dargestellte unlösliche Natronsalz als carboxytartronsaures Natron bezeichnet, ohne dafür analytische Belege zu geben. Unlösliche Natronsalze giebt es nur ausnehmend wenige *). Das carboxytartronsaure Natron hat ein so charakteristisches Aussehen, daß es nicht wohl mit einem anderen bekannten Natronsalz verwechselt werden kann. Die nachher mitzutheilenden Analysen werden keinen Zweifel darüber lassen, daß das aus Nitroweinsäure dargestellte Natronsalz identisch ist mit dem aus Brenzcatechin bereiteten. Für den Augenblick begnüge ich mich mit folgenden Angaben.

Erhitzt man das aus Nitroweinsäure dargestellte unlösliche Natronsalz mit Wasser auf 50 bis 60°, so tritt eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure ein. Die klare Lösung liefert beim Eindampfen eine farblose Gallerte. Die wässrige Lösung

*) Ich erinnere indeß an die relativ schwache Löslichkeit des oxalsauren Natrons.

dieses Natronsalzes giebt mit essigsauerm Blei und mit salpetersauerm Silber weisse krystallinische Niederschläge. Die aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff oder aus dem Natronsalz durch Zusatz von Salzsäure und Ausschütteln mit Aether dargestellte Säure bildet farblose, strahlig gruppirte Prismen, die bei 148° unter Entwicklung von Kohlensäure schmelzen. Bei der Analyse des Silbersalzes wurden folgende Zahlen erhalten :

1.	0,8371 g	gaben	0,5388 Ag,	entsprechend	64,36 pC.	Silber.
2.	0,7482 g	"	0,4818 "	"	64,39 "	"
3.	0,4356 g	"	0,2800 "	"	64,28 "	"
	Tartronsaures Silber $C_3H_2O_5Ag$ verlangt				64,67 "	"

Das aus Nitroweinsäure dargestellte unlösliche Natronsalz liefert also beim Erwärmen mit Wasser tartronsaures Natron.

Zusammensetzung der Carboxytartronsäure.

Ich habe mich oben auf die Angabe beschränkt, das aus Nitroweinsäure dargestellte unlösliche Natronsalz sei nach Eigenschaften und Zusammensetzung carboxytartronsaures Natron. Es erübrigt noch die analytischen Belege für diese Behauptung mitzutheilen.

Da schon die ersten mit dem aus Nitroweinsäure dargestellten Natronsalz ausgeführten analytischen Versuche nicht vollständig mit den von Barth in Betreff des carboxytartronsauren Natrons gemachten Angaben übereinstimmten, sah ich mich genöthigt, auch das aus Brenzcatechin bereitete Salz in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Ueber die Zusammensetzung des *wasserhaltigen* carboxytartronsauren Natrons liegen folgende Angaben vor. Gruber analysirte ein Salz aus Protocatechusäure, Barth das Product aus Brenzcatechin, Herzig ein aus Guajacol dargestelltes Präparat.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz gab folgende Zahlen :

	Gruber					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	18,20	18,38	18,27	—	—	—
H	3,40	3,10	3,10	—	—	—
Na	—	—	—	17,41	17,42	17,49.

Ferner :

	Barth					Herzig
	1.	2.	3.	4.	5.	
C	18,10	—	—	—	—	18,30
H	3,32	—	—	—	—	3,34
Na	—	17,20	17,37	17,26	17,34	17,19.

Gruber leitete aus seinen Analysen die Formel $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$ ab, die dann von Barth und von Herzig adoptirt wurde. Sie verlangt :

	Berechnet
C	18,32
H	3,05
Na	17,55.

Dafs man gerade 3 H_2O als Krystallwasser annahm, wurde dadurch veranlafst, dafs man dem Salz seiner Zersetzung in Tartronsäure und Kohlensäure wegen die durch den Namen Carboxytartronsäure ausgedrückte Zusammensetzung zuschrieb.

Bei einem Versuch das Salz zu trocknen beobachtete Barth, dafs bei *tagelangem* Erhitzen auf 80 bis 90° 2 Mol. Wasser weggehen, während das dritte, fester gebunden, noch zurückbleibt.

