

320. C. Böttiger: Beitrag zur Kenntniss der Glyoxylsäure.

(Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Darmstadt.)

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 28. Juni.)

III. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure.

Im Nachfolgenden erlaube ich mir der Gesellschaft meine Studien über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure vorzulegen.

Durch die concentrirte wässerige Lösung von 8 Gr. syrupöser Glyoxylsäure wurde während drei Stunden ein rascher Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich stark gelb. Sie wurde mit Wasser verdünnt und diese Lösung zum Verjagen des absorbirten Gases auf dem Wasserbade zum Syrup abgedampft. Der letztere reagirt stark sauer und krystallisirt nicht. Die qualitative Prüfung zeigte die Gegenwart von Schwefel an.

Zur Abscheidung des schwefelhaltigen Körpers wurde der Syrup mit Wasser verdünnt und die Lösung mit reinem Barytwasser abgesättigt. Dadurch fällt ein weisses, krystallinisches Salz, welches keinen Schwefel enthält. Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz lieferte folgenden Werth:

0.3026 Gr. Substanz gaben 0.2487 Gr. $BaSO_4$ entspr. 48.32 pCt. Ba.

Die von dem Niederschlag abfiltrirte neutrale Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Während dieser Operation wird die Reaction der Lösung stark sauer. Es scheidet sich ein graues, krystallinisches Salz aus. Dasselbe enthält nur Spuren Schwefel. Es wurde von der stark eingeengten, röthlich gefärbten, sauren Flüssigkeit abfiltrirt. Letztere wurde mit Barytwasser neutralisirt. In Folge davon schied die Lösung erhebliche Mengen eines weissen, schwefelfreien Salzes ab. Das davon getrennte Filtrat wurde mit Alkohol gefällt. Der nach dem Zerkneten sandartig zerfallende Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Alkohol abgewaschen und bei 110° getrocknet. Das Salz bläht sich während des Trocknens auf und schmilzt. Nachdem es trocken war, wurde es mit wenig kaltem Wasser zerrieben, das Ungelöste abfiltrirt und die Lösung mit Alkohol gefällt. Das derart erhaltene Salz wurde bei 110° getrocknet und analysirt:

0.4645 Gr. Subst. lieferten	0.3538 Gr. $BaSO_4$	entspr. 44.78 pCt. Ba
0.5225 - - -	0.3964 - - -	44.61 - -
0.2443 - - -	0.1880 - - -	45.25 - -
0.2361 - - -	0.0430 - - -	2.50 - S ¹⁾
0.2324 - - -	0.0441 - - -	2.60 - S
0.5030 - - -	0.2802 - CO_2	15.19 - C
- - -	0.0978 - H_2O	2.16 - H

¹⁾ Nach Carius.

Wie die Analysen bestätigen, ist die verarbeitete Substanz nicht einheitlicher Natur und die Menge des beigemengten geschwefelten Körpers sehr gering.

Viel energischer wirkt der Schwefelwasserstoff auf die Glyoxylsäure ein, wenn das Gas z. B. zur Zersetzung des Silbersalzes verwendet wird, die Säure sich gewissermaßen im nascenten Zustande befindet. Die gebildeten Produkte, deren Reindarstellung indessen nicht zu überwindende Schwierigkeiten im Wege stehen, sind eigenthümlicher Natur. Doch halte ich dem ungeachtet eine etwas eingehendere Beschreibung für geboten.

Die kalte wässrige Lösung der Glyoxylsäure wurde andauernd mit frisch bereitetem Silberoxyd geschüttelt. Es lässt sich hierbei die Bildung eines weissen Salzes beobachten. Die aufgeschüttelte Masse wurde alsdann mittelst eines raschen Stromes Schwefelwasserstoff zersetzt.

Bei Anwendung von je 20 Gr. Silberoxyd leitete ich das Gas 10 Stunden lang durch die Flüssigkeit.

Nach Ablauf dieser Frist wurde der Kolben verkorkt und zwei Tage ruhig stehen gelassen, hierauf die über dem Schwefelsilber stehende, fast farblose Flüssigkeit auf ein Filter gegossen, der Niederschlag andauernd mit kaltem Wasser ausgewaschen, hierauf mit Wasser bis zur Entziehung aller Säure ausgekocht.

Das Filtrat wurde in einer geräumigen Schaal auf dem Wasserbade eingedampft. Während dieser Operation leitete ich ununterbrochen Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit ¹⁾. Dieselbe färbt sich gelb und scheidet ein röthliches, halbflüssiges, schwefelhaltiges Oel aus. Die concentrirte erkaltete Lösung wurde von demselben abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt.

