

goldgelben Krystallen ab. Es wurde nach einstündigem Stehen abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, im Exsikkator getrocknet und aus Aceton mit Wasser umgefällt. Smp. 157—158° (unkorr.). Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum bei 56° getrocknet.

2,729 mg Subst. gaben 0,430 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 761 mm)  
C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (312,1) Ber. N 17,9 Gef. N 18,0%

*Di-p-Nitrobenzoat der Trimethyl-glycerose.*

0,5 g Trimethyl-glycerose wurden mit einer Lösung von 1,4 g p-Nitro-benzoylchlorid in 10 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin versetzt und zwei Tage in verschlossenem Gefäß aufbewahrt. Das durch Zugabe von Eiswasser abgeschiedene Nitrobenzoat wurde nach einstündigem Stehen abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Durch mehrmaliges Umfällen des Rohproduktes aus Acetonlösung mit Wasser, nach vorausgehender Entfärbung mit Tierkohle, wurden farblose bis schwach grünlich gefärbte Krystalle vom Smp. 154—155° (unkorr.) erhalten. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 56° getrocknet.

2,758 mg Subst. gaben 0,163 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 747 mm)  
C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub> (430,2) Ber. N 6,5 Gef. N 6,7%

Basel, Anstalt für Organische Chemie und  
Pharmazeutische Anstalt.

---

**151. Zur Kenntnis der *d, l*-Tartron-aldehyd-säure**

(zugleich IV. Mitteilung über Glyoxal<sup>1</sup>))

von Hermann O. L. Fischer, Erich Baer und Heinrich Nidecker.

(2. IX. 37.)

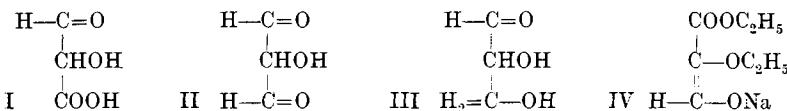
Nachdem in neuerer Zeit gezeigt wurde, eine wie wichtige Rolle den Verbindungen der C<sub>3</sub>-Reihe im biologischen Geschehen kommt<sup>2</sup>), haben wir, als Fortsetzung unserer Arbeiten auf dem Gebiet der 3-Kohlenstoff-Verbindungen, es als nützlich erachtet, die bisher nur ganz ungenügend bekannte Tartron-aldehyd-säure, über die, wie auch über die isomere Oxy-brenztraubensäure, nur einige ältere Arbeiten vorliegen<sup>3</sup>), erneut zu bearbeiten.

<sup>1</sup>) III. Mitteilung: *Helv.* **18**, 1079 (1935).

<sup>2</sup>) Vgl. besonders: O. Meyerhof, *Helv.* **18**, 1030 (1935); *Naturw.* **25**, 443 (1937). Daselbst auch Literatur-Zusammenstellung.

<sup>3</sup>) W. Will, B. **24**, 400 (1891); J. H. Aberson, Z. physikal. Ch. **31**, 17 (1899); E. Berl und W. Smith, J. Soc. chem. Ind. **27**, 538 (1908); E. Berl und A. Fodor, C. **1910**, II. 1039; C. Neuberg und M. Silbermann, Z. physiol. Ch. **44**, 142 (1905); Bioch. Z. **5**, 451 (1907), Ann.; G. Ciamician und P. Silber, B. **46**, 1558 (1913); J. Ghosh und J. Mukherjee, C. **1926**, I, 1368; C. Friedel, A. und Ch. Combes, Bl. [3] **3**, 770 (1890); V. Sihvonen, C. **1922**, III, 867; C. **1932**, II, 3549.

Diese neue Bearbeitung der Säure (I) schien uns auch wünschenswert, weil ihr, durch ihre enge Verwandtschaft mit dem Glycerinaldehyd (III) und dem *Euler'schen Redukton*<sup>1)</sup> (II), sowie als einfachstem Vertreter der interessanten Stoffklasse der Glucuron-säuren, vielleicht eines Tages biologische Bedeutung zukommen kann.

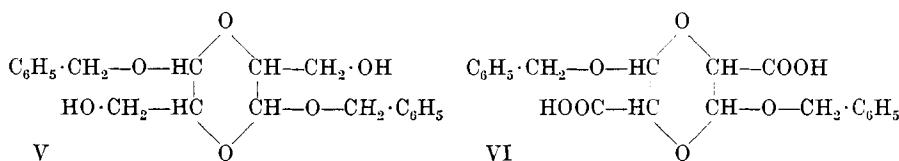


In diesem Zusammenhang gewinnt auch die Darstellung der Substanz IV durch *Johnson* und *Mc. Collum*<sup>2)</sup> Interesse, da ihre Existenz darauf hindeutet, dass die Tartron-aldehyd-säure ähnlich wie die Ascorbinsäure und das Redukton eine En-diol-form bilden kann, was wahrscheinlich ihre starke Reduktionskraft erklärt.

