

prachtvollen, langen, weissen Nadeln, die bei ca. 37° schmelzen und einen intensiven, sehr angenehmen Geruch besitzen. Die Reaktion ist anscheinend glatt, die Ausbeute gross. Mit Untersuchung des Produkts bin ich gegenwärtig beschäftigt, und ich hoffe, bald darüber nähere Mittheilung machen zu können.

Zürich, Februar 1881. Prof. V. Meyer's Laboratorium.

**109. Heinrich Beckurts und Robert Otto: Studien über das Verhalten der Silbersalze von halogensubstituirten Säuren der Reihe  $C_nH_{2n}O_2$  beim Erhitzen mit Wasser und für sich.**

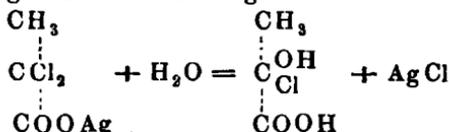
I. Mittheilung.

[Aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

**Verhalten der Silbersalze von Halogensubstituten der Essigsäure.**

Das von uns beobachtete spontane Zerfallen des trocknen Silbersalzes der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure in Chlorsilber und eine ausführlich in diesen Berichten <sup>1)</sup> als  $\alpha$ -Monochloracrylsäure beschriebene Säure musste uns ganz natürlich vor die Frage führen, ob das Silbersalz jener Dichlorpropionsäure auch bei Gegenwart von Wasser dieselbe Zersetzung erleide, oder nicht vielmehr dabei sich unter Mitwirkung des Wassers gemäss der Gleichung:



in eine gechlorte Milchsäure — die  $\alpha$ -Chloräthylidenmilchsäure — verwandele?

Bei Gelegenheit der experimentellen Prüfung dieser Frage schien es uns nicht ohne Interesse, auch das Verhalten der Silbersalze anderer halogensubstituierter Fettsäuren in den Kreis der Untersuchung hineinzuziehen und so nehmen wir denn Veranlassung, der Gesellschaft zunächst über den Theil unserer Arbeit Bericht zu erstatten, welcher das Verhalten der Silbersalze der Halogensubstitute der Essigsäure unter den genannten Bedingungen sich zum Gegenstande der Forschung machte.

<sup>1)</sup> Vergl. Beckurts und Otto: Ueberführung der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure in Monochloracrylsäure, diese Berichte X, 264, und dieselben: Zur Kenntniss der  $\alpha$ -Monochloracrylsäure aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure, diese Berichte X, 1948.

## I. Monochloressigsäures Silber.

Das Silbersalz der Monochloressigsäure lässt sich leicht durch Wechszelersetzung des Natriumsalzes der Säure und salpetersauren Silbers in concentrirter wässriger Lösung oder durch Neutralisation der Lösung der freien Säure mit Silbercarbonat darstellen und krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in Form glänzender, sich am Lichte rasch schwärzender Schüppchen, welche in Wasser schwer löslich sind und ohne nennenswerthe Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

0.415 solchen lufttrockenen Salzes gaben  $0.296 \text{ AgCl} = 0.2227 = 53.6 \text{ pCt. Ag.}$  (Berechnet 53.6 pCt. Ag.)

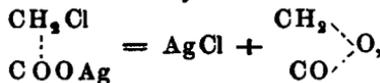
Erhitzt man hingegen die wässrige Lösung des Salzes tagelang, so scheidet sich alles Silber als Chlorsilber ab, indem, wie beim Kochen der freien Säure mit Wasser oder mit einsäurigen Basen die Monochloressigsäure in Oxyessigsäure [Glycolsäure] übergeht. Das Filtrat des bei einem solchen Versuche abgeschiedenen Chlorsilbers hinterliess beim Eindunsten einen über Schwefelsäure erstarrenden Syrup und lieferte mit Kalk neutralisirt das für die Glycolsäure besonders charakteristische Calciumsalz in glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, welche der Formel  $(\text{CH}_2\text{OH}\cdots\text{COO})_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt waren.

0.1995 lufttrockenes Salz gaben bei  $100^\circ$   $0.0591 = 27.6 \text{ pCt. H}_2\text{O}$  und  $0.076 \text{ CaCO}_3 = 0.04256 = 21.33 \text{ pCt. CaO.}$

	Berechnet	Gefunden
CaO	21.3	21.33 pCt.
H <sub>2</sub> O	27.48	27.6 -

Wird das Silbersalz mit einer zur Lösung weitaus unzureichenden Menge von Wasser (am einfachsten der durch Neutralisation der concentrirten wässrigen Lösung der Säure mit Silbercarbonat entstehende Krystallbrei) erhitzt, so ist die Zersetzung binnen wenigen Stunden beendet. Deshalb bietet diese Methode einen sehr bequemen Weg zur Darstellung der Glycolsäure dar.

Erhitzt man das Silbermonochloracetat im trockenen Zustande auf  $70\text{--}80^\circ$ , so erleidet es unter lebhafter Verpuffung, wobei Kohlensäure und deutlich durch Palladiumchlorür nachweisbare Mengen von Kohlenoxyd als secundäre Produkte auftreten, im Wesentlichen Zersetzung in Chlorsilber und Glycolid:



verhält es sich also wie das Kaliumsalz der Monochloressigsäure unter ähnlichen Bedingungen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 105, 288 und namentlich Tscherniak und Norton, Compt. rend. 86, 1882.

Der nach dem Verpuffen von etwa 10 g Silbersalz in einem Kölbchen bleibende Rückstand gab an kaltes Wasser nichts ab, längere Zeit mit heissem Wasser behandelt, resultirte hingegen eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, aus welcher ein dem glycolsäuren Calcium äusserlich durchaus gleichendes und auch gleich zusammengesetztes Salz erhalten werden konnte.

0.254 des lufttrockenen Salzes gaben  $0.095 \text{ CaCO}_3 = 0.0532 = 20.94 \text{ pCt. CaO}$ .

Die Formel  $(\text{CH}_2\text{O H} \cdots \text{COO})_2 \text{Ca} + 4 \text{H}_2\text{O}$  verlangt 21.3 pCt. CaO.