Der ölförmige Körper, der Aetherauszug und die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit wurden getrennt untersucht.

a) Der ölförmige Körper enthält viel gebundenen Schwefel. Nach längerem Verweilen an der Luft verwandelt er sich in ein braunes, theils sprödes, theils dehnbares Harz. Der Körper löst sich nicht in Wasser. Zerreibt man ihn mit Ammoniak ²⁾, so verwandelt er sich in eine grauliche Masse, während ein anderer Theil gelöst wird. Die grauliche Masse wurde zunächst mit Wasser abgewaschen, dann mit

¹⁾ Heintz, Ann. 186, 223 hat die Sulfodiglycolsäure als Zersetzungsprodukt der Sulfoglycolsäure beschrieben. Da ich die letzte Säure zu gewinnen hoffte (Carius, Wislicenus, Claesson, siehe Ann. 187, 113) hielt ich das eingeschlagene Verfahren für angezeigt.

²⁾ Zerreibt man den Körper mit Barytwasser, so gewinnt man ein schwefelhaltiges, mit Alkohol fällbares, in Wasser leicht lösliches Barytsalz. Dasselbe wurde bei 110° getrocknet und analysirt.

0.8867 Gr. Substanz lieferten	0.2685 Gr. Ba SO ₄	entpr. 40.82 pCt. Ba
0.2608 - - - - -	0.1812 - Ba SO ₄	- 40.93 -

verdünnter Salzsäure zerrieben abfiltrirt und vollkommen ausgewaschen. Der Körper bildet ein graugelbes Pulver, welches sich nicht in Ammoniak, Salzsäure, reinem Schwefelkohlenstoff, Aether oder Benzol löst. Aether enthaltender Alkohol oder Eisessig lösen kleine Mengen des Körpers. Im letzteren Falle wahrscheinlich unter Zersetzung. Kalte verdünnte, sowie concentrirte Salpetersäure zersetzen den Körper lebhaft unter Bildung von etwas Kohlensäure, Schwefelsäure und anderen Produkten.

Der Körper schmilzt etwas über 150° unter totaler Zersetzung, wobei er schwarz wird und einen unangenehmen Geruch verbreitet. Beim Glühen hinterlässt er keinen Rückstand. Ich habe den Körper bei 110° getrocknet und analysirt.

0.4259 Gr. Subst. lieferten	0.3571 Gr. CO_2	entspr. 22.86 pCt. C
	- 0.1053 - H_2O	- 2.74 - H
0.2025 - - -	- 0.8696 - BaSO_4	- 58.98 - S.

Die Formel $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{S}_2 \text{O}$ ist der einfachste Ausdruck, welcher sich aus diesen Zahlen berechnen lässt. Der Körper besitzt wahrscheinlich ein höheres Molekulargewicht.

b) Der Aetherauszug besitzt eine gesättigt gelbe Farbe. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt ein Syrup von stark saurer Reaction. Derselbe krystallisirt nicht. In wenig Wasser löst sich der Syrup klar auf, viel Wasser scheidet ein röhliches Oel ab, welches man im ersten Moment für Schwefel halten könnte. Um es vollkommen abzuscheiden, muss man die Flüssigkeit 24 Stunden stehen lassen, filtriren, auf dem Wasserbad concentriren und die Operation wiederholen. Das Oel dürfte mit dem unter a) beschriebenen identisch sein.

Der Syrup wird selbst nach längerem Stehen nicht fest. Er riecht eigenthümlich. Die wässrige Lösung des Körpers zeigt folgendes Verhalten gegenüber Reagentien:

Mit Bleiessig: Weisser Niederschlag. Derselbe löst sich in frisch gefälltem Zustande reichlich in verdünnter Essigsäure.

Mit Quecksilberchlorid: Weisser, beim Kochen gelb werdender Niederschlag.

Mit Quecksilberoxydulnitrat: Weisse, schon in der Kälte schnell schwarz werdende Fällung.

Mit salpetersaurem Silber: Weisser Niederschlag. Derselbe färbt sich schnell gelb und bei gelindem Erwärmen dunkel.

Mit Barythydrat: Weisser, in Essigsäure leicht löslicher Niederschlag.

Die alkalische oder ammoniakalische Lösung des Körpers absorbirt rasch Sauerstoff. Vielleicht in Folge davon färbt sich die Flüssigkeit dunkel und wird undurchsichtig. Nach 24stündigem Stehen scheidet dieselbe ein graues Pulver aus.

Kocht man die alkoholische Lösung des Körpers mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure, so entsteht ein flüssiger Aether.

