

und Pyrogallol von Neuem zu prüfen. Ich kann die Angaben der Herren über den Verlauf dieser Condensation lediglich bestätigen. Dieselbe unterscheidet sich von der von mir studirten Condensation der Brenztraubensäure schon während ihres Verlaufs äusserlich, auch weicht die Farbe der in Wasser eingetragenen Flüssigkeiten sehr von einander ab. Da sich die farblosen Krystalle des Acetessigäthercondensationsproduktes aus der zunächst gelb gefärbten, vielleicht noch ein Zwischenprodukt enthaltenden, dann farblos werdenden, wässrigen Flüssigkeit erst nach einiger, wenn auch kurzen Zeit abscheiden, so können sie leicht übersehen werden und es kann der Glaube aufkommen, der Acetessigäther vermöge sich mit Phenolen nicht zu condensiren.

Worms am Rhein, den 15. September 1883.

#### 436. R. Anschütz: Ueber die Aethyloxalsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Septbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Aethersäuren der mehrbasischen Säuren sind in freiem Zustand kaum bekannt und selbst von der so genau untersuchten, einfachsten, zweibasischen Säure, der Oxalsäure, kennt man nur methyl- und äthyl-oxalsäure Salze, sowie einige andere Abkömmlinge der Methyl- und Aethyloxalsäure, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, die freien Säuren in reinem Zustand zu gewinnen.

Bei der Bildungsweise des Oxaläthers, die nach Mitscherlich's und Löwig's Vorschlag meist zur Darstellung dieses Aethers angewandt wird, nämlich Destillation entwässerter Oxalsäure mit dem gleichen Gewichte absoluten Alkohols, bilden sich bekanntlich neben dem Oxaläther beträchtliche Mengen Ameisenäther. Löwig giebt an, dass er nach Versuchen seiner Schüler Pinzger und Hornung zu der Ansicht gelangt sei, dass der Ameisenäther seine Entstehung bei dieser Reaktion dem Zerfallen von zunächst gebildeter Aethyloxalsäure verdanke. In wie weit die in Pinzger's Dissertation<sup>1)</sup> beschriebenen Versuche die Bildung des Ameisenäthers aus Aethyloxalsäure beweisen, darauf will ich hier nicht näher eingehen, sondern nur anführen, dass Pinzger selbst diese Bildung des Ameisenäther aus Aethyloxalsäure nur für wahrscheinlich erklärt.

Es ist mir kürzlich gelungen, nicht nur die Bildung der Aethyloxalsäure bei der Einwirkung entwässerter Oxalsäure auf absoluten Alkohol mit Sicherheit nachzuweisen, sondern die Aethyloxalsäure

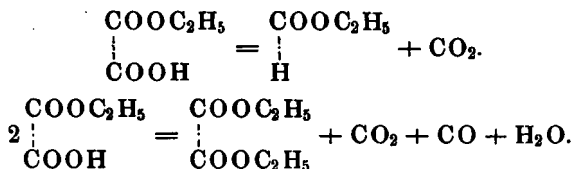
<sup>1)</sup> De origine aetheris formicici ex aethere oxalico. 1861.

selbst in reinem Zustand darzustellen und zu zeigen, dass diese Säure bei der Destillation für sich unter gewöhnlichem Druck allerdings partiell zerfällt in Ameisenäther und Kohlensäure.

**Darstellung der Aethyloxalsäure.** Man erhitzt das Gemenge gleicher Theile sorgfältig entwässerter Oxalsäure und absoluten Alkohols langsam auf  $135^{\circ}$ , die Temperatur, bei welcher die Bildung des Ameisenäthers beginnt. Dann lässt man erkalten, giesst den rohen Oxaläther von der ausgeschiedenen Oxalsäure ab und destillirt zunächst langsam unter stark vermindertem Druck aus dem Paraffinbad, dessen Temperatur nicht über  $140^{\circ}$  steigen soll. Das Manometer zeigt durch erhöhten Druck die allmählich verlaufende Zersetzung der in dem rohen Oxaläther gelösten freien Oxalsäure an, ebenso durch sein allmähliches Steigen die Beendigung der Zersetzung. Durch zweimalige Rektifikation unter stark vermindertem Druck gewinnt man alsdann die Aethyloxalsäure in reinem Zustand.