Es gelang uns, auf zwei von einander unabhängigen Reaktionswegen, über eine Reihe wohl definierter Derivate, die Tartron-aldehyd-säure zwar nicht als krystallisierte Substanz, wohl aber in wässriger Lösung und in Form ihres Calcium- oder Kalium-Salzes, die beide aber noch nicht völlig analysenrein vorliegen, zu erhalten und ihre Reaktionen zu studieren.

Glycerinaldehyd (III) kann durch Oxydation am Kohlenstoff 3 in die Tartron-aldehyd-säure (I) verwandelt werden. Um diese Oxydation vornehmen zu können, muss man die Aldehydgruppe durch eine möglichst leicht zu entfernende Schutzgruppe vor dem Angriff des Oxydationsmittels schützen. Als Schutzgruppe, die z. B. mit katalytischen Mitteln leicht wieder entfernbar ist, hatte sich uns bei früheren Arbeiten, besonders bei der Darstellung der Glycerinaldehyd-3-phosphorsäure<sup>3)</sup> die Benzylgruppe bewährt. Es lag nahe, in dem schon früher von uns zur Synthese der Glycerinaldehyd-phosphorsäure dargestellten dimeren Glycerinaldehyd-benzyl-cyclo-acetal (V) die primäre Alkoholgruppe zur Carboxylgruppe zu oxydieren und dann die Benzylgruppe mit Palladium und Wasserstoff katalytisch zu entfernen.

Der eine von uns (*E. Baer*) hat diese Versuchsreihe durchgeführt und das Benzyl-cyclo-acetal des Glycerinaldehyds<sup>4)</sup> (V) mit

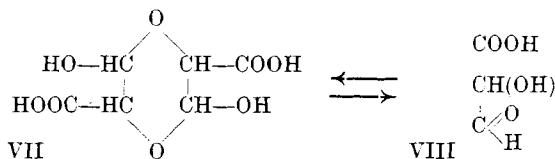


<sup>1)</sup> Vgl. besonders: A. **505**, 73 (1933); H. **217**, 167 (1933).

<sup>2)</sup> C. **1906**, II, 889.

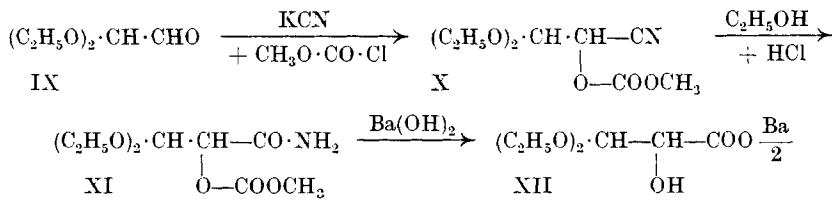
<sup>3)</sup> H. O. L. Fischer und E. Baer, B. **65**, 337 (1932).

<sup>4)</sup> L. c.



Chromsäure in Eisessig bei Anwesenheit von Schwefelsäure oxydiert. Er erhielt dabei die Säure VI als eine schön krystallisierte Substanz von Smp. 180—181°, jedoch nur in einer Ausbeute von ca. 18% der Theorie. Die katalytische Aufspaltung der Säure VI, welche als einfachste „gepaarte Glucuronsäure“ der dimeren Tartron-aldehyd-säure (VII) mit Benzylalkohol betrachtet werden kann, wurde in Eisessiglösung mit Palladium und Wasserstoff unter den bei der Darstellung der freien Glycerinaldehyd-3-phosphorsäure erprobten Bedingungen durchgeführt, und es wurden so wässrige Lösungen erhalten, die nach ihren Reaktionen Tartron-aldehyd-säure (VII)  $\rightleftharpoons$  (VIII) enthielten. Aus diesen Lösungen konnten sowohl das Calcium- wie auch das Kalium-Salz der Tartron-aldehyd-säure erhalten werden. Diese Salze gaben die gleichen Reaktionen wie die zu ihrer Darstellung verwandten Lösungen. Da die Zusammensetzung dieser Salze, trotzdem sie, besonders beim Kaliumsalz, in einigen Präparationen den theoretischen Werten ziemlich nahe kamen, noch erheblichen Schwankungen unterworfen waren, wird auf eine Wiedergabe dieser Daten im experimentellen Teil verzichtet.