	Berechnet für 2 H_2O	Gefunden
H_2O	13,74	14,31.

Das getrocknete Salz gab :

	Berechnet für $C_4H_2Na_2O_7 + H_2O$	Gefunden
Na	20,37	20,65.

Barth fügt bei : „Erhitzt man höher, so beobachtet man eine langsam fortschreitende weitere Abnahme des Gewichts. Dieses bleibt endlich bei *mehrständigem* Erhitzen auf 120° constant. Dabei zeigte es sich, dafs schon vollständige Zer-

setzung eingetreten war. Der Rückstand ist reines tartronsaures Natron. Die gefundenen Zahlen dienen als Beleg :

	Berechnet	Gefunden
$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	37,40	37,12.
Der Rückstand gab :		
	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_2\text{Na}_2\text{O}_4$	Gefunden
Na	28,05	27,66.“

In einer Anmerkung sagt Barth weiter : „Erhitzt man im Wasserbad, also bei circa 99° , so geht ebenfalls Wasser fort, aber nach *mehrtägigem* Trocknen beträgt die Gewichtsabnahme, ohne dafs irgend eine scharfe Grenze beobachtet werden konnte, mehr als für 3 Mol. Wasser berechnet ist und nach *mehrwöchentlicher* Dauer des Versuchs besteht der Rückstand ebenfalls nur mehr aus tartronsaurem Natron.“

Meine Versuche lehren, dafs die Ermittlung der Zusammensetzung des carboxytartronsauren Natrons und seines Verhaltens beim Trocknen durchaus nicht leicht und jedenfalls ausnehmend zeitraubend ist. Ich will daher von vornherein bemerken, dafs es mir bisher nicht möglich gewesen ist, dieser Aufgabe völlig gerecht zu werden. Die bisher gemachten Beobachtungen sind die folgenden.

Bei der Analyse des wasserhaltigen Salzes wurde gefunden :

I. Aus Nitroweinsäure dargestelltes, direct gefälltes Salz :

1. 0,2088 g gaben 0,1111 SO_4Na_2 , entsprechend 17,23 pC. Na.
0,4546 g „ 0,3108 CO_2 und 0,1472 H_2O , entsprechend 18,64 pC. C und 3,59 pC. H.

Das Salz hatte mehrere Tage über Schwefelsäure im Vacuum gestanden.

2. 0,4556 g gaben 0,2922 CO_2 und 0,1426 H_2O , entsprechend 17,49 pC. C und 3,48 pC. H.
0,4490 g gaben 0,2359 SO_4Na_2 , entsprechend 17,02 pC. Na.
Das Salz war drei Tage über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

3. 0,5453 g gaben 0,8520 CO_2 und 0,1656 H_2O , entsprechend 17,79 pC. C und 3,37 pC. H.

II. Aus Nitroweinsäure dargestelltes umkrystallisirtes Salz :

4.	0,6224 g	gaben	0,3342	SO ₄ Na ₂ ,	entsprechend	17,89	pC. Na.
5.	0,5366 g	"	0,2824	"	"	17,04	" "
6.	0,4584 g	"	0,2398	"	"	16,91	" "

III. Aus Brenzcatechin dargestelltes umkrystallisirtes Salz :

7.	0,5078 g	gaben	0,2632	SO ₄ Na ₂ ,	entsprechend	16,79	pC. Na.
8.	0,1644 g	"	0,0854	"	"	16,82	" "

	Gefunden							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	18,64	17,49	17,79	—	—	—	—	—
H	3,59	3,48	3,37	—	—	—	—	—
Na	17,23	17,02	—	17,39	17,04	16,91	16,79	16,82.

Diese Zahlen stimmen annähernd mit den von Gruber und von Barth gefundenen, also auch mit den aus der Formel $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$ oder $C_4Na_2O_6 + 4H_2O$ berechneten überein. Sie stimmen indessen zum Theil besser zu der Formel $C_4H_2Na_2O_7 + 3\frac{1}{2}H_2O$ oder $C_4Na_2O_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Man hat :

	Berechnet für	
	$C_4Na_2O_6 + 4H_2O$	$C_4Na_2O_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$
C	18,32	17,72
H	3,05	3,32
Na	17,56	16,79.