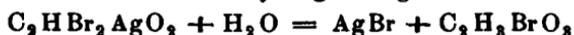
Was heisses Wasser ungelöst liess, bestand aus Chlorsilber.

Bei einem zweiten Versuche wurde der Verpuffungsrückstand in wässrigem Ammoniak, worin er sich vollständig löste, aufgenommen und die erhaltene Lösung verdunstet. Heisses Wasser entzog dem nun bleibenden Rückstande einen leicht löslichen, in wasserhellen, platten Nadeln krystallisirenden Körper, dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit dem des Glycolamids bei  $120^\circ$  lag und der deshalb wohl dafür angesprochen werden darf <sup>1)</sup>.

Diese Versuche beweisen unseres Erachtens, dass der beim Erhitzen von monochloressigsäurem Silber neben Chlorsilber entstehende Körper aus Glycolid besteht.

## II. Dichloressigsäures Silber.

Die zum Theil recht dürftigen Angaben über das Verhalten des dichloressigsäuren, wie auch des dibromessigsäuren Silbers in der Wärme bei Gegenwart von Wasser widersprechen sich in einem solchen Grade, dass es angezeigt erschien, den Verlauf der fraglichen Reaktion durch neue Versuche endgültig festzustellen. Einer Angabe von Maumené <sup>2)</sup> zufolge soll eine Lösung von dichloressigsäurem Silber bei  $75\text{--}80^\circ$ , unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd, Silber und Chlorsilber abscheiden und nach H. Müller <sup>3)</sup> sich unter Ausscheidung derselben Körper „bräunen“. Nachdem Perkin in seiner gemeinschaftlich mit Duppa veröffentlichten Arbeit: „Ueber die Einwirkung des Broms auf Essigsäure“ <sup>4)</sup> zuerst behauptet hatte, dass das dibromessigsäure Silber beim Erhitzen mit Wasser auf  $100^\circ$  sich zu Bromsilber und Bromoxyessigsäure gemäss der Gleichung:



<sup>1)</sup> Ueber Bildung des Glycolamids aus Glycolid vergl. Dessaignes, Ann. Chem. Pharm. 89, 889.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 133, 154.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 133, 156.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 47, 1017, auch Ann. Chem. Pharm. 110, 115 und Jahresbericht Chem. 1868, 524.

zersetze, rectificirte er später diese Angabe dahin, dass unter jenen Bedingungen neben Bromsilber Glyoxylsäure und Dibromessigsäure entstanden<sup>1)</sup>, während endlich Petrieff<sup>2)</sup>, der sich unseres Wissens zuletzt mit dem Gegenstande experimentell beschäftigt hat, unter den angegebenen Umständen nur Glyoxylsäure erhalten haben will<sup>3)</sup>.

Das dichloressigsäure Silber, welches sich wie das entsprechende Salz der Monochloressigsäure leicht darstellen lässt, bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei es eine etwas weitergehende Zersetzung, wie das Monochloracetat erleidet, in kaltem Wasser schwer lösliche, weisse, am Lichte sich schnell schwärzende Prismen.

0.6946 g des Salzes gaben  $0.04236 \text{ AgCl} = 0.3188 = 45.8 \text{ pCt. Ag.}$   
(Berechnet für  $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{AgO}_2 = 45.8 \text{ pCt. Ag.}$ )

Kocht man das Dichloracetat mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser — am einfachsten wiederum den bei der Neutralisation der wässrigen Dichloressigsäure mit Silbercarbonat entstehenden Krystallbrei — so findet binnen wenigen Stunden vollständige Zersetzung des Salzes statt, wobei unter Abscheidung von Chlorsilber, dem etwas metallisches Silber beigemischt ist, und Entweichen geringer Mengen von Kohlensäure und Kohlenoxyd eine stark sauer reagirende Flüssigkeit entsteht, in welcher sich kein Silber und auch keine freie Salzsäure nachweisen lässt. Jene stellt eine Lösung von nahezu äquivalenten Mengen von Glyoxylsäure und regenerirter Dichloressigsäure dar. Neutralisirt man sie genau mit Kaliumcarbonat, verdunstet sodann bei ganz gelinder Wärme — am besten in flachen Tellern bei gewöhnlicher Temperatur — zur Trockne, so resultirt ein Gemenge der Kaliumsalze der genannten Säuren, welches sich durch absoluten Alkohol, worin das dichloressigsäure Salz, nicht aber das glyoxylsäure löslich ist, ohne Schwierigkeiten in seine Bestandtheile zerlegen lässt.

Aus der beim Behandeln der trockenen Salzmasse mit heissem Alkohol sich ergebenden Lösung erhielten wir beim Eindunsten ein Salz in fettglänzenden Blättchen, welches, in Wasser und Weingeist leicht löslich, nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Alkohol sich als reines dichloressigsäures Kalium erwies.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 1877, 2. 90 und Jahresbericht Chem. 1877, 695.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 416.

<sup>3)</sup> In der kürzlich erschienenen, von E. v. Meyer bearbeiteten, zweiten Auflage des „Ausführlichen Lehr- und Handbuches der Organischen Chemie“ von H. Kolbe findet sich unter Hinweis auf die in den Jahresberichten der Chemie für 1868 u. 1875 auf resp. Seite 524 u. 519 besprochenen Abhandlungen von Perkin u. Duppa bei Erörterung der Darstellungswesen der Glyoxylsäure (Bd. I, Seite 619) unter anderen die Angabe, dass dibromessigsäures Silber durch kochendes Wasser in sich abscheidendes Bromsilber und in Lösung gehende Bromoxyessigsäure zerlegt werde. Ebenso giebt v. Richter in seiner „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ (2. Auflage. S. 218) u. a. an, dass die Dibromessigsäure mit feuchtem Silberoxyd erwärmt Monobromglycolsäure bilde.

- I. 0.3684 g lufttrockenes Salz gaben 0.1936  $\text{Ka}_2\text{SO}_4 = 0.086086$   
 = 23.58 pCt. Ka.  
 II. 0.2622 g lufttrockenes Salz gaben 0.138  $\text{Ka}_2\text{SO}_4 = 0.061949$   
 = 23.6 pCt. Ka.  
 III. 0.3278 g lufttrockenes Salz gaben 0.5575  $\text{AgCl} = 0.13793$   
 = 43.1 pCt. Cl.

