

nach durch das Umkrystallisiren des Amidophtalsäureäthers entfernt worden ist.

Aus den mitgetheilten Thatsachen ergibt sich ferner, dass die Oxyphthalsäure sich im wesentlichen ganz wie die Phtalsäure verhält, insbesondere bei der Bildung der Phtaleine. Es ergibt sich hieraus ein leichtes Mittel um Oxyphthalsäure von den isomeren Derivaten der Iso- und der Terephtalsäure zu unterscheiden, indem man nur nöthig hat ein Körnchen der zu prüfenden Substanz mit etwas reinem Resorcin kurze Zeit auf  $200^{\circ}$  zu erwärmen. Erhält man so eine gelbrothe Schmelze, welche sich in Kali mit dunkel gelbrother Farbe löst und auf Zusatz einer Säure einen gelben Niederschlag liefert, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass man es mit einem Derivat der Phtalsäure zu thun hat.

Schliesslich sage ich Hrn. Burkhardt, welcher mich bei dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt hat, meinen besten Dank.

## 292. C. Böttiger: Beitrag zur Kenntniss der Glyoxylsäure.

Erste Mittheilung.

Berichtet aus dem Laboratorium des Polytechnikums.

(Eingegangen am 2. Juni.)

### I. Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxylsäure.

Vor Kurzem habe ich in diesen Berichten<sup>1)</sup> die Reaction beschrieben, welche stattfindet, wenn ein Gemenge von Brenztraubensäure und Blausäure mit Salzsäure behandelt wird. Die in Folge der Zersetzung gebildeten Körper sind Milchsäure und Kohlensäure.

Neuerdings hat Claus<sup>2)</sup> gezeigt, dass Bernsteinsäure entsteht, wenn Chlormaleinsäureäther mit Cyankalium behandelt wird.

Die Reaction verläuft demnach in beiden Fällen in analoger Weise und lässt sich, wenn man will, als Reductionsprocess auffassen. Die Glyoxylsäure zeigt genau das Verhalten der Brenztraubensäure.

Vermischt man syrupöse Glyoxylsäure mit Blausäure und fügt man zu dem abgekühlten Gemenge nur wenige Tropfen concentrirte Salzsäure, so entweicht sofort Kohlensäure. Die Menge der entwickelten Kohlensäure richtet sich nach der Quantität der zugefügten Salzsäure. Diese Beobachtung bewog mich die Abscheidung der intermedär gebildeten Körper zu unterlassen. Demgemäss fügte ich dem Gemisch gleich die zur Verseifung nothwendige Menge Salzsäure zu. Nach dreiwöchentlichem Stehen in der Kälte hatte sich aus der Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1631.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 928.

eine bedeutende Menge schön und regelmässig krystallisirter Salmiak abgeschieden. Die Krystalle schwebten theilweise in der Flüssigkeit, da sie von Kohlensäureblasen getragen wurden. Die Kohlensäureentwicklung findet während der ganzen Dauer des Processes statt.

Nach Verlauf der angegebenen Frist wurde die Flüssigkeit vom Salmiak abgossen und zunächst mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wurde verjagt. Es wurde eine kleine Menge einer sauer reagirenden Flüssigkeit gewonnen, welche nach kurzem Stehen lange prismatische Krystalle abschied. Die Krystalle schmolzen bei 96°. Tröpfelt man concentrirte Schwefelsäure auf dieselben, so entweicht Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die ammoniakalische Lösung der Krystalle giebt mit Chlorcalcium einen in verdünnter Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Die Krystalle waren demnach Oxalsäure.

Die mit Aether ausgeschüttelte wässrige Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade abgedampft und so die Ameisensäure und die meiste Salzsäure entfernt, sowie der Salmiak zur Abscheidung gebracht. Der Salmiak war von einem sauren Syrup durchtränkt. Er wurde mit etwas absolutem Alkohol zerrieben, auf ein Filter gebracht und mit Aether so lange abgewaschen, bis ihm keine organischen Substanzen mehr anhafteten.

Die Waschlösung wurde alsdann mit etwas Wasser versetzt und auf dem Wasserbade abgedampft. Die wässrige Lösung des sauren syrupösen Rückstandes enthielt nur wenig Salmiak aber ziemlich viel Salzsäure. Sie wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und der dickflüssige Rückstand längere Zeit ruhig stehen gelassen. Allmählich verwandelte sich der letztere in eine Krystallmasse. Diese wurde durch Ausbreiten auf einem porösen Teller vom anhängenden Syrup befreit. Das Salz bildet ein weisses, nicht hygroskopisches Krystallpulver, welches aus Nadelchen besteht. Es löst sich in heissem Wasser leicht auf. Die so erzielte Lösung kann auf dem Wasserbade bis zum Syrup eingedampft werden. Nach längerem Stehen scheidet der erkaltete Rückstand wieder nadelförmige Kryställchen aus. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit salpetersaurem Silber eine Fällung von Chlorsilber. Die Substanz ist demnach ein Doppelsalz und besteht aus Chlorcalcium und dem Kalksalz einer organischen Säure.

Das lufttrockene Salz löst sich in wenig kaltem Wasser zum grössten Theil. Diese Lösung erstarrt indessen plötzlich zu einem Brei nadelförmiger Kryställchen. Diese wurden abfiltrirt und mit kaltem Wasser, in welchem sie nur wenig löslich sind, abgewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildet das Salz kleine nadelförmige, chlorfreie Kryställchen.