Eigenschaften der Aethyloxalsäure,  $\begin{array}{c} \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ . Die

reine Aethyloxalsäure ist eine wasserhelle, etwas schwerer als Oxaläther bewegliche Flüssigkeit, welche stark sauer reagirt und das specifische Gewicht besitzt:  $d_{20}^4 = 1.2175$ . In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich in Oxalsäure und Alkohol. Sie siedet unter 15 mm Quecksilberdruck unzersetzt bei  $117^{\circ}$  (Temperatur des Paraffinbades  $137^{\circ}$ ), während ich für Oxaläther unter 16 mm Quecksilberdruck den Siedepunkt  $87-88^{\circ}$  beobachtete. Unter gewöhnlichem Druck destillirt, zersetzt sich die Aethyloxalsäure. Unter den Zersetzungsprodukten bilden Ameisenäther und Oxaläther die Hauptmenge, ob ausserdem noch Kohlensäureäther entsteht, vermochte ich bei dem mit nur 20 g Substanz ausgeführten Zersetzungsversuch nicht zu entscheiden. Die Bildung des Ameisenäthers und des Oxaläthers bei der Destillation der Aethyloxalsäure unter gewöhnlichem Druck kann man durch folgende Gleichungen versinnlichen:



Ob die Zersetzung der Aethyloxalsäure die einzige Quelle des bei der Destillation von Oxalsäure und Alkohol auftretenden Ameisenäthers ist, vermag ich noch nicht mit Sicherheit zu sagen, ebensowenig, ob die Aethyloxalsäure, wenn sie in überschüssigem Oxaläther auf ihre Zersetzungstemperatur erhitzt wird, ausschliesslich in Ameisenäther und Kohlensäure zerfällt.

Zweifellos lassen sich auf dem angegebenen Weg die mit der Aethyloxalsäure homologen Alkyloxalsäuren darstellen. Weitere Versuche werden zeigen, ob uns nicht vielleicht in der entwässerten Oxalsäure ein Mittel zur Verfügung steht, mit dessen Hülfe man die Aethersäuren anderer mehrbasischer Säuren aus den entsprechenden neutralen Aethern gewinnen kann. Jedenfalls möchte ich versuchen, die Aethylmalonsäure darzustellen, weil nach Analogie der Zersetzung der Aethyloxalsäure es denkbar wäre, dass bei der Destillation der Aethylmalonsäure unter gewöhnlichem Druck neben Essigäther auch Bernsteinsäureäther entstände.

Ich will noch beifügen, dass es nach Versuchen, die Hr. Marsh auf meine Veranlassung ausführte, möglich ist, den Oxaläther direkt aus krystallisirter, nicht vorher entwässerter Oxalsäure und Alkohol quantitativ darzustellen, wenn man sich des früher von Amé Pictet und mir zur Darstellung der Weinsäureäther ausgearbeiteten Verfahrens bedient.

Bonn, den 8. September.

#### 437. Heinrich Kiliani: Oxydation des Glycerins durch Silberoxyd (Darstellung von Glycolsäure).

(Eingegangen am 15. Sept.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch frühere Versuche habe ich gezeigt, dass aus verschiedenen Glycosen (Dextrose<sup>1)</sup>, Lävulose<sup>2)</sup> und Galactose<sup>3)</sup>, sowie aus mehreren Derivaten derselben (Gluconsäure<sup>4)</sup>, Saccharin<sup>5)</sup> und Lactonsäure<sup>6)</sup> bei der Oxydation mit Silberoxyd Glycolsäure entsteht. Hiernach war es wahrscheinlich geworden, dass alle jenen Glycosen ähnlich construirten Verbindungen bei der Oxydation mit Silberoxyd Glycolsäure liefern, wenn sie das Radical  $\text{CH}_2\text{OH}$  enthalten und von Silberoxyd überhaupt angegriffen werden.

Diesen Bedingungen entspricht nun auch das Glycerin; dasselbe ist ein mehrsauriger Alkohol von ähnlicher Constitution, wie wir sie für die Kohlehydrate anzunehmen pflegen, es enthält das Radical

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 187.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 181.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 2307.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 188.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XV, 701.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XIII, 2307.