Später haben wir in Gemeinschaft mit Hrn. Heinrich Nidecker einen zweiten Weg zur Darstellung der Tartron-aldehyd-säure beschritten. Wir gingen aus vom Glyoxal-semiacetal<sup>1)</sup> (IX), über dessen Verwendung zur Darstellung des Nitro-milchsäure-aldehyds, des Acetals des Hydroxylamino-milchsäure-aldehyds und des Milchsäure-aldehyds bereits in früheren Mitteilungen von uns berichtet worden ist. Das Glyoxal-semiacetal wurde der Cyanhydrinsynthese in einer etwas abgeänderten Form<sup>2)</sup> unterworfen. Es lieferte, unter guter Kühlung mit Kaliumcyanid und Chlorkohlensäure-ester in Reaktion gebracht, in einer Ausbeute von fast 80% der Theorie das Diäthylacetal des Carbomethoxy-tartronaldehyd-säure-nitrils (X).



<sup>1)</sup> H. O. L. Fischer und E. Baer, Helv. **18**, 514 (1935); H. O. L. Fischer, E. Baer und H. Nidecker, Helv. **18**, 1079 (1935).

<sup>2)</sup> H. Cahn, Diss. Berlin 1919; W. N. Haworth und S. Peat, Soc. **1929**, 354.

Das Nitril X liess sich durch alkoholische Salzsäure, vermutlich über den Iminoäther hinweg, in das entsprechende Amid XI verwandeln, und aus dem Amid erhielten wir durch Kochen mit Bariumhydroxyd das Bariumsalz des Diäthylacetals der Tartron-aldehydsäure XII als ein weisses, amorphes Pulver. Versuche, dieses Bariumsalz mit verdünnten Säuren zu spalten und die Tartron-aldehydsäure als solche oder in Form ihrer Salze völlig rein zu isolieren, gelangen ebenso wenig wie nach dem ersten Darstellungsverfahren. Auch in diesem Fall mussten wir uns mit der Darstellung wässriger Lösungen, die nach ihren Reaktionen Tartron-aldehydsäure enthielten, begnügen.

Das Verhalten der nach beiden Methoden dargestellten wässrigen Lösungen der Tartron-aldehydsäure sowie der Ascorbinsäure, des Reduktons und des Glycerinaldehyds gegen die gebräuchlichsten Oxydationsmittel ist in der Tabelle I zum Vergleich zusammengestellt worden.

	Fuchsinschwefl. Säure	Fehling-sche Lösung	Silber <sup>1)</sup> nitrat- lösung	Kupfer <sup>1)</sup> acetat- lösung	Till- mans <sup>2)</sup> Reagens	Jod in alkal. Lösung	Jod in saurer Lösung
Ascorbin-säure . . .	—	+	+	+	+	4 Atome	2 Atome
Redukton <sup>3)</sup> . . .	+	+	+	+	+		2 Atome
Tartron-aldehyd- säure . . . . .	+	+	+	+	+	2 Atome	0
Glycerinaldehyd .	+	+	—	—	—	2 Atome	0

Ferner fanden wir, dass Tartron-aldehydsäure Ammoniummolybdat-lösungen bei schwach saurer Reaktion rasch stark blau färbt, (Reaktion auf Glucuronsäure nach Pinoff<sup>4)</sup>). Sie liefert bei Zimmertemperatur mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung das bekannte und mehrfach beschriebene Phenylsazon der Tartron-aldehydsäure<sup>5)</sup>), beim Erwärmen der wässrigen Säure mit salzaurem Phenylhydrazin auf 50—60° jedoch unter Kohlen-dioxyd-Abspaltung das Bis-phenylhydrazon des Glyoxals; ein Verhalten, das mit der Konstitution einer  $\beta$ -Carboxylsäure gut übereinstimmt.

Die Ausarbeitung beider von uns beschriebenen Verfahren zur Darstellung der Tartron-aldehydsäure hat zur Darstellung einer Reihe von Derivaten, welche sich von der monomeren (X—XII) bzw. dimeren Form (VI—VII) dieser Säure ableiten, geführt. Das eigentliche Ziel, die Darstellung der freien Tartron-aldehydsäure

<sup>1)</sup> In saurer Lösung.

<sup>2)</sup> J. Tillmans, P. Hirsch und E. Reinshagen, C. 1929, I. 1759.