	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{C}_2\text{HCl}_2\text{KaO}_2$		I.	II.	III.
Ka	23.3		23.58	23.6	— pCt.
Cl	43.4		—	—	43.1 -

Der in Alkohol unlösliche, aber in Wasser sehr leicht lösliche Theil des Salzgemisches wurde in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung mit Thierkohle behandelt und bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol versetzt. Nach kurzem Stehen hatte sich aus der gelbgefärbten Flüssigkeit eine geringe Menge eines unreinen, harzige Beimengungen enthaltenden, Salzes abgeschieden und aus der fast farblos gewordenen Flüssigkeit konnte nunmehr durch Zusatz von Alkohol reines glyoxylsaures Salz gefällt werden. Dasselbe schied sich anfangs als farbloses — höchstens einen Stich ins Gelbliche zeigendes — dickliches Oel ab, welches sich in der Flüssigkeit nach Verlauf einiger Zeit unter Volumvermehrung in kleine, weisse, undeutliche Krystalle (Nadeln?) verwandelte, die in Wasser leicht, weniger in verdünnten Weingeist, in absolutem Alkohol hingegen so gut wie unlöslich waren.

- I. 0.180 g lufttrockenes Salz gaben 0.121  $\text{Ka}_2\text{SO}_4 = 0.05437543$   
 = 30.2 pCt. Ka.  
 II. 0.2672 g lufttrockenes Salz gaben 0.1795  $\text{Ka}_2\text{SO}_4 = 0.080579$   
 = 30.15 pCt. Ka.  
 III. 0.4483 g lufttrockenes Salz gaben 0.3046  $\text{CO}_2 = 0.083072$   
 = 18.53 pCt. C und 0.1126  $\text{H}_2\text{O} = 0.012511 = 2.7$  pCt. H.

	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{KaO}_4$		I.	II.	III.
$\text{C}_2$	24.0	18.45	—	—	18.53 pCt.
$\text{H}_2$	3.0	2.30	—	—	2.7 -
Ka	39.1	30.05	30.2	30.1	— -
$\text{O}_4$	64.0	49.20	—	—	— -
	130.1	100.00			

Nach Debus<sup>1)</sup> soll sich das Kaliumsalz der Glyoxylsäure aus seiner wässrigen Lösung als ein Syrup abscheiden, der zu einer zerfliesslichen Krystallmasse erstarrt; nach unseren Wahrnehmungen hingegen ist das Salz in reinem Zustande völlig luftbeständig.

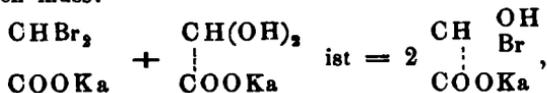
Bei einem zweiten Versuche wurde das wässrige Filtrat von dem bei der Zersetzung des dichloressigsauren Silbers sich abscheidenden

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 100, 1.

Chlorsilbers bei ganz gelinder Wärme eingedunstet, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und durch Einleiten von Salzsäuregas ätherificirt. Das durch Wasser aus der alkoholischen Lösung abgetrennte Oel siedete nach seiner Reinigung durch Waschen mit Wasser u. s. w. wie der Dichloressigsäureäther bei 156° und gab ein Amid, dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit dem des Amids der Dichloressigsäure bei 96° lag. Die saure wässrige Flüssigkeit, aus welcher der Aether abgeschieden war, hinterliess beim Verdunsten einen gelblich gefärbten Syrup. Das daraus dargestellte Kaliumsalz gleich in jeder Hinsicht dem Kaliumsalze der Glyoxylsäure.

0.2845 g lufttrockenes Salz gaben 0.1958,  $\text{Ka}_2\text{SO}_4 = 0.08789 = 30.8\text{pCt. Ka}$ . (Glyoxylsaurer Kalium enthält 30.1 pCt. K.)

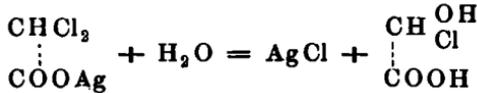
Um nun festzustellen, in welchem Verhältnisse sich Glyoxylsäure und Dichloressigsäure bei der Zersetzung des dichloressigsäuren Silbers bilden, wurde der aus 55 g Dichloressigsäure durch Neutralisation mit Silbercarbonat entstehende Krystallbrei durch Erwärmen in Wasser zersetzt, die Lösung nach Entfernung des Chlorsilbers mit Kaliumcarbonat neutralisirt, eingedampft und das Salzgemisch in oben angegebener Weise mittelst absoluten Alkohols in seine Gemengtheile zerlegt. Die Menge des in Alkohol unlöslichen glyoxylsaurer Kaliums betrug 19.5 g, während das in Alkohol lösliche Dichloracetat 30 g wog. Diese Zahlen entsprechen annähernd der Annahme, dass bei der fraglichen Reaktion gleiche Moleküle Dichloressigsäure und Glyoxylsäure auftreten, wonach aus 55 g Dichloressigsäure 23.8 g glyoxylsaurer Kalium und 35.8 g dichloressigsaurer Kalium hätten entstehen müssen. Dass übrigens bei der Zersetzung die quantitativen Mengen der Produkte resultiren, ist schon aus dem Grunde unmöglich, weil, wie bereits oben erwähnt wurde, gleichzeitig Nebenreaktionen, auf welche die Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd hinweist, vor sich gehen. Die Annahme von Perkin und Duppa, dass das bei der Zersetzung des Silbersalzes der Dibromessigsäure auftretende Säuregemenge Bromglycolsäure sei, erklärt sich muthmaasslich dadurch, dass von den genannten Forschern ein Gemisch äquivalenter Mengen der Salze beider Säuren, wie es aus der bei dem Prozesse entstehenden wässrigen Flüssigkeit unseren Erfahrungen gemäss resultirt und welches begrifflich genau die Zusammensetzung eines bromglycolsäuren Salzes zeigen muss:



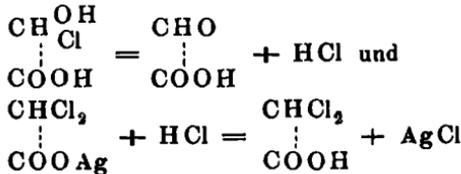
analysirt wurde.