Bei den Versuchen, das krystallinische gefällte carboxy-tartronsaure Natron zu trocknen, wurden folgende Beobachtungen gemacht :

1) 0,3098 g des im Vacuum getrockneten Salzes aus Nitroweinsäure wurden in der Liebig'schen Trockenröhre in einem schwachen Luftstrom auf 85 bis 87° erhitzt. Ein Verlust von circa 14 pC., wie ihn Barth gefunden, wurde zufällig nicht beobachtet. Gerade die Gewichtsabnahme von 10 pC. auf 22,6 pC. erfolgte sehr rasch in der verhältnißmäßig kurzen Zeit von der 325. bis zur 385. Stunde des Trocknens. Nachdem der Trockenversuch 540 Stunden gedauert hatte, wobei 18 Wägungen ausgeführt worden waren, so daß die ganze Operation nahezu einen Monat währte, schien das Gewicht constant zu bleiben. Der Gewichtsverlust betrug 27,6 pC.

Bei der Annahme, es seien 4 Mol. H_2O ausgetreten, berechnet sich :

für $\text{C}_4\text{Na}_2\text{O}_6$, 4 H_2O — 4 H_2O = 27,5 pC. ;

für $\text{C}_4\text{Na}_2\text{O}_6$, $4\frac{1}{2}$ H_2O — 4 H_2O = 26,5 pC.

0,2240 g des getrockneten Rückstands gaben 0,1617 SO_4Na_2 , entsprechend 23,38 pC. Na.

Es berechnet sich :

für $\text{C}_4\text{Na}_2\text{O}_6$ 24,21 pC. Na ;

„ $\text{C}_4\text{Na}_2\text{O}_6$ + $\frac{1}{2}$ H_2O . 23,11 „ „

2) 0,4922 g Natronsalz aus Nitroweinsäure, während acht Tagen im Vacuum getrocknet, wurden in der Liebig'schen Trockenrohre auf 88° erhitzt. Nach 486 stündigem Erhitzen betrug die Gewichtsabnahme 14,2 pC., also ziemlich genau so viel wie Barth beobachtet hatte. Bei weiterem Erhitzen nahm das Gewicht fortwährend ab. Nach 1752 Stunden, wobei die Zeit von 28 Wägungen nicht mitgerechnet ist, schien das Gewicht constant zu bleiben. Die Abnahme betrug 25,96 pC.

0,2566 g der getrockneten Substanz gaben 0,1818 SO_4Na_2 , entsprechend 22,91 pC. Na.

Beide Zahlen können direct mit den oben angeführten verglichen werden.

3) Es schien wichtig, das aus Brenzcatechin dargestellte Natronsalz direct mit dem aus Nitroweinsäure bereiteten in Bezug auf sein Verhalten beim Trocknen zu vergleichen. Beide Salze wurden daher in zwei Liebig'schen Trockenröhren, welche nebeneinander in einem eigens dazu construirten Apparat standen, auf 85 bis 90° erhitzt. Die angewandten Salze waren durch Lösen in Salzsäure und nochmaliges Fällen mit Natroncarbonat gereinigt. Es kamen zur Anwendung : 2,949 g des aus Nitroweinsäure und 2,7056 g des aus Brenzcatechin dargestellten Salzes.

Beide Salze verhielten sich im Allgemeinen gleich; das aus Brenzcatechin dargestellte nahm indessen etwas rascher an Gewicht ab, wie das aus Nitroweinsäure bereite, offenbar weil es zufällig in etwas kleineren Kryställchen ausgefallen war.

Das Salz aus Brenzcatechin zeigte am 10. Tag einen Gewichtsverlust von etwa 14 pC., das aus Nitroweinsäure erst am 17. Tag. Das Salz aus Brenzcatechin schien nach 82 Tagen (es waren inzwischen 25 Wägungen vorgenommen worden) nicht mehr an Gewicht abzunehmen, der Gewichtsverlust betrug 29,89 pC. Zu derselben Zeit hatte das aus Nitroweinsäure dargestellte Salz 26,8 pC. verloren. Bei ihm schien erst nach 100 Tagen (während welcher 35 Wägungen ausgeführt worden waren) keine Gewichtsabnahme mehr stattzufinden. Der Gewichtsverlust betrug 29,51 pC.

Beide Zahlen stimmen, wenn man die Annahme machen will, es sei nur Wasser weggegangen, sehr genau mit der Ansicht, das nach der Formel $C_4Na_2O_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzte Salz habe alles Wasser verloren. Es berechnet sich dann 29,88 pC. H_2O .

0,2777 g des trockenen Salzes aus Brenzcatechin gaben 0,2051 SO_4Na_2 , entsprechend 23,92 pC. Na.

0,3980 g des trockenen Salzes aus Brenzcatechin gaben 0,2925 SO_4Na_2 , entsprechend 23,80 pC. Na.

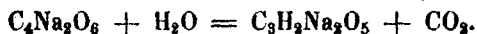
0,2786 g des trockenen Salzes aus Nitroweinsäure gaben 0,2086 SO_4Na_2 , entsprechend 24,25 pC. Na.

Diese Zahlen stimmen, aber vielleicht nur durch Zufall, mit der Formel $C_4Na_2O_6$, welche 24,21 pC. Na verlangt.

Das getrocknete Salz zeigt nun höchst überraschende Eigenschaften. Es ist sehr hygroskopisch und sogar leicht zerfließlich. Es ist also offenbar kein carboxytartronsaures Natron mehr. Es entwickelt weiter während des Zerfließens oder beim Uebergießen mit Wasser reichliche Mengen von Kohlensäure. Also ist es kein tartronsaures Natron, wofür überdies viel zu wenig Natron gefunden war. Bei längerem Kochen mit Wasser erzeugt es indeß unter Entwicklung von Kohlensäure tartronsaures Natron.

0,4736 g eines aus dieser Lösung dargestellten Silbersalzes gaben 0,3060 Ag, entsprechend 64,61 pC.; das tartronsaure Silber verlangt 64,67 pC. Ag.

Danach konnte es scheinen, als sei das getrocknete carb-oxytartronsaure Natron nach der Formel $C_4Na_2O_6$ zusammengesetzt, und als zerfiel es nach der Gleichung :



Versuche, die bei Einwirkung von Wasser oder von verdünnter Schwefelsäure entweichende Kohlensäure quantitativ zu bestimmen, gaben für das aus Nitroweinsäure dargestellte Salz 17,8 pC. CO_2 , für das aus Brenzcatechin bereitete 16,1 pC. CO_2 , während die eben mitgetheilte Zersetzungsgleichung 23,1 pC. CO_2 verlangt. In beiden Fällen entwickelten die Lösungen beim Eindampfen noch längere Zeit Gasblasen. Es scheint also, als vollführe sich die Zersetzung nur langsam und die gefundenen Kohlensäuremengen müssen jedenfalls als zu niedrig angesehen werden.

Das getrocknete Salz scheint indefs keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge zu sein. Wenigstens wurden bei drei Verbrennungen nur 22,2, 22,5 und 22,8 pC. Kohlenstoff und dabei etwas über 1 pC. Wasserstoff gefunden, während das Salz $C_4Na_2O_6$ 25,2 pC. Kohlenstoff enthält.

Ich komme darauf nachher zurück.

4) In der Erwartung, der Wasserverlust werde im luftverdünnten Raum rascher eintreten als bei gewöhnlichem Druck, wurden 1,6250 g eines aus Nitroweinsäure dargestellten, im Vacuum getrockneten Natronsalzes in einem langsamen Luftstrom bei einem Druck von 25 mm Quecksilber auf 85° erhitzt. Es zeigte sich indefs keine Beschleunigung der Gewichtsabnahme. Erst nach 18 Tagen betrug der Gewichtsverlust 14 pC. Nach 50 Tagen betrug er 23,9 pC. Da keine Beschleunigung des Trocknens erreicht worden war, wurde der Versuch unterbrochen.

Dieser Gewichtsverlust von 23,9 pC. entspricht ziemlich genau der Annahme, das nach der Formel $C_4Na_2O_6 + 4\frac{1}{2} H_2O$

zusammengesetzte Salz sei zu $C_4Na_2O_6 + H_2O$ oder $C_4H_2Na_2O_7$ geworden; diese Annahme würde 23,2 pC. Verlust verlangen.

Das soweit getrocknete Salz wurde nun im Dampfschrank, also bei nahezu 100° im Luftstrom weiter erhitzt. Nach weiteren 12 Tagen betrug der Gewichtsverlust 28,6 pC.; also nahezu soviel, als bei Versuch 3 beobachtet worden war. Als nach weiteren 4 Tagen wieder gewogen wurde, zeigte sich, daß plötzlich eine sehr starke Gewichtsabnahme stattgefunden hatte. Der Gewichtsverlust betrug jetzt 40 pC. Das trockene Salz gab, diesem Gewichtsverlust entsprechend, 27,53 pC. Na.

Es ist klar, daß jetzt nicht ausschließlich Wasser, sondern auch Kohlensäure weggegangen war. Nun war in früheren Stadien des Trocknens sowohl bei diesem als bei früheren Versuchen wiederholt auf weggehende Kohlensäure geprüft worden, unter anderem auch zu der Zeit, als das bei 85° getrocknete Salz der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt wurde. Die Versuche hatten stets negatives Resultat gegeben, obgleich sie mehrere Stunden fortgeführt worden waren. Da indess kleine Mengen Kohlensäure, die in langen Zeiträumen entweichen, doch wohl der Beobachtung entgehen konnten, so muß ich es vorläufig unentschieden lassen, ob das Natronsalz nur in den letzten Stadien des Trocknens Kohlensäure verliert, oder ob, was mir wahrscheinlicher ist, schon ehe alles Wasser ausgetrieben auch Kohlensäure abgegeben wird.

Auch der bei dieser Operation erhaltene getrocknete Rückstand war zerfließlich und entwickelte mit Wasser Kohlensäure, aber weniger wie bei Versuch Nr. 3. Er war also keinesfalls reines tartronsaures Natron, obgleich der gefundene Natriumgehalt nahezu mit dem für tartronsaures Natron berechneten (28,05 pC.) übereinstimmt. Aus der eingedampften wässerigen Lösung dieses Trockenrückstandes wurde ein Sil-

bersalz erhalten, von welchem 0,3885 g beim Glühen 0,2178 g Ag lieferten, entsprechend 64,34 pC., während tartronsaures Silber 64,67 pC. Ag verlangt.

Diese Versuche sind noch zu unvollständig, um eine befriedigende Deutung zuzulassen. Am wahrscheinlichsten ist mir dermalen Folgendes. Das carboxytartronsaure Natron verliert zunächst nur Wasser; dann aber, und ehe alles Wasser ausgetrieben ist, auch Kohlensäure. Dabei bildet ein Theil des Salzes unter Austritt von Kohlensäure tartronsaures Natron; ein anderer aber ohne Abscheidung von Kohlensäure einen Körper, der bei Einwirkung von Wasser tartronsaures Natron und Kohlensäure liefert. Schon der bei Versuch 3 erhaltene Trockenrückstand ist wohl ein Gemenge von wenig tartronsaurem Natron mit diesem durch Wasser zersetzbaren Körper. Ob dieser eine einheitliche Verbindung, oder seinerseits ein Gemenge ist, kann vorläufig nicht entschieden werden. Es wäre immerhin denkbar, daß einem nach der Formel $C_4Na_2O_6$ zusammengesetzten Salz die Eigenschaft zukäme, mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlensäure und carboxytartronsaures Natron zu zerfallen. Wahrscheinlicher scheint mir jedoch die Annahme, es entstehe kohlen-saures Natron und dabei ein anhydridartiger Abkömmling der Tartronsäure, aus welchem durch Wasser eine Säure gebildet wird, welche sofort das kohlen-saure Natron zerlegt. Dann müßte weiter angenommen werden, die Zersetzung des carb-oxytartronsauren Natrons fände so statt, daß ein Theil des Salzes Kohlensäure und tartronsaures Natron liefert, während ein anderer kohlen-saures Natron erzeugt und dabei jene anhydridartige Substanz, die vielleicht auch das Natronsalz eines lactidartigen Derivats der Malonsäure sein könnte.

