Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf eine alkoholische Lösung von oxalsaurem Aethyl;

von *Heinrich Debus*, F. R. S.

(Eingelaufen den 13. December 1872.)

In einer vor der chemischen Gesellschaft zu London im Januar 1866 gelesenen Abhandlung *) habe ich auf den Umstand aufmerksam gemacht, daß nicht nur die Alkohole, sondern auch die mit Sorgfalt untersuchten Säuren, eine nie die Zahl der Kohlenstoffatome übersteigende Anzahl Wasserreste (HO) in einem Molecul enthalten. Ehe man jedoch dieses Verhältniß der Wasserreste zu den Kohlenstoffatomen als Regel annehmen kann, mußte man zeigen, daß diejenigen Substanzen, welche sich demselben nicht unterordnen, entweder keine reinen Verbindungen sind, oder daß die angenommene Zusammensetzung derselben nicht die richtige ist.

Unter den Verbindungen, welche eine größere Anzahl Wasserreste als Kohlenstoffatome enthalten sollen, kommt eine vor, welche in vieler Beziehung die Aufmerksamkeit der Chemiker verdient. Es ist dieß die im Jahre 1864 von Friedländer **) entdeckte und beschriebene Glycolinsäure. Das Natronsalz dieser Substanz soll durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther entstehen, und die Säure sich von der Oxalsäure nur durch einen Mehrbetrag von zwei Atomen Wasserstoff unterscheiden.

Ist diese Zusammensetzung richtig, dann kann man die Glycolinsäure durch die Formel $\text{CH}(\text{HO})_2 \cdot \text{CO}(\text{HO})$ darstellen,

*) Journ. Chem. Soc. **19**, 17.

) J. pr. Chem. **93, 65; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1864, 366.

und die Bildung ihres Natronsalzes aus Oxaläther, Alkohol und Natriumamalgam leicht verstehen. A priori läßt sich nun allerdings nicht beweisen, daß eine Säure von der Formel $C_2H_4O_4$ nicht existiren kann, nur scheint die Existenz einer Verbindung von solcher Zusammensetzung nach unseren bisherigen Erfahrungen nicht sehr wahrscheinlich. Die Essigsäure, Glycolsäure und Glycolinsäure unterscheiden sich zunächst im Sauerstoffgehalt, und es scheint, daß die Reactionen, welche von der Essigsäure zur Glycolsäure führen, auch den Uebergang von der letzteren zur Glycolinsäure vermitteln sollten. Aber weder durch directe Oxydation, noch durch Zersetzung der Dichlor- und Dibromessigsäure mit Basen hat man bis jetzt Glycolinsäure erhalten. Wie bekannt, kommt Glyoxylsäure zum Vorschein, und die Glyoxylsäure hat die Formel $C_2H_2O_3$. Andere Chemiker, welche sich mit der Reduction der Oxalsäure beschäftigt haben, erwähnen die Glycolinsäure nicht.

Abgesehen von dem theoretischen Interesse, daß in der Glycolinsäure zwei Wasserreste mit einem Kohlenstoffatom verbunden sein sollen, steht dieselbe in bemerkenswerthen Beziehungen zur Glyoxylsäure. Sie unterscheidet sich von der letzteren nämlich durch die Elemente von einem Molecul Wasser. Da nun beide, Glycolinsäure und Glyoxylsäure, in der innigsten Beziehung zur Oxalsäure stehen, so sollte man meinen, daß aus der Glyoxylsäure unter günstigen Bedingungen Glycolinsäure entstehen könnte. Diefß ist aber nach meinen Beobachtungen nicht der Fall. Wasser, Säuren und Basen lassen entweder die Glyoxylsäure unverändert, oder zersetzen dieselbe in Glycolsäure und Oxalsäure. Um also festzustellen, ob der Glycolinsäure wirklich die Formel $C_2H_4O_4$ zukommt, ob sie also auf zwei Atome Kohlenstoff drei Aequivalente Hydroxyl enthält, dann weiter, um ihre interessanten Beziehungen zur Glycol- und Glyoxylsäure zu erforschen,

entschloß ich mich schon vor mehreren Jahren, Friedländer's Versuche zu wiederholen und zu erweitern.