Die wässrige Lösung des Syrups scheidet bei der Neutralisation mit Barytwasser einen weissen, flockigen Niederschlag ab. Derselbe enthält Schwefel. Er wurde abfiltrirt, ausgewaschen, an der Luft, endlich bei 110° getrocknet und analysirt.

0.3173 Gr. Substanz lieferten 0.2634 Gr. BaSO_4 , entspr. 48.80 pCt. Ba.

Die Zusammensetzung dieses Niederschlags ist keineswegs constant. Ich habe nur den höchsten Werth angeführt, welchen ich bei der Analyse von Salzen verschiedener Darstellung gewonnen habe. Das neutrale Salz der Thioglycolsäure würde zwar ähnliche Eigenschaften besitzen, indessen einen Gehalt von 60.35 pCt. Ba verlangen.

Das von dem Niederschlag getrennte Filtrat wird beim Eindampfen sauer und scheidet ein schmutziges, schwefelhaltiges Salz aus. Die Zusammensetzung dieses Salzes schwankt je nach der Darstellung. Die folgende Analyse zeigt den höchsten Barytgehalt, welchen ich in diesen Abscheidungen gefunden habe. Das Salz wurde bei 110° getrocknet.

0.2925 Gr. Substanz lieferten 0.2053 Gr. BaSO_4 , entspr. 41.27 pCt. Ba.

Die Hauptmenge des Bariumsalzes ist in einem dickflüssigen, nicht krystallirenden, sauer reagirenden Syrup enthalten. Die Lösung desselben ist trüb und von röthlicher Farbe. Alkohol fällt aus derselben ein weisses, sandartiges Salz von sehr hygroskopischer Natur.

Das Bariumsalz bläht sich beim Erhitzen auf und schmilzt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (über 170°) verbreitet es einen unangenehmen, durchdringenden Geruch. Die Analysen wurden mit bei 110° getrocknetem Salz ausgeführt.

0.5505 Gr. Substanz lieferten	0.3174 Gr. CO_2 ,	entspr. 15.72 pCt. C
- - - -	0.0989 - H_2O	- 1.99 - H
0.6326 - - - -	0.1188 - - - -	- 2.08 - -
0.4346 - - - -	0.2901 - BaSO_4	- 39.25 - Ba
0.3954 - - - -	0.2634 - - - -	- 39.17 - -
0.4322 - - - -	0.5785 - - - -	- 18.31 - S ¹⁾ .

Wie erwähnt, reagirt die wässrige Lösung des Salzes sauer. Bei erneuerter Darstellung desselben wurde die Flüssigkeit mit Barytwasser scharf neutralisirt und alsdann mit Alkohol gefällt. Das so gewonnene und bei 110° getrocknete Bariumsalz lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

0.3192 Gr. Substanz lieferten	0.2247 Gr. BaSO_4 ,	entspr. 41.39 pCt. Ba
0.2902 - - - -	0.3745 - - - -	- 17.69 - S ¹⁾ .

¹⁾ Nach Carius.

Salpetersäure oxydirt das trockene Salz sehr lebhaft, desgleichen auch dessen verdünnte, wässrige Lösung.

Auch in dem letzteren Falle wird alles Barium in der Form von schwefelsaurem Barium abgeschieden. Hierbei entweichen kleine Mengen Kohlensäure. In der Lösung finden sich neben Salpetersäure freie Schwefelsäure und Oxalsäure. Die letztere Säure wurde in Krystallen gewonnen und an ihren Reactionen erkannt.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes des Salzes ist es erforderlich, zu dessen Oxydationsprodukt Chlorbarium zu fügen.

Die Menge des Schwefels, welchen das in dem Salz vorhandene Barium in der Form von schwefelsaurem Baryt zu binden vermag, ergibt sich aus folgender Analyse:

0.5283 Gr. Substanz lieferten 0.3692 Gr. BaSO_4 ,
entspr. 9.59 pCt. S. oder 41.09 pCt. Ba.

Demnach stehen in dem Salz das Barium und der Schwefel in dem Verhältniss von 1 : 2 Atomen.

Aus den Analysen lässt sich keine bestimmte Formel berechnen.

Zieht man indessen in Betracht, dass der unter a) beschriebene Körper überschüssigen Schwefel enthält und die Analysen des Salzes einen beträchtlichen Wasserstoffgehalt ergeben haben, so dürfte die Vermuthung nicht unbegründet sein, dass der zuletzt beschriebene Körper aus der Glyoxylsäure entsteht durch Ersatz von Saurestoff durch Schwefel und durch Aufnahme von Wasserstoff.