Die Analyse des Salzes ergab folgendes Resultat:

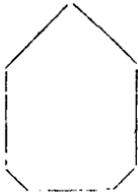
0.5489 Gr. Substanz verloren bei 130° 0.1514 Gr. H<sub>2</sub>O entspr.  
27.58 pCt. H<sub>2</sub>O.

0.1624 - getr. Salz lieferte 0.1146 Gr. CaSO<sub>4</sub> entspr. 20.75 pCt. Ca.

Glycolsäures Calcium [(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca + 4H<sub>2</sub>O] würde verlangen 27.55 pCt. H<sub>2</sub>O und im getrockneten Zustande 21.05 pCt. Ca.

Um die Natur der Säure vollkommen sicherzustellen, wurde das Kalksalz in das Silbersalz umgewandelt. Dieses krystallisirt in farb-

losen, glänzenden, dicken und harten Krystallen, deren Oberfläche beiläufig nebenstehende Form besitzt. Die Analyse des Salzes ergab folgenden Werth:



0.1875 Gr. Substanz lieferten 0.1053 Gr. Ag  
entspr. 56.16 pCt. Ag.

Der Formel C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>AgO<sub>3</sub> +  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O entsprechen  
56.25 pCt. Silber.

Die angeführten Resultate charakterisiren die Säure hinlänglich als Glycolsäure.

Die Glyoxylsäure geht demnach bei der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure in ihr Reductionsprodukt „Glycolsäure“ über. Die Umwandlung wird von Kohlensäureentwicklung begleitet. Tartronsäure entsteht nicht.

## II. Anwendung der Perkin'schen Reaction bei der Glyoxylsäure.

Zur Ausführung des Versuchs wurden 30 Gr. Glyoxylsäure mit 100 Gr. Essigsäureanhydrid und 50 Gr. essigsaurem Natron während 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Namentlich im Anfang der Operation erfolgt lebhafte Reaction. Die Flüssigkeit färbt sich bald dunkel und beginnt zu stossen.

Der Process verläuft in einer eigenthümlichen Richtung. Fumar- oder Maleinsäure werden nicht erzeugt. Ich beschränke mich darauf, die Resultate anzuführen.

Neben einem syrupösen, dunkel gefärbten, nach verbranntem Zucker riechender Körper<sup>1)</sup> konnten nur Oxalsäure und Glycolsäure gefunden werden. Die Oxalsäure wurde in prismatischen Krystallen gewonnen und an ihren Reactionen erkannt. Die Glycolsäure wurde durch Bereitung des Kalk- und Silbersalzes identificirt.

Die Analyse des Kalksalzes lieferte folgendes Resultat:

0.4743 Gr. Substanz ergaben 0.1293 Gr. H<sub>2</sub>O entspr. 27.26 pCt.  
H<sub>2</sub>O.

0.2232 - getr. Substanz ergaben 0.1587 Gr. CaSO<sub>4</sub> entspr.  
20.91 pCt. Ca.

<sup>1)</sup> Die Eigenschaften der Substanz liessen von der Untersuchung Abstand nehmen.

Der Formel  $(C_2 H_3 O_3)_2 Ca + 4 H_2 O$  entsprechen 27.55 pCt.  $H^2 O$ . Das wasserfreie Glycolat verlangt 21.05 pCt. Ca.

Das Silbersalz bildete glänzende, farblose Krystalle. Die Analyse ergab folgenden Werth: 0.1843 Gr. Salz lieferten 0.1035 Gr.  $H_2 O$  entsprechend 56.21 pCt. Ag.

Die Formel  $C_2 H_3 Ag O_3 + \frac{1}{2} H_2 O$  verlangt 56.25 pCt. Ag.

### III. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure.

Die Untersuchung ist noch nicht vollkommen abgeschlossen und werde ich deren Ergebnisse in einer späteren Mittheilung darlegen.

Bemerken will ich, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die verdünnte, wässrige, mit Silberoxyd geschüttelte Lösung der Glyoxylsäure neben Oxalsäure eine schwefelhaltige, syrupöse Säure entsteht. Die freie Säure wird von essigsaurem Blei nur theilweise gefällt. In Folge dieser Eigenschaft lässt sie sich von der Oxalsäure trennen. Die Lösung ihres Kalisalzes giebt mit essigsaurem Blei, Quecksilberchlorid, Bariumchlorid Niederschläge. Die Säure lässt sich leicht ätherificiren. Sie ist wahrscheinlich Mercaptanglycolsäure.

Darmstadt, 1. Juli 1877.

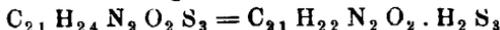
### 283. A. W. Hofmann: Ueber das Polysulfhydrat des Strychnins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXX.)

Vorgetragen vom Verfasser.

Vor nahezu zehn Jahren habe ich eine eigenthümliche Verbindung des Strychnins mit dem Wasserstoffhypersulfid entdeckt<sup>1)</sup>, welche man leicht durch Vermischen einer kalt gesättigten Lösung von Strychnin in starkem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von gelbem Schwefelammonium erhält. Die Krystalle — grosse Nadeln von der Farbe des Kaliumbichromats — erwiesen sich im Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich, so dass sie für die Analyse nur mit kaltem Alkohol abgewaschen zu werden brauchten. Die Möglichkeit, dass sich freier Schwefel ausgeschieden habe, hatte mich indessen veranlasst, sie in der Regel auch noch mit Schwefelkohlenstoff auszukochen.

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelbestimmungen in den Krystallen hatten zu Werthen geführt, aus denen sich die Formel



ableiten liess und ich hatte in diesem Sinne die Krystalle als eine

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte I, 81.