Aber erst nach meiner Uebersiedelung nach London im Herbst 1870 wurde es mir möglich, dem Gegenstand die nöthige Zeit und Sorgfalt zu widmen und die Untersuchung zu einem bestimmten Abschlufs zu bringen. Ich habe Friedländer's Versuche viermal mit Sorgfalt wiederholt, aber in keinem Fall das als glycolinsaures Natron beschriebene Salz erhalten können. An seiner Stelle erschienen immer beträchtliche Mengen glycolsaures Natrium. Ich war schon lange im Besitz dieses Resultats, als mir A. Eghis' Arbeit in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft zu Gesicht kam *). Dessenungeachtet hielt ich es für gerathen, meine Arbeiten fortzusetzen; denn die Frage, ob Salze der Glycolinsäure wirklich durch Reduction des Oxaläthers mittelst Natriumamalgam entstehen, läßt sich nur dann als einigermaßen beantwortet betrachten, wenn mehrere Versuche unter verschiedenen Bedingungen angestellt und die in jedem Versuche gebildeten Producte einer gründlichen Untersuchung unterworfen worden sind. Aber gerade nach diesen beiden Richtungen habe ich meiner Arbeit eine viel gröfsere Ausdehnung, als A. Eghis der seinigen gegeben. Meine Mühe ist denn auch durch die Beobachtung der directen Bildung von weinsaurem Natron durch Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther belohnt worden.

364 Grm. reines oxalsaures Aethyloxyd wurden mit dem dreifachen Gewicht absoluten Alkohols gemischt, und zu dieser Mischung Natriumamalgam in kleinen Portionen nach und nach zugesetzt. Nach jedem Zusatz von Natriumamalgam wurde das Gefäfs so lange geschüttelt, bis das Natrium des Amalgams aufgelöst war. Jede Portion Amalgam hatte sich

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 580.

bei dieser Behandlung in ungefähr 5 Minuten unter schwacher Erwärmung in metallisches Quecksilber verwandelt. Da man aber nach Friedländer jede Erwärmung sorgfältig vermeiden soll, so wurde die Flüssigkeit, sobald sich ihre Temperatur 6 bis 8° über die der Atmosphäre zur Zeit des Versuchs erhoben hatte, durch kaltes Wasser abgekühlt und die so abgekühlte Flüssigkeit mit Natriumamalgam weiter behandelt. Friedländer schreibt vor, daß man Amalgam zusetzen soll, bis keine Erwärmung mehr durch dasselbe in der Flüssigkeit bewirkt wird und bis das Gemenge die Consistenz einer dicken Salbe angenommen hatte. Was das erste Kennzeichen der Beendigung der Reaction anbelangt, so fand ich dasselbe dem Zweck nicht entsprechend; denn man soll ja durch Abkühlen jede Erwärmung sorgfältig vermeiden. Ferner zeigten einige Vorversuche, daß gegen Ende der Reaction, aber noch vor der vollständigen Zersetzung des Oxaläthers, eine selbst beträchtliche Menge von Amalgam nur eine verhältnißmäßig schwache Erwärmung hervorbringt, so daß es zweifelhaft scheint, ob die chemische Reaction oder das starke Schütteln Ursache der Erwärmung ist. Auch tritt eine solche geringe Wärmeentwicklung noch dann ein, nachdem die Verwandlung des Oxaläthers in ein Salz der Glycolinsäure vollendet sein muß. Was das zweite Kennzeichen anbetrifft, so liegt es auf der Hand, daß es ganz unbrauchbar ist. Denn über das, was man unter der Consistenz einer dicken Salbe zu verstehen hat, möchten zwei Chemiker sehr verschiedener Ansicht sein. Ich setzte daher in dem vorliegenden Versuch so lange Natriumamalgam zu der alkoholischen Flüssigkeit, bis eine Probe derselben mit Wasser gemischt, zum Kochen erhitzt, eine deutliche alkalische Reaction zeigte. Hierzu brauchte ich auf 364 Grm. Oxaläther etwas mehr als 116 Grm. Natrium in der Form von Amalgam, welche Menge nahe einem Molecul Natrium auf ein Molecul Oxaläther entspricht. Die

letzten Portionen Natrium brachten eine nur geringe Erwärmung hervor, und das Ganze hatte nach einigem Stehen allerdings eine Consistenz angenommen, welche sich mit der einer dicken Salbe vergleichen liefs.

Die Temperatur der Flüssigkeit stieg während des Versuchs nie über 28° C.

Nachdem die Mischung zwei Tage gestanden hatte, wurde sie mit ihrem dreