

489. Edmund O. von Lippmann: Ein Vorkommen von Tartronsäure und Mesoxalsäure.

(Eingegangen am 24. November 1913.)

Vor einer Reihe von Jahren bemühte sich Hr. O. Mittelstaedt, damals Direktor einer Zuckerraffinerie in Amsterdam, Zuckerlösungen mit Hilfe eines von ihm als »Zinkhydrocarbonat« bezeichneten Präparates zu entfärben und zu reinigen; er glaubte hierbei sehr vielversprechende Ergebnisse erzielt zu haben, die sich jedoch leider nicht nach Erwarten bestätigt fanden, als auf sein Ersuchen hin die »Zucker raffinerie Halle« einen größeren Versuch vornahm, und zwar genau seiner Vorschrift gemäß, und mit dem von ihm selbst besorgten Reagens. Im Verlaufe seiner Arbeiten prüfte Hr. Mittelstaedt u. a. auch die Einwirkung seines Zinkhydrocarbonates auf allerlei invertzuckerhaltige Sirupe (Kolonial-, Kandis-, sog. Speise-Sirupe, . . .) sowohl bei neutraler, als auch bei schwach alkalischer oder saurer Reaktion, in wäßriger und alkoholhaltiger Lösung, und nach mehr oder minder weitgehender Vorreinigung mittels verschiedener Chemikalien; ein technisch verwertbares Resultat blieb auch hier aus, hingegen fehlte es nicht an interessanten chemischen Beobachtungen, die aber aus Mangel an Zeit und Gelegenheit nicht weiter verfolgt wurden.

Aus mancherlei »Fällungen«, die Hr. Mittelstaedt damals einsandte, weil er sie für Verbindungen gewisser melassenbildender Nichtzuckerstoffe hielt, ließ sich Faßbares nicht abscheiden; von Erfolg begleitet war die aufgewandte Bemühung aber bei einem Niederschlage, der sich laut Bericht des Genannten absetzte, als er die schwach weingeistige Lösung eines invertzuckerhaltigen, nach der Vorreinigung schön bellen, deutlich sauren Sirups, nach mehrstündigem Rühren mit Zinkhydrocarbonat noch warm filtrierte und dann auskühlen ließ. Hierbei fiel nach gewisser Zeit eine anfangs locker und flockig aussehende, alsbald aber fest und beinahe sandig werdende, schwere, weißliche Masse aus; innerhalb einer bestimmten Frist erwies sie sich als gut filtrierbar und leicht auswaschbar, ließ man sie aber noch länger samt der Lösung stehen, so erfolgten weitere Ausscheidungen dunkler, amorpher Substanzen, und der ganze Niederschlag wurde hierbei unter Aufquellen braun, schmierig und unfiltrierbar.

Zwecks näherer Untersuchung wurde die weißliche Zinkverbindung mittels Schwefelwasserstoff zerlegt, und die saure Flüssigkeit unter Zugabe von etwas reiner Kieselguhr filtriert (ohne diese Zugabe gelang die Filtration nicht, oder verlief äußerst langsam), hierauf mit völlig reiner Blutkoble tunlichst entfärbt, sodann unter vermindertem Drucke vorsichtig eingedampft, und schließlich über Schwefelsäure und

frischen Ätzkalk gestellt. Da aber der stark saure Sirup flüssig blieb, lag es nach früheren Erfahrungen nahe, zunächst sein Verhalten gegenüber anderen Lösungsmitteln zu prüfen, und hierbei zeigte sich, daß ein ganz erheblicher Anteil in Alkohol löslich war, und von diesem alkohol-löslichen Teile die Hauptmenge auch recht löslich in Äther. Auf diese Weise glückte es nach wiederholter Behandlung zwei, allerdings an Menge nur mehr geringe Endfraktionen abzuscheiden, von denen sich die eine reichlich, die andere aber nur wenig in Äther löste; beide enthielten als Hauptbestandteil je eine organische Säure, und zwar krystallisierte die der letzteren aus alkoholischer Lösung rasch aus, die der ersteren aber nicht ohne längeres Stehen; einmal abgeschieden ließen sich beide auch aus etwas heißem Wasser gut umkrystallisieren.

Die Säure aus der in Äther nur wenig löslichen Fraktion erwies sich als Tartronsäure, $C_3H_4O_5$, und bildete, aus Wasser krystallisiert, kleine, glänzende, weiße Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nur spärlich in Äther lösten, und 0.5 Mol. Krystallwasser enthielten, das schon unterhalb 100° entwich; die wasserfreie Säure zeigte die als charakteristisch angegebene Eigenschaft, auch in Äther ziemlich löslich zu sein, begann bei weiterem Erhitzen teilweise zu sublimieren, und schmolz unter Aufschäumen bei 160° . Die Säure enthielt wasserfrei 29.85% C, 3.44% H, 66.71% O (ber. 30.00% C, 3.34% H, 66.66% O), und wasserhaltig 7.07% Krystallwasser, (ber. für 0.5 Mol. H_2O 6.97%). Das Bariumsalz ist in heißem Wasser löslich, wenngleich nur wenig, und scheidet sich beim Abkühlen in glitzernden Blättchen ab; bei 100° getrocknet hat es die Zusammensetzung $C_3H_2O_5Ba$ (gef. 53.69% Ba, ber. 53.79%), ungetrocknet enthält es jedoch Krystallwasser, für das aber mittels der zur Verfügung stehenden Menge keine konstanten Werte festgestellt werden konnten (die vorhandenen Angaben schwanken zwischen 0.5 bis 2 Mol.).

Die Säure aus der in Äther gut löslichen Fraktion war Mesoxalsäure, $C_3H_2O_6$, und krystallisierte aus Wasser in durchsichtigen, weißen Prismen, die an der Luft alsbald blind wurden (aber nicht zerflossen), sich leicht in Alkohol und Äther lösten, und bei 120° schmolzen; die wäßrige Lösung reduzierte ammoniakalische Silberlösung schon bei mäßigem Erwärmen. Als Zusammensetzung ergab sich 26.38% C, 3.01% H, 70.61% O, (ber. 26.47% C, 2.94% H, 70.59% O); das Bariumsalz ist löslich in viel heißem Wasser und krystallisiert beim Abkühlen der Lösung in weißen Blättern, anscheinend (aber nicht sicher) mit 0.5 Mol. Krystallwasser, das noch nicht bei 100° entweicht, wohl aber bei 105 — 110° ; das wasserfreie Salz enthält 50.55% Ba (ber. 50.63%).

Tartronsäure (Oxy-malonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$) und Mesoxalsäure (Dioxy-malonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$) stehen sich bekanntlich chemisch sehr nahe, und können durch Oxydation und Reduktion unmittelbar ineinander übergeführt werden, auch sind sie als Oxydationsprodukte der Zuckerarten teils mit Bestimmtheit, teils mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen; ferner ist auch Malonsäure von mir schon 1881 in Niederschlägen aus Rübensäften¹⁾, und Mesoxalsäure 1908 von Euler im Saft von *Medicago sativa* aufgefunden worden²⁾. Das Vorkommen jener Säuren in zuckerhaltigen Restsirupen kann daher nicht für überraschend gelten; die Fragen jedoch, auf welche Weise sie im vorliegenden Falle entstanden, in welcher Form sie zugegen, und von welchen sonstigen verwandten Bestandteilen sie etwa begleitet waren, lassen sich nicht einmal vermutungsweise beantworten.

490. A. Bach: Über den Mechanismus der Oxydations-Vorgänge.

[Aus dem Privatlaboratorium des Verfassers zu Genf.]

(Eingegangen am 17. November 1913.)

Unter gleicher Aufschrift veröffentlichte H. Wieland³⁾ im letzten Hefte der »Berichte« eine Abhandlung, in der er eine umfassende Theorie der Oxydationsvorgänge entwickelt. Es sei mir gestattet, zu seiner interessanten Arbeit einige Bemerkungen zu machen, die zur Orientierung der weiteren Forschung auf diesem Gebiete beitragen mögen.

1. Seiner Theorie legt Wieland den bekannten Gedanken M. Traubes zugrunde, daß Wasser sich an jedem Oxydationsprozeß beteiligt. Während aber nach Traube die Oxydation durch Spaltung des Wassers zustande kommt, indem die oxydable Substanz Hydroxyle aufnimmt und der freiwerdende Wasserstoff durch den molekularen Sauerstoff zu Hydroperoxyd oxydiert wird, faßt Wieland den Prozeß als eine Wasseranlagerung und nachträgliche Abspaltung von Wasser-

¹⁾ B. 14, 1183 [1881]. — Nach einer mir erinnerlichen Beobachtung, deren Autor ich aber augenblicklich nicht anzugeben vermag, bildet Malonsäure auch den Hauptbestandteil der Säuren gewisser amerikanischer Erdbeerarten.

²⁾ Euler und Bolin, H. 61, 7; vergl. Eulers ausgezeichnetes Werk »Pflanzenchemie«, Braunschweig 1908, T. 2, S. 181).

³⁾ B. 46, 3327 [1913].