<sup>3)</sup> H. von Euler und C. Martius, A. 505, 73 (1933); a. a. O.

<sup>4)</sup> B. 38, 3317 (1905).

<sup>5)</sup> Siehe Anm. 3, S. 1226; vgl. O. Nastvogel, A. 248, 87 (1888), H. J. H. Fenton und J. H. Ryffel, Soc. 81, 427 (1902).

in Substanz, ist vorläufig nur zum Teil erreicht worden, da es bisher noch nicht gelungen ist, sie aus den erhaltenen wässrigen Lösungen als solche in krystallisierter Form oder in Form ihrer Salze von konstanter Zusammensetzung abzuscheiden. Doch ist es uns gelungen, an dem Verhalten der Tartron-aldehyd-säure in wässriger Lösung zu zeigen, dass sie einmal die von ihr zu erwartenden Reaktionen eines Oxyaldehydes gibt, darüber hinaus aber auch in saurer Lösung eine so starke Reduktionskraft aufweist, dass sie darin dem Redukton und der Ascorbinsäure ähnelt.

Da wir durch äussere Umstände und den Übertritt des einen von uns (*H. Nidecker*) in die Industrie vorläufig nicht in der Lage sind, die Versuche fortzusetzen, haben wir über das vorliegende Teilresultat berichtet.

#### Experimenteller Teil.

##### *Tartron-aldehyd-säure-benzyl-cyclo-acetal (VI).*

1,8 g trockenes Glycerinaldehyd-benzyl-cyclo-acetal<sup>1)</sup> werden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig<sup>2)</sup> (99—100-proz.) gelöst und nach Zugabe von 1 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure unter kräftigem Schütteln sofort mit einer Lösung von 1,3 g Chromsäure-anhydrid in 1 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Hierbei steigt die Temperatur des Ansatzes innerhalb einer Minute auf ungefähr 80° und die rotbraune Farbe der Mischung schlägt unter Abscheidung von Chrom(III)sulfat in Grün um. Nach zwanzig Minuten wird die schwach grün gefärbte Eisessiglösung abfiltriert, das Chrom(III)sulfat mit wenig warmem Eisessig nachgewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 40° Badtemperatur bis zur Ölkonsistenz eingeengt. Der dunkelgrün gefärbte Rückstand wird in Äther aufgenommen<sup>3)</sup>, die Lösung mehrfach mit wenig Wasser bis zur Farblosigkeit des Äthers gewaschen, im Vakuum eingeengt und der Rückstand so lange mit kaltgesättigter Kaliumbicarbonatlösung versetzt, bis beim Schütteln kein Kohlendioxyd mehr entweicht. Die vom zähen Öl abgetrennte, mehrfach mit viel Äther ausgeschüttelte wässrige Kaliumsalzlösung wird filtriert und die freie Säure durch Zugabe von Salzsäure in krystallisierter Form abgeschieden. Die Substanz wird abgesaugt und so lange auf der Nutsche mit heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat klar ist. Die Ausbeute beträgt bis zu 0,35 g (18%) der Theorie). Die Säure kann durch Umkristallisieren aus wenig Eisessig in schön ausgebildeten kurzen, gedrungenen Prismen oder Platten vom Smp. 180 bis 181° erhalten werden. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Essigester, Dioxan, dagegen schwer löslich in siedendem Wasser und Benzol.

<sup>1)</sup> *Hermann O. L. Fischer und Erich Baer, B. 65, 341 (1932).*

<sup>2)</sup> *Acidum aceticum glaciale 99/100 nach Wijs (Merck).*

<sup>3)</sup> Geruch nach Benzylacetat.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über siedendem Alkohol getrocknet.

4,700; 4,610 mg Subst. gaben 10,605; 10,535 mg CO<sub>2</sub> und 2,230; 2,210 mg H<sub>2</sub>O  
79,3 mg Subst. verbrauchten 3,75 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (388,16) Ber. C 61,8 H 5,2% 4,08 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH  
Gef. „ 61,5; 62,3 „ 5,3; 5,3% 3,75 „ „ „

Natriumsalz: Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe über siedendem Alkohol getrocknet.

5,009 mg Subst. gaben 9,900 mg CO<sub>2</sub> und 2,000 mg H<sub>2</sub>O  
19,669 mg Subst. gaben 6,125 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub> + 1 H<sub>2</sub>O (450,2) Ber. C 53,3 H 4,5 Na 10,2%  
Gef. „ 53,9 „ 4,4 „ 10,1%

Methylester: Wurde durch Methylierung der Säure mit Diazomethan in Ätherlösung dargestellt und aus Benzol umgelöst. Smp. 137—138°.