Der Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{aSO}_2$ werden die Werthe entsprechen:

C = 15.23 pCt., H = 0.64 pCt., Ba = 43.43 pCt., S = 20.32 pCt.,
die Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{baSO}_2$ würde verlangen:

C = 15.03 pCt., H = 1.87 pCt., Ba = 42.94 pCt., S = 20.06 pCt.

Die Eigenschaften meines Körpers weichen in eben so viel Beziehungen von jenen der Mercaptanglycolsäure ab, als sie damit übereinstimmen. Offenbar ist mein Körper unrein, doch nicht in dem Grade, dass durch die Verunreinigung seine Eigenschaften so sehr beeinflusst sein könnten. Vielleicht entspricht meinem Körper die Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_4$?

Ehe ich mit der Arbeit des Herrn Claesson bekannt war, habe ich nach den Angaben von Carius meine Säure in das Kaliumsalz verwandelt. Dasselbe wird aus der syrupösen, wässrigen Lösung, nach längerer Berührung derselben mit absolutem Alkohol, in Nadeln abgeschieden. Die Analyse des Salzes lieferte nun 26.01 pCt. K, während der Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{KSO}_2$ 30.05 pCt. K entsprechen. Ebenso erhielt ich bei den Analysen des aus dem Kalisalz bereiteten Bleisalzes nur 50.35 pCt. und 49.94 pCt. Pb.

c) Aus der mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit liess sich neben nicht unbeträchtlichen Mengen einer geschwefelten Säure,

welche die Eigenschaften des unter *b*) beschriebenen Körpers besaß, viel Oxalsäure gewinnen. Die letztere Säure wurde an ihrer Krystallform und an ihren Eigenschaften erkannt.

Darmstadt, den 26. Juni 1877.

321. E. Wroblevsky: Ueber ein neues Xylidin.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Ich mache eine vorläufige Mittheilung über ein neues Xylidin; das Endziel meiner Arbeit, die Darstellung eines Bromxylols aus dem erhaltenen Xylidin, welches weiter zu einem Trimethylbenzol 1:2:3 führen wird, ist jedoch noch lange nicht erreicht.

Nach Fittig gereinigtes Isoxylol habe ich nitriert und darauf reducirt; das erhaltene Xylidin in die Acetylverbindung übergeführt und letztere aus Xylol umkrystallisirt. — Hierbei will ich bemerken, dass neuerdings Jacobsen (Diese Ber. X, 1009) gezeigt hat, dass im Steinkohlenxylol ausser Para- noch Orthoxylol enthalten ist. Diese Angabe stimmt mit meinen Beobachtungen überein.

Nach dreitägigem Erhitzen mit Essigsäure geht nicht alles Xylidin in die Acetylverbindung über. Der schwer in Reaction tretende Theil ist durchaus nicht gewöhnliches Xylidin; ich habe das erhaltene Produkt noch nicht untersucht, habe aber gegenwärtig Grund, anzunehmen, dass es vom Orthoxylol derivirt, welches augenscheinlich von verdünnter Salpetersäure nicht oxydirt wird.

Das vollkommen reine Acetxylidin (Schmelzpunkt 127°) wurde mit Salpetersäure nitriert (1 Vol. käufliche HNO₃ auf 4 Vol. rauchende Säure vom spec. Gew. 1.52). Die salpetersaure Lösung, in Eiswasser gegossen, erstarrt. Das erhaltene Acetnitroxylidin krystallisirt aus Weingeist in schönen, farblosen Nadeln (Schmelzpunkt 180°). Aller Wahrscheinlichkeit nach hat A. W. Hofmann dieselbe Verbindung unter Händen gehabt (Diese Ber. IX, 1295); er erhielt den Körper in gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 172—173°.

Das Acetnitroxylidin wird von Vitriolöl auf dem Wasserbade zersetzt, beim Verdünnen mit Wasser wird festes Nitroxylidin erhalten.

Das Nitroxylidin wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es krystallisirt aus Weingeist in schönen, rothen Nadeln (Schmelzpunkt 76°). A. W. Hofmann giebt den Schmelzpunkt 69° an.

Aus dem Nitroxylidin ist nach Griess Nitroxylol erhalten worden, welches, mit Wasserdampf übergetrieben, einen festen Körper vorstellt; aus Weingeist krystallisirt derselbe in grossen, flachen Nadeln. Schmelzpunkt 67°, Siedepunkt 255° (im Dampf); mit Zinn und Salzsäure reducirt liefert das feste Nitroxylol ein bei 20° flüssiges Xylidin,