In der Hoffnung, diese Frage der Lösung näher bringen zu können, habe ich den Trockenrückstand von Versuch 4 wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Es war nur eine Spur

einer schlecht charakterisirten Substanz in Lösung gegangen, die nach Einwirkung von Wasser saure Reaction zeigte. Das Ungelöste brauste bei Zusatz von Wasser kaum mehr auf und zeigte schwach alkalische Reaction. Ein entsprechender Versuch mit dem weniger lang erhitzten Rückstand von Versuch 3 würde vielleicht ein entscheidenderes Resultat geliefert haben.

Für den Augenblick habe ich diese Versuche unterbrechen müssen, weil das Trocknen des Natronsalzes eine allzu lange Zeit in Anspruch nimmt.

Schlussbemerkungen.

Die im Vorhergehenden mitgetheilten Versuche zeigen, daß das aus Weinsäure darstellbare unlösliche Natronsalz mit dem aus Brenzcatechin bereiteten carboxytartronsauren Natron identisch ist. Sie lehren weiter, daß das sogenannte carboxytartronsaure Natron bei Reduction Traubensäure und inactive Weinsäure liefert und daß es umgekehrt durch Oxydation aus Weinsäure dargestellt werden kann.

Dadurch ist bewiesen, daß der sogenannten Carboxytartronsäure jedenfalls nicht die Constitution zukommt, die man ihr bisher zuschrieb. Man wird sie also nicht mehr Carboxytartronsäure oder Oxymethintricarbonsäure nennen dürfen. Einmal, weil sie nicht die durch diese Namen ausgedrückte Constitution besitzt, und dann, weil diese Namen für diejenige Säure reservirt werden müssen, welcher die durch sie ausgedrückte Constitution zukommt und die sich wohl ohne Schwierigkeit wird darstellen lassen.

Ogleich die analytischen Resultate die Zusammensetzung des carboxytartronsauren Natrons nicht vollständig feststellen, insofern sie die Frage nicht entscheiden, wie viel Krystallwasser in dem Natronsalz anzunehmen ist, so beweisen sie doch jedenfalls, daß die sogenannte Carboxytartronsäure zur Weinsäure in einfacher Beziehung steht. Sie zeigen, daß sie

als Dioxyweinsäure oder Tetraoxybernsteinsäure aufzufassen und zu bezeichnen ist.

Was nun die Schlüsse angeht, die aus der Bildung dieser Dioxyweinsäure aus Brenzcatechin auf die Constitution des Benzols gezogen werden können, so scheint mir die Sache folgendermaßen zu liegen.

Da die Dioxyweinsäure (Carboxytartronsäure) kein Kohlenstoffatom enthält, welches mit drei anderen Kohlenstoffatomen in directer Bindung steht, so ist ihre Bildung aus Brenzcatechin kein Argument gegen die von mir ursprünglich ausgesprochene Ansicht über die Constitution des Benzols.

Ich will damit nicht behaupten, die Erkenntniss der Constitution der sogenannten Carboxytartronsäure *beweise* die Richtigkeit dieser Ansicht und das Irrthümliche der durch die Prismenformel ausgedrückten. Man *kann* die Bildung einer Dioxyweinsäure aus Brenzcatechin erklären, selbst wenn man die sogenannte Prismenformel für richtig hält; ebenso wie man die Bildung einer wahren Carboxytartronsäure bei Annahme der sogenannten Sechseckformel hätte deuten können. Dabei ist indess wohl kaum zu verkennen, daß sich die Bildung der Dioxyweinsäure aus Brenzcatechin *leichter* erklären läßt, wenn man für das Benzol die Sechseckformel, als wenn man die Prismenformel annimmt.

Schließlich muß ich meinem Assistenten, Herrn Dr. Hugo Schrötter, meinen besten Dank aussprechen für die werthvolle Hülfe, die er mir bei Ausführung der im Vorhergehenden beschriebenen Versuche geleistet hat.

Bonn, den 12. August 1883.