4,679 mg Subst. gaben 10,875 mg CO<sub>2</sub> und 2,470 mg H<sub>2</sub>O  
3,419 mg Subst. gaben 3,890 mg AgJ (Methoxylbest.)  
C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (416,2) Ber. C 63,4 H 5,8 OCH<sub>3</sub> 14,9%  
Gef. „ 63,4 „ 5,9 „ 15,03%

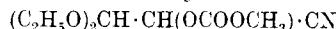
#### *Reduktive Spaltung des Benzyl-cyclo-acetals der Tartron-aldehyd-säure.*

1,4 g aus Eisessig umkristallisiertes Benzyl-cyclo-acetal VI wurden nach Zusatz von 0,5 g Palladium in einer Wasserstoffatmosphäre unter dem Druck einer Wassersäule von ca. 50—100 cm Höhe so lange geschüttelt, bis die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden war. Nach Entfernung des Katalysators wurde die Lösung im Wasserstrahlvakuum bei 35° Badtemperatur zur Trockene eingeengt und zur vollständigen Beseitigung der Essigsäure der Rückstand bei gleicher Temperatur noch 2 Stunden im Hochvakuum aufbewahrt. Die Lösung dieses Rückstandes in kaltem, unter Stickstoff aufgekochtem Wasser wurde zur Ermittlung der Ausbeute mit n. Kalilauge gegen Phenolphthalein titriert. Dem gefundenen Verbrauch von 7 cm<sup>3</sup> 1-n. KOH entsprechen 728 mg = 97,6% der Theorie Tartron-aldehyd-säure.

Ein zweites Verfahren, das Benzyl-cyclo-acetal VI zu spalten, welches schneller zu Lösungen der freien Aldehydsäure führte, wurde in der folgenden Weise durchgeführt: Das Benzyl-cyclo-acetal VI wurde in der 50-fachen Menge eines Gemisches von 9 Volumen-Teilen Eisessig und 1 Volumen-Teil 10-proz. Salzsäure 10 Minuten auf 90° erwärmt. Nach dieser Zeit war, wie durch Titration des Verseifungsansatzes nach *Willstätter* und *Schudel* festgestellt werden konnte, die Substanz bereits zu 95% in Tartron-aldehyd-säure und Benzylalkohol gespalten.

Die nach diesen beiden Spaltungsverfahren erhaltenen Lösungen der Tartron-aldehyd-säure bzw. ihres Kaliumsalzes besaßen die im experimentellen Teil S. 1234 beschriebenen starken Reduktionseigenschaften.

*Diäthylacetal des Carbomethoxy-tartron-aldehydsäure-nitrils.*



3,0 g frisch destilliertes Glyoxal-semiacetal wurden unter Kühlung in einer Kältemischung mit 2,1 g Chlorkohlensäure-methylester und einer Lösung von 1,5 g Kaliumcyanid in 3 cm<sup>3</sup> Wasser 10 Minuten geschüttelt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Ansatz mit 1,1 g Chlorkohlensäure-methylester und 2,2 cm<sup>3</sup> 5-n. Natronlauge in der gleichen Weise nachbehandelt. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch ausgeäthert, die Ätherlösung mit 5-n. Lauge durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft, und der Rückstand im Vakuum destilliert. Nach geringem Vorlauf gingen unter 12 mm aus einem Bade von 160—165° bei 131—133° 3,8 g = 77% einer farblosen Flüssigkeit über, die das gewünschte Nitril war.

4,964 mg Subst. gaben 9,015 mg CO<sub>2</sub> und 3,110 mg H<sub>2</sub>O

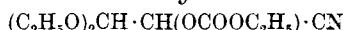
2,924 mg Subst. gaben 0,172 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 751 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N (217,1) Ber. C 49,7 H 7,0 N 6,5%

Gef. „ 49,5 „ 7,0 „ 6,7%

Refraktion: n<sub>D</sub><sup>20°</sup> = 1,4208

*Diäthylacetal des Carboäthoxy-tartron-aldehydsäure-nitrils.*



15,9 g Glyoxal-semiacetal wurden unter Kühlung in einer Kältemischung mit einer Lösung von 7,85 g Kaliumcyanid in 16 cm<sup>3</sup> Wasser gemischt und unter Schütteln 13,1 g Chlorkohlensäure-äthylester hinzugegeben. Die Aufarbeitung geschah in gleicher Weise wie bei dem entsprechenden Carbomethoxy-derivat. Ausbeute: 17,0 g Nitril = 61% der Theorie. Sdp. <sub>0,01–0,03 mm</sub> 85—88°; Sdp. <sub>1 mm</sub> 103—105°.