Ueber den näheren Verlauf der fraglichen Reaktion, wobei aus dichloressigsäurem Silber unter Ausscheidung des Metalles als Chlorid im Wesentlichen äquivalente Mengen Glyoxylsäure und Dichloressig-

säure entstehen, lassen sich begreiflich nur Muthmaassungen aufstellen. Angenommen, dass die Zersetzung des Salzes zunächst in denkbar einfachster Weise sich vollziehe, d. h. unter Einwirkung des Wassers gemäss der Gleichung:



ein Theil der Verbindung unter Abscheidung von Chlorsilber in Chlorglycolsäure sich umwandle, könnte diese dann in einer zweiten Phase in Glyoxylsäure übergehen und die dabei sich abspaltende Salzsäure schliesslich aus dem noch unzersetzt vorhandenen Dichloracetat eine äquivalente Menge Dichloressigsäure in Freiheit setzen, welche, da sie beim Kochen mit Wasser, worauf wir unten noch zurückkommen werden, nur sehr langsam zersetzt wird, natürlich in der Flüssigkeit intakt bestehen bleibt. Von diesen Reaktionen würden die Gleichungen:



ein Bild geben.

Dass übrigens die Schnelligkeit, mit welcher sich das Silbersalz zersetzt, ganz wesentlich mit auf die durch die Unlöslichkeit des Chlorsilbers eintretende Störung des Gleichgewichtszustandes und nicht allein auf die Affinität zwischen dem Metalle und dem Halogene zurückgeführt werden darf, wird dadurch bewiesen, dass beim Erhitzen von Dichloressigsäure mit einem Ueberschusse (2 Aeq.) der Hydroxyde von weit positiveren Metallen in wässriger Lösung die Bildung von Chlormetallen, d. i. also die Zersetzung der Säure, viel langsamer vor sich geht.

Beim Erhitzen einer Lösung von Dichloressigsäure, welche im Liter 100 g Säure und 2 Aequivalente resp. Natriumhydroxyd (I) und Baryumhydroxyd (II) enthielt, auf 100° waren zersetzt:

	bei I	bei II
nach $\frac{1}{2}$ Stunde	4.87 pCt.	1.88 pCt. der Säure <sup>1)</sup>
- 1 -	6.809 -	2.75 - - -
- 2 -	10.52 -	4.988 - - -
- 5 -	41.16 -	11.69 - - -

In einer neutralen Lösung von Calciumdichloracetat ergab sich nach 18stündigem Erwärmen auf 100° aus der Menge des ausge-

<sup>1)</sup> Entnommen aus der Menge des als Chlormetall in der Flüssigkeit enthaltenen Chlors.

tretenen Chlorcalcium die Menge der zersetzten Dichloressigsäure zu 12.9 pCt. und genau bis zu diesem Grade zeigte sich die Zersetzung fortgeschritten, als, ceteris paribus, die Lösung desselben Salzes unter Zusatz von Calciumcarbonat erwärmt war.

Auch die freie Säure endlich wird in wässriger Lösung beim Erhitzen auf 100° im geschlossenen Robre nur langsam zerlegt. In einer solchen Lösung, welche im Liter wiederum 100 g Säure enthielt, waren

nach	5 Stunden	1.303 pCt.
-	10	- 1.82
-	15	- 2.11
-	20	- 4.02
-	40	- 7.06
-	60	- 9.40
-	100	- 12.40

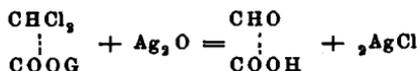
der Dichloressigsäure zerlegt<sup>1)</sup>).

Dibromessigsäures Silber. Zum Ueberflusse haben wir mit einer kleinen Menge allerdings aus nicht absolut reiner Dibromessigsäure dargestellten Silbersalzes den oben erwähnten Versuch von Perkin und Dappa wiederholt. Das Salz zersetzt sich schon in wenigen Stunden beim Erwärmen auf 50—60° mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Wasser unter völliger Abscheidung seines Silbers als Bromsilber und Bildung kleiner Mengen von Kohlensäure. Das aus dem Filtrate vom Bromsilber dargestellte Kaliumsalz liess sich auf oben beschriebene Weise durch absoluten Alkohol in glyoxylsäures und dibromessigsäures Kalium zerlegen. Letzteres

<sup>1)</sup> Angewandt wurden wie in den oben erwähnten Versuchen je 10 g der Lösung.

Zu erforschen, welche Zersetzung die freie Säure unter diesen Umständen erleidet, lag nicht in dem Plane dieser Arbeit. Die in der Literatur verzeichneten diesbezüglichen Angaben sind sehr spärlich. In dem oben erwähnten Lehr- und Handbuche der organischen Chemie von H. Kolbe findet sich z. B. bei Dichloressigsäure auf Seite 576 die kurze Bemerkung, dass beim Erhitzen der Säure mit Wasser „wahrscheinlich“ Glyoxylsäure erzeugt werde.

Wir haben bei dieser Gelegenheit versucht, ob nicht durch Einwirkung gleicher Moleküle Silberoxyd und Dichloressigsäure auf einander sich glatt nach der Gleichung:



Glyoxylsäure bilde.

Der Versuch, bei welchem ungefähr 13 g Säure mit der erforderlichen Menge Silberoxyd erhitzt wurden, ergab, dass unter diesen Bedingungen ein namhafter Theil von Dichloressigsäure unverändert bleibt, während der Rest über die Glyoxylsäure hinaus unter Bildung von Kohlensäure zerlegt wird. Dementsprechend resultirte bei dem Versuche nur ungefähr 1 g Glyoxylsäure und waren neben Chlorsilber grosse Mengen metallischen Silbers abgeschieden.

bildete, einmal aus Alkohol umkrystallisirt, in Wasser und Weingeist leicht lösliche und wasserfreie Blättchen.

0.1762 des lufttrocknen Salzes gaben  $0.0587 \text{ Ka}_2\text{SO}_4 = 0.026358 = 15.0 \text{ pCt. Ka.}$

Die Formel  $\text{C}_2\text{HBr}_2\text{KaO}_2$  verlangt 15.3 pCt. Ka.

Die Menge des bei dem Versuche erhaltenen glyoxylsauren Salzes reichte leider zur Analyse nicht hin, da aber die wässrige Lösung desselben, welches übrigens äusserlich völlig dem glyoxylsauren Kalium gleich und aus seiner Lösung in Wasser, wie dieses, durch absoluten Alkohol zunächst als ein Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte, abgeschieden wurde, auf Zusatz von Kalkwasser einen weissen, nicht in Essigsäure, wohl aber in Salzsäure löslichen Niederschlag gab, so unterliegt es durchaus keinem Zweifel, dass hier glyoxylsaures Salz vorlag. Das dibromessigsäure Silber verhält sich also dem dichloressigsäuren Salze analog.

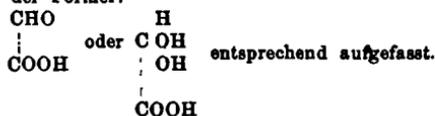
Anomales Calciumsalz der Glyoxylsäure. Bei Gelegenheit von Versuchen, das Gemisch der beim Erhitzen des Silbersalzes der Dichloressigsäure entstehenden Säuren mittelst der Calciumsalze zu trennen, beobachteten wir, dass auf Zusatz von absolutem Alkohol zu der vom Chlorsilber abgegangenen, mit Calciumcarbonat neutralisirten und dann bei gelinder Wärme eingengten Säurelösung sich ein gallertartiges, beim Trocknen compactes und krystallinisch werdendes Salz ausschied. Dieses repräsentirte ein bislang unbekanntes Calciumsalz der Glyoxylsäure. Durch mehrmaliges Aufnehmen in Wasser und fraktionirte Fällung mit Weingeist, ganz so wie das entsprechende Kaliumsalz (s. oben) gereinigt, lieferte es bei der Analyse folgende Daten:

0.4745 g lufttrocknes Salz gaben  $0.250 \text{ CaSO}_4 = 0.073528 = 15.5 \text{ pCt. Ca.}$

0.335 g lufttrockenes Salz gaben  $0.178 \text{ CaSO}_4 = 0.05235 = 15.6 \text{ pCt. Ca.}$

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel  $(\text{C}_2\text{HO}_2)_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  berechnen, welche 15.5 pCt. Ca verlangt, während das bisher nur gekannte Calciumsalz der Glyoxylsäure 2 resp. 1 Molekül Wasser enthält.<sup>1)</sup> Während dieses jedoch sich entwässern lässt, ohne selbst zersetzt zu werden, kann man das Krystallwasser aus dem neuen Salze nicht entfernen, ohne dass dieses eine beginnende Zersetzung erleidet. Bei  $100^\circ \text{C.}$  getrocknet färbt es sich unter

<sup>1)</sup> Die Glyoxylsäure resp. der Formel:



Ausstossung saurer Dämpfe gelb und enthält nun mehr Calcium, als der Formel  $(C_2H_3O_3)_2Ca$  entspricht. Statt 21.5 pCt. Ca wurden gefunden resp. 22.1, 21.8 und 22.0 pCt. Ca.

Das neue, wasserreichere, Salz wird regelmässig erhalten, wenn man der wässrigen Lösung des gewöhnlichen glyoxylsauren Calciums Alkohol hinzufügt, und es entsteht auch zuweilen beim Erkalten einer heissen und concentrirten Lösung des Salzes in Wasser. Aus einer verdünnten Lösung des anomalen Salzes krystallisirt hingegen mitunter das gewöhnliche Salz heraus, wie wir auch das gallertartige Salz innerhalb der Flüssigkeit dieselbe Umwandlung in die das gewöhnliche Salz charakterisirenden schwer löslichen Prismen erleiden sahen.

1) 0,128 g solcher lufttrockenen Krystalle verloren bei  $140^\circ$  0.021 = 16.4 pCt.  $H_2O$  und gaben 0.077  $CaSO_4$  = 0.02264 = 17.7 pCt. Ca.

2) 0.416 g lufttrockenes Salz gaben 0.2526  $CaSO_4$  = 0.0743 = 17.8 pCt. Ca.

3) 0.107 g wasserfreies Salz gaben 0.077  $CaSO_4$  = 0.02264 = 21.2 pCt. Ca.

Das wasserhaltige Calciumsalz der Glyoxylsäure,  $(C_2H_3O_3)_2Ca + 2H_2O$ , enthält 16.2 pCt.  $H_2O$  und 18.0 pCt. Ca; das wasserfreie Salz:  $(C_2H_3O_3)_2Ca$  enthält 21.5 pCt. Ca.

Dichloressigsäures Calcium. Bei Gelegenheit der eben geschilderten Versuche haben wir auch das bislang noch nicht beschriebene Calciumdichloracetat näher untersucht. Das Salz, welches in Wasser und siedendem Weingeist reichlich löslich ist, krystallisirt aus diesem beim Erkalten der Lösung in kleinen, weissen, wasserfreien Nadeln, aus nicht völlig wasserfreiem Weingeist mit mehr oder weniger Wasser, während das aus wässriger Lösung sich abscheidende Salz 3 Moleküle Wasser enthält, ausserordentlich schnell verwittert und dabei matt wird.

I. 0.713 g durch Pressen zwischen Papier von Feuchtigkeit befreites Salz verloren bei  $140^\circ$  0.108 = 15.1 pCt.  $H_2O$ .

II. 0.8329 g desselben Salzes verloren 0.1427 = 15.7 pCt.  $H_2O$ .

III. 0.605 g bei  $140^\circ$  getrocknetes Salz gaben 0.2782  $CaSO_4$  = 0.0818235 = 13.5 pCt. Ca.

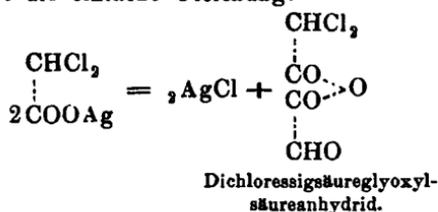
IV. 0.2258 g des aus absolutem Alkohol umkrystallisirten Salzes gaben 0.104  $CaSO_4$  = 0.030588 = 13.5 pCt.

V. 0.5454 g des Salzes I verloren nach 48stündigem Liegen an der Luft nur 0.033 = 6.1 pCt.  $H_2O$ .

Die Formel  $(C_2HCl_2O_2)_2Ca + 3H_2O$  verlangt 15.4 pCt.  $H_2O$ , die Formel des wasserfreien Salzes 13.5 pCt. Calcium.

Beim Erwärmen auf ungefähr  $80^\circ$  zersetzt sich das trockne dichloressigsäure Silber noch lebhafter, wie das entsprechende Salz der Monochloressigsäure, indem unter Entweichen von Kohlensäure und Kohlenoxyd — in Folge secundärer Reaktion — als wesent-

liche Produkte Chlorsilber und eine Verbindung entstehen, die wir nach ihrem chemischen Verhalten für das gemischte Anhydrid der Dichloressigsäure und Glyoxylsäure anzusprechen uns berechtigt glauben, wenn wir auch nicht im Stande waren, sie zu isoliren. Die Bildung eines solchen Anhydrids aus dem dichloressigsäuren Salze erklärt die einfache Gleichung:



Aus dem nach der Verpuffung von etwa 50—60 g Silbersalz, welche Operation portionsweise in einem Kölbchen vorgenommen wurde, gebliebenen, stechend sauer riechenden Rückstande nahm Aether, der zuvor durch Schütteln mit Wasser und nachherige Behandlung mit Chlorcalcium gereinigt war, unter Zurücklassung des Chlorsilbers den entstandenen neuen Körper auf. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieb ein sauer reagirendes Oel, welches aber nicht mehr den stechenden Geruch der ursprünglichen Verbindung, sondern einen an Fettsäuren erinnernden besass.

0.515 g des Oeles gaben 0.7425 AgCl = 0.18368 = 35.6 pCt. Cl.

Dieser Chlorgehalt stimmt zu der Annahme, dass das ursprüngliche Anhydrid bei dem Aufnehmen in Aether u. s. w. sich bereits unter Wasseraufnahme in ein Gemisch von gleichen Molekülen Dichloressigsäure und Glyoxylsäure, welches 35.0 pCt. Chlor enthält (während das gemischte Anhydrid 38.3 pCt. Cl verlangt), verwandelt habe. Dass das analysirte Oel wirklich ein solches Säuregemisch war, wird weiter dadurch bewiesen, dass sich aus demselben — in oben mehrfach erwähnter Weise — mit Leichtigkeit glyoxylsaures und dichloressigsäures Kalium darstellen und isoliren liessen.

0.1595 g in Alkohol unlösliches Salz gaben 0.1050  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  = 0.0472 = 29.7 pCt. Ka.

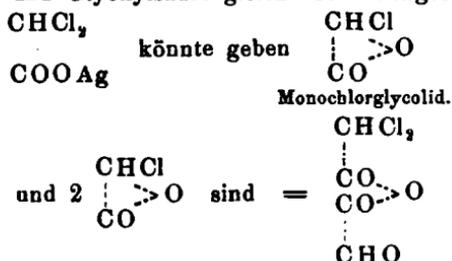
(Glyoxylsaures Kalium verlangt 30.1 pCt. Ka.)

0.2305 g des in Alkohol löslichen Salzes gaben 0.121  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  = 0.05432 = 23.5 pCt. Ka.

(Dichloressigsäures Kalium verlangt 23.3 pCt. Ka.)

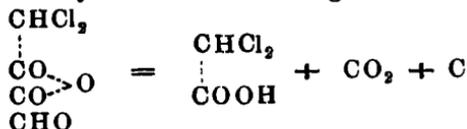
Einen fernerer Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme, dass das fragliche Zersetzungsprodukt das erwähnte gemischte Anhydrid repräsentirte, erblicken wir darin, dass es beim Aufnehmen in kaltem Weingeist in Dichloressigäther, welcher sich sofort aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Wasser mit allen seinen Eigenschaften abscheiden liess und ein bei 96° C. schmelzendes Amid gab, sowie

in Glyoxylsäure übergeführt wurde. Letztere blieb beim Eindunsten der sauren wässrigen vom Aether abgehenden Flüssigkeit zurück und konnte an ihrem Verhalten gegen Kalkwasser mit Leichtigkeit erkannt werden. Durch das beschriebene Verhalten der Verbindung wird auch die Annahme, dass dieselbe ein gechlortes Glycolid sein könnte, dessen Entstehung aus dichloressigsäurem Salz möglich wäre, wenn sich dasselbe nämlich bei der Zersetzung analog dem Monochloracetat verhielte, und welches procentisch dem gemischten Anhydrid der Dichloressigsäure und Glyoxylsäure gleich zusammengesetzt ist:



hinfällig.

Bei dem Versuche das gemischte Anhydrid durch Destillation von dem Chlorsilber zu trennen, zeigte sich, dass es unter diesen Umständen in Dichloressigsäure, Kohlensäure und Kohle, sowie kleine Mengen von Kohlenoxyd etwa der Gleichung:



entsprechend, zerfällt.

Aus der so resultirenden Dichloressigsäure wurde das Kaliumsalz dargestellt, welches aus absolutem Weingeist in kleinen, glänzenden Blättchen, die statt 23.3 pCt., 23.6 pCt. Kalium enthielten, (0.391 g lufttrocknes Salz gaben 0.152 Ka<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.06805 Kalium) krystallisirte.

Einen diesem ähnlichen Versuch hat neuerdings R. Friedrich beschrieben<sup>1)</sup>. Er destillirte trockenes Kaliumdichloracetat und beobachtete dabei als alleiniges Destillationsprodukt Dichloressigsäure. Dass er unter diesen Versuchsbedingungen nicht das etwa gebildete gemischte Anhydrid, sondern nur dessen weitere Zersetzungsprodukte erhalten konnte, liegt nach dem, was wir soeben in Betreff des Verhaltens des Dichloressigsäureglyoxylsäureanhydrids bei der Destillation erwähnten, auf der Hand, weshalb auch die von ihm für die Zersetzung des Kaliumsalzes aufgestellten Gleichungen sich mit dem Verlaufe des Processes nur dann decken können, wenn das Kalium-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 254.

sals sich bei der Zersetzung anders verhält, wie das Silbersalz, was in Anbetracht dessen, dass jenes erst bei weit höherer Temperatur Zersetzung erleidet, wie dieses, allerdings nicht ausgeschlossen ist.

### III. Trichloressigsäures Silber.

Das trichloressigsäure Silber, wie die entsprechenden Salze der beiden anderen Chlorsubstitute der Essigsäure darstellbar, erscheint nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, was nicht ohne theilweise Zersetzung vorgenommen werden kann, in weissen, an der Luft sich schnell schwärzenden Prismen. Erhitzt man es mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser auf  $100^{\circ}$ , so wird es sehr schnell völlig zersetzt. 53 g desselben bedurften nur einer halben Stunde, um unter Abspaltung von 28 g Chlorsilber (die theoretische Menge beträgt 28.1 g) zerlegt zu werden. Fast von Beginn des Erwärmens an traten Chloroform (erkannt an seinen äusseren Eigenschaften und mittelst der Isonitrilreaction), sowie reichliche Mengen von Kohlensäure und auch Kohlenoxyd auf. Die vom Chlorsilber abgehende wässrige Flüssigkeit reagierte stark sauer und hinterliess beim Verdunsten in gelinder Wärme, schliesslich über Schwefelsäure eine krystallinische Säure, die bei  $52^{\circ}$  schmolz und Trichloressigsäure war. Das aus derselben durch Neutralisation mit Natriumcarbonat dargestellte Natriumsalz krystallisierte beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in Form grosser, platter, durchsichtiger Tafeln, die in Wasser sich ungemein leicht lösen und über Schwefelsäure verwittern.

I. 0.745 g verloren bei  $100^{\circ}$   $0.74 = 22.5$  pCt. Wasser und gaben  $0.2275 \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 0.07348 = 9.8$  pCt. Natrium;

II. 0.660 g gaben  $0.2005 \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 0.06495 = 9.86$  pCt. Natrium;

III. 0.571 g wasserfreies Salz gaben  $0.2275 \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 0.07348 = 12.87$  pCt. Natrium;

IV. 0.556 g wasserfreies Salz gaben  $0.2165 \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 0.0701 = 12.6$  pCt. Natrium.

(Die Formel  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{NaO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  verlangt 22.5 pCt. Wasser und 9.6 pCt. Natrium. Wasserfreies Salz enthält 12.4 pCt. Natrium).

Kaliumsalz. Das auf gleiche Weise wie das Natriumsalz dargestellte Kaliumsalz wurde in ähnlichen, leicht löslichen, flachen, durchsichtigen, an der Luft verwitternden Tafeln erhalten.

0.552 g zwischen Papier von Feuchtigkeit befreites Salz gaben  $0.21 \text{ K}_2\text{SO}_4 = 0.09426 = 17.1$  pCt. Kalium.

(Die Formel  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{KO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  verlangt 17.8 pCt. Kalium).

Calciumsalz. Das wie die beiden eben erwähnten Salze dargestellte trichloressigsäure Calcium erhielten wir aus seiner wässrigen Lösung in leicht löslichen, kugligen Aggregaten, die ihrerseits aus

kleinen, mit unbewaffnetem Auge bereits erkennbaren Prismen bestanden und der Formel  $(C_2Cl_3O_2)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$  entsprechend zusammengesetzt waren. In der Literatur findet sich nur ein Salz mit 6 Molekülen Wasser verzeichnet.

I. 0.358 g luftrocknes Salz verloren bei  $100^\circ$   $0.052 = 14.5$  pCt. Wasser und gaben  $0.113 CaSO_4 = 0.03323 = 9.28$  pCt. Calcium.

II. 0.4165 g luftrocknes Salz verloren bei  $100^\circ$   $0.06 = 14.4$  pCt. Wasser und gaben  $0.1335 CaSO_4 = 0.039264 = 9.4$  pCt. Calcium.

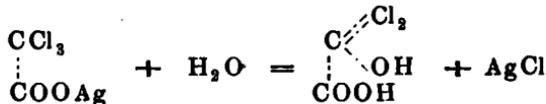
III. 0.306 g wasserfreies Salz gaben  $0.113 CaSO_4 = 0.03323 = 10.86$  pCt. Calcium;

IV. 0.3565 g wasserfreies Salz gaben  $0.1335 CaSO_4 = 0.039264 = 11.1$  pCt. Calcium.

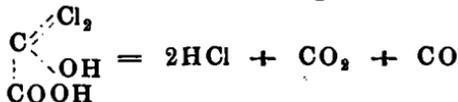
Die Formel  $(C_2Cl_3O_2)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$  verlangt 14.7 pCt. Wasser und 9.34 pCt. Calcium.

Die Formel  $(C_2Cl_3O_2)_2Ca$  verlangt 10.9 pCt. Calcium.

Ueber den Verlauf der bei der Zersetzung des Trichloracetates stattfindenden Reaktion lässt sich natürlich nichts Gewisses behaupten. Nimmt man an, dass — wie zunächst bei der Zersetzung des Dichloracetates die Bildung von Monochloroxyessigsäure als intermediären Produktes supponirt wurde — im fraglichen Falle der erste Angriff des Wassers auf das Silbersalz gemäss der Gleichung:



vor sich gehe, das heisst, sich Dichloroxyessigsäure bilde, sowie ferner, dass diese sofort weiter nach der Gleichung:



zerfalle und die dabei sich abspaltende Salzsäure aus dem noch unzerlegt vorhandenen Trichloracetat eine äquivalente Menge Trichloroessigsäure in Freiheit setze und berücksichtigt man endlich, dass, wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, in wässriger Lösung Trichloroessigsäure verhältnissmässig schnell in Chloroform und Kohlensäure sich spaltet, so finden sowohl die Regeneration von Trichloroessigsäure als auch die Bildung der anderen von uns beobachteten Zersetzungsprodukte ihre hinreichende Erklärung.