4,766 mg Subst. gaben 9,050 mg CO<sub>2</sub> und 3,230 mg H<sub>2</sub>O

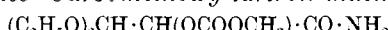
3,490 mg Subst. gaben 0,186 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 736 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N (231,1) Ber. C 51,9 H 7,4 N 6,1%

Gef. „ 51,8 „ 7,6 „ 5,9%

Molekularrefraktion: d<sub>4°</sub><sup>20°</sup> = 1,0672; n<sub>D</sub><sup>20°</sup> = 1,4212; M.-R. Ber. 54,8 M.-R. Gef. 54,9

*Diäthylacetal des Carbomethoxy-tartron-aldehydsäure-amids.*



Eine Mischung von 8,68 g Acetal des Carbomethoxy-tartron-aldehydsäure-nitrils mit 1,9 g absolutem Alkohol wurde unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff-Gas gesättigt und dann über Schwefelsäure und Ätznatron in einem Exsikkator aufbewahrt. Bald begann das Reaktionsprodukt, das vermutlich einen Imino-äther enthält, unter Abspaltung von Äthylchlorid zu einer festen Krystallmasse zu erstarren. Nach viertägigem Stehen wurde dieselbe mit Wasser verrieben, und die Aufschlämmung nach Neutralisieren mit Natrium-

carbonatlösung im Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend extrahiert. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung schied sich beim Eindampfen das Amid in farblosen Krystallen ab. Ausbeute 7,2 g = 76 % der Theorie. Das Amid ist ziemlich schwer löslich in Wasser und Äther, etwas leichter löslich in Alkohol. Die Amidgruppe wird durch Alkali nur schwer verseift.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Äther umkristallisiert und im Hochvakuum unter 0,002 mm Druck aus einem Bade von 115—120° sublimiert. Smp. 122—123° (unkorr.).

5,122 mg Subst. gaben 8,650 mg CO<sub>2</sub> und 3,340 mg H<sub>2</sub>O

3,324 mg Subst. gaben 0,175 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 754 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N (235,1) Ber. C 45,9 H 7,3 N 6,0%

Gef. „ 46,1 „ 7,3 „ 6,0%

Bestimmung von Äthoxyl neben Methoxyl durch Oxydation mit Chromsäure (H. Roth):

6,614; 5,492 mg Subst. verbrauchten 5,53; 4,64 cm<sup>3</sup> 0,01-n. NaOH

Ber. 38,3 Gef. 37,6; 38,0%

Bestimmung der Summe von Äthoxyl und Methoxyl nach Zeisel:

2,427 mg Subst. gaben 7,065 mg AgJ statt Ber. 7,27 mg AgJ

#### *Diäthylacetal des Carboäthoxy-tartron-aldehydsäure-amids.*



Eine unter Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigte Mischung von 2,3 g Acetal des Carboäthoxy-tartron-aldehydsäure-nitrils mit 0,46 g absolutem Alkohol wurde 7 Tage über Schwefelsäure und Ätznatron im Exsikkator aufbewahrt und dann in der bei der entsprechenden Carbomethoxy-verbindung angegebenen Weise aufgearbeitet. Aus Äther krystallisiert das Amid in feinen, in Büscheln angeordneten Krystallnadeln vom Smp. 75°. Ausbeute 1,35 g = 54 % der Theorie.

3,051 mg Subst. gaben 0,153 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 755 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N (249,1) Ber. N 5,6 Gef. N 5,7%

Bei Aufarbeitung eines gleichen Ansatzes nach blass 16-stündigem Stehen wurden nur 0,12 g Amid (= 4,8 % der Theorie) neben 0,9 g Ester (= 32 % der Theorie) erhalten.

#### *Bariumsalz des Diäthylacetals der Tartron-aldehydsäure.*



2,64 g Diäthylacetal des Carbomethoxy-tartron-aldehydsäure-amids wurden in einer Lösung von 6,2 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 100 cm<sup>3</sup> Wasser unter Ersetzen des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich (3—4 Stunden). Die erkaltete Lösung wurde mit Kohlendioxyd gesättigt und nach Absaugen des Niederschlages in einem Bad von 25° im Vakuum eingedampft. Der im Hochvakuum getrocknete Rückstand wurde durch anhaltendes Verreiben in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und das klare Filtrat im Vakuum

bis zur Trockne eingedampft. Die letzten Spuren Wasser wurden aus dem mit absolutem Äther gewaschenen Bariumsalz durch zweitägiges Trocknen im Hochvakuum über Phosphorpentooxyd bei Zimmertemperatur entfernt. Wir erhielten so ein weisses, amorphes Pulver, das sich leicht in Wasser löst, von absolutem Alkohol nach anfänglichem Aufquellen langsam aufgenommen wird und in absolutem Äther unlöslich ist.