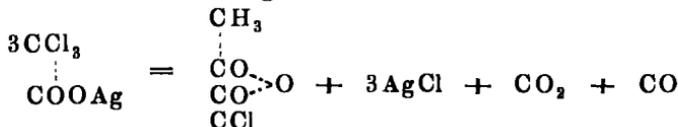
Wie gesagt, zerfällt schon in wässriger Lösung die Trichloroessigsäure beim Kochen nach unseren Erfahrungen schnell in Kohlensäure und Chloroform. Wir glauben dies noch besonders betonen zu sollen, weil wir in der Literatur regelmässig der irrthümlichen Behauptung begegneten, dass die Säure nur bei Gegenwart eines Alkali diese Zersetzung erfahre, während allerdings auffallender Weise für die

Tribromessigsäure, zum Unterschied von der Trichloressigsäure, angegeben wird, dass sie sich schon beim Kochen mit Wasser in Bromoform und Kohlensäure zerlegt.

Bei zwei Versuchen wurden je 8 g Trichloressigsäure mit 100 g Wasser 4 Stunden zum Kochen erhitzt; nach dieser Zeit hinterliess die Flüssigkeit beim Eindunsten keinen Rückstand, war also die Zersetzung, bei welcher übrigens auch sehr kleine Mengen Salzsäure auftraten (in dem einen Falle 0.04 g), beendet.

Trocknes Silbertrichloracetat zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen mit fast explosionsartiger Heftigkeit unter Bildung von Chlorsilber, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Trichloressigsäureanhydrid; verpufft man, successiv, kleine Mengen des Salzes in einem relativ grossen Gefässe, so gelingt es, des grössten Antheiles des dabei entstandenen Anhydrides habhaft zu werden. Hat man eine hinreichende Menge des Trichloracetats zersetzt, so trennt man das Anhydrid von dem gleichzeitig gebildeten Chlorsilber durch Destillation.

Das so erhaltene Trichloressigsäureanhydrid, dessen Entstehung wir uns durch die Gleichung:



glauben deuten zu können, bildet eine farblose, sehr stechend, an Phosphorchloride erinnernd riechende Flüssigkeit, die ausnehmend leicht durch Wasseraufnahme in Trichloressigsäure übergeht.

0.3325 g gaben 0.9175 Chlorsilber = 0.022698 = 68.3 pCt. Chlor.

0.254 g gaben 0.719 Chlorsilber = 0.177 = 69.5 pCt. Chlor.

(Die Formel  $\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \text{---CO} \\ \text{CCl}_3 \text{---CO} \end{array} \text{O}$  verlangt 68.9 pCt. Chlor.)

Dass unsere vorliegende Verbindung wirklich das Anhydrid der Trichloressigsäure war, wird weiter dadurch bewiesen, dass sie in kalten <sup>1)</sup> absoluten Alkohol eingetragen, sogleich in Trichloressigsäure und den Aethyläther derselben Säure übergeführt wurde. Der durch sofortigen Wasserzusatz aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene Aether zeigte den Geruch des Trichloressigsäureäthyläthers und gab ein in Nadeln und Blättchen krystallisirendes bei 139° schmelzendes Amid. (Als Schmelzpunkt für Trichloracetamid wird 136° angegeben.) Das aus der in der wässrigen Flüssigkeit enthaltenen Säure dargestellte Natriumsalz enthielt 12.9 pCt. Natrium gegen 12.6 pCt.,

<sup>1)</sup> Um hier wie oben dem Einwurfe, der Aether könne sich aus bereits vorhandener Säure gebildet haben, zu begegnen.

die Natriumtrichloracetat verlangt. (0.286 g bei 80° getrocknetes Salz gaben 0.1140  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.0369$  Natrium.)

Endlich haben wir noch aus der durch Zersetzung des Anhydrids mit Wasser erhaltenen Säure das Natriumsalz dargestellt, welches die Eigenschaften und die Zusammensetzung des trichloressigsäuren Natriums besass.

0.734 g gaben 0.2235  $\text{Na}_2\text{SO}$  = 0.07241 = 9.8 pCt. Natrium.

0.2865 g gaben 0.520  $\text{AgCl}$  = 0.1286 = 44.8 pCt. Chlor.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{NaO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
Na	9.6	9.8 pCt.
Cl	44.5	44.8 -

### 110. J. Forster: Ueber die Zusammensetzung der Frauenmilch.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Eine Mittheilung von P. Radenhausen über Frauenmilch <sup>1)</sup> und Hrn. Baumann's Referat über dieselbe <sup>2)</sup> veranlasst mich zu folgender Notiz.

Seit längerer Zeit ist in meinem Laboratorium Hr. M. A. Mendes de Leon, Assistent an der hiesigen Entbindungsanstalt, mit Untersuchungen der Frauenmilch und namentlich der eigenthümlichen Erscheinung beschäftigt, dass die Zusammensetzung derselben, specifisch deren Fettgehalt, mit der zunehmenden Entleerung der Milchdrüse sich ändert. Diese Erscheinung wurde bereits 1790 von Parmentier und Deyeux <sup>3)</sup> an der Eselinnenmilch wahrgenommen, später von Péligot <sup>4)</sup> bestätigt, an der Kuh- und Frauenmilch von Reiset <sup>5)</sup> und insbesondere von A. Heynsius <sup>6)</sup> gleichfalls beobachtet.

Zur Erklärung der gefundenen Differenzen nahm man an (wahrscheinlich nach Parmentier), dass in den sog. Receptakeln der Milchdrüse, in denen sich die gebildete Milch ansammelt, bereits eine Rahmabscheidung stattfindet. Für die Milch der Frau, deren Brustdrüsen keine grösseren Hohlräume oder Receptakeln besitzen, suchte Heynsius den Grund darin, dass die Fettkügelchen der Milch in den feineren Drüsengängen adhären und sonach beim Saugen später in grösserer Menge zur Entleerung kämen als die gelösten Milchbestandtheile.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie, 5. Jahrg., S. 13.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 366.

<sup>3)</sup> Traité sur le lait.

<sup>4)</sup> Ann. de chim. et de phys. 1836, T. 62, p. 432.

<sup>5)</sup> Ann. de chim. et de phys. 1849, T. 25.

<sup>6)</sup> Nederl. Lancet, 1856; III ser., V jaarg. blz. 608.