3,782 mg Subst. gaben 1,792 mg BaSO<sub>4</sub>  
C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>Ba (491,6) Ber. Ba 27,9% Gef. Ba 27,9%

*Versuch zur Darstellung der Tartron-aldehyd-säure.*

Eine Lösung von 0,5 g Bariumsalz des Tartron-aldehyd-säure-acetals in wenig mit Kohlendioxyd gesättigtem Wasser wurde durch Zugabe der berechneten Menge (20 cm<sup>3</sup>) mit Kohlendioxyd gesättigter 0,1-n. Schwefelsäure von Bariumionen befreit und nach Abzentrifugieren des Niederschlages in verschlossenem Gefäß unter Kohlendioxyd vier Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. In dieser Lösung konnte die Tartron-aldehyd-säure durch die folgenden qualitativen Reaktionen nachgewiesen werden:

1. Mit Fuchsin-schwefliger Säure trat nach wenigen Minuten intensive Rotfärbung auf.
2. Essigsaure Silberacetat-Lösung wurde bei Zimmertemperatur in wenigen Sekunden zu schwarzem, pulverigem Silber reduziert. Sehr verdünnte Tartron-aldehyd-säure-Lösungen gaben nach einigen Minuten rote kolloidale Lösungen.
3. Schwach saure Kupferacetat-Lösung wurde bei Zimmertemperatur reduziert.
4. *Fehling'sche* Lösung wird reduziert.
5. Eine schwach saure Lösung von Ammoniummolybdat (Reagens auf Glukuronsäure nach *Pinoff*<sup>1)</sup>) wurde bei Zimmertemperatur rasch zu einer blauen Lösung reduziert.
6. 2,6-Dichlor-phenol-indophenol (Reagens nach *Tillmans*<sup>2)</sup>) wurde nach dem durch die saure Reaktion bedingten Umschlag von blau nach rot erst rasch, dann bei weiterer Zugabe des Reagens „ziehend“ entfärbt.

Eine Tartron-aldehyd-säure-Lösung wurde unter Kohlendioxyd-Atmosphäre in verschlossenem Kolben zwei Monate aufbewahrt. Nach dieser Zeit waren die für die Tartron-aldehyd-säure charakteristischen Reduktionsreaktionen bis auf Spuren verschwunden, dagegen blieb die Reduktionskraft gegen *Fehling'sche* Lösung erhalten. Offenbar wurde Kohlendioxyd abgespalten und Glycolaldehyd gebildet.

<sup>1)</sup> B. 38, 3317 (1905).

<sup>2)</sup> *J. Tillmans, P. Hirsch und E. Reinshagen, C. 1929, I, 1759.*

Durch Eindampfen einer wässrigen Tartron-aldehyd-säure-Lösung bei ca. 25° Badtemperatur im Vakuum unter Durchleiten von Kohlendioxyd erhielten wir die Säure als einen schwach gelb gefärbten Sirup, dessen in der Kälte dargestellte wässrige Lösung Silberacetat nur noch schwach reduzierte. Wurde jedoch die Lösung nach schnellem Erhitzen bis zum Sieden rasch abgekühlt, so wurden Silberacetat, Ammoniummolybdat und *Tillmans'* Reagens wieder prompt reduziert. Eine Erklärung für das verschiedene Verhalten liegt wahrscheinlich darin, dass im syrupösen Rückstand die Tartron-aldehyd-säure weitgehend in dimerer Form vorliegt. Bei längerem Stehenlassen bzw. Erwärmen der wässrigen Lösungen der syrupösen Säure verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Formen im Sinne der Formeln VII und VIII mehr zugunsten der monomeren Form.

*Glyoxal-bis-phenylhydrazon aus Tartron-aldehyd-säure.*

Unter der Einwirkung von salzaurem Phenylhydrazin in der Wärme bildet sich aus Tartron-aldehyd-säure in wässriger Lösung Glyoxal-bis-phenylhydrazon. Offenbar wird unter den Reaktionsbedingungen Kohlendioxyd abgespalten und der gebildete Glykolaldehyd als Glyoxal-bis-phenylhydrazon gefällt.

Eine aus 0,5 g Bariumsalz nach obiger Vorschrift bereitete Tartron-aldehyd-säure-Lösung wurde unter Eiskühlung mit einer wässrigen Lösung von 0,9 g Phenylhydrazin-chlorhydrat versetzt. Nach Abfiltrieren einer geringen goldgelben Fällung wurde die Lösung eine Stunde auf 50—60° erwärmt, wobei eine reichliche Menge eines hellgelben Niederschlags ausfiel. Dieser wurde abgesaugt und dreimal aus Alkohol-Wasser umgefällt.

Beinahe farblose Krystalle vom Smp. 171°. Mischschmelzpunkt mit Glyoxal-bis-phenylhydrazon 169—170°.

2,551 mg Subst. gaben 0,523 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 755 mm)  
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (238,1) Ber. N 23,5 Gef. N 23,3%

*Phenyl-osazon der Tartron-aldehyd-säure.*

Eine aus 0,2 g Bariumsalz nach obiger Vorschrift bereitete Tartron-aldehyd-säure-Lösung wurde bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 0,3 g Phenylhydrazin in wenig 50-proz. Essigsäure versetzt. Der sogleich ausfallende goldgelbe Niederschlag wurde nach 10 Minuten abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und zweimal aus Alkohol mit Wasser umgefällt. Nach dem Trocknen der Substanz im Hochvakuum bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd wurde sie aus heissem Benzol umkristallisiert. Ausbeute gering.

Hellgelbe Nadeln vom Smp. 209° (unkorr., bei raschem Erhitzen).

1,537 mg Subst. gaben 0,265 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 753 mm)  
C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (282,1) Ber. N 19,8 Gef. N 19,6%

*Diäthylacetal des Carbomethoxy-tartron-aldehyd-säure-äthylesters.*  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>CH·CH(OCOOCH<sub>3</sub>)·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Eine Mischung von 1,2 g Acetal des Carbomethoxy-tartron-aldehyd-säure-nitrils mit 0,3 g absolutem Alkohol wurde unter Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigt, und der Ansatz im Exsikkator über Schwefelsäure und Ätznatron aufbewahrt. Nach 15-stündigem Stehen wurde das dickflüssige Reaktionsprodukt durch Wasser zerstetzt, und nach Neutralisieren der Salzsäure durch Zugabe von Natriumcarbonatlösung in Äther aufgenommen. Die wässrige Schicht wurde mehrfach ausgeäthert, die vereinigten ätherischen Lösungen über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft, und der Rückstand mehrfach fraktioniert destilliert. Sdp. 0,02 mm = 85—90°. Ausbeute 0,57 g (= 39% der Theorie).

4,108 mg Subst. gaben 7,510 mg CO<sub>2</sub> und 2,840 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub> (264,2) Ber. C 49,9 H 7,6%  
Gef. „ 49,8 „ 7,7%  
Refraktion: n<sub>D</sub><sup>19,5°</sup> = 1,4254

*Diäthylacetal des Carboäthoxy-tartron-aldehyd-säure-äthylesters.*  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>CH·CH(OCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

11,2 g Carboäthoxy-tartron-aldehydsäure-nitril wurden mit 2,25 g absolutem Alkohol gemischt und unter Kühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach 6 1/2-stündigem Stehen in verschlossenem Gefäß wurde die überschüssige Salzsäure durch Evakuieren beseitigt, das Reaktionsprodukt mit 50 cm<sup>3</sup> Eiswasser geschüttelt, mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert und in Äther aufgenommen. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wurde eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Bei einem Druck von 0,02—0,06 mm und einer Badtemperatur von 90—100° destillierten zwischen 77° und 81° Innentemperatur 9,4 g einer farblosen Flüssigkeit über, die jedoch noch wesentliche Mengen unzersetzten Nitrils enthielt (Prod. I). Durch Wiederholung der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf das erhaltene Gemisch des Esters mit dem unveränderten Nitril (Rohprod. I) und durch wiederholte fraktionierte Destillation wurden 0,7 g nitrifreier analysenreiner Ester erhalten. Sdp. 0,02 mm 90—95°; n<sub>D</sub><sup>23,5°</sup> = 1,4240.

4,750 mg Subst. gaben 9,010 mg CO<sub>2</sub> und 3,370 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (278,2) Ber. C 51,7 H 7,9%  
Gef. „ 51,7 „ 7,9%

Basel, Anstalt für Organische Chemie und  
Pharmazeutische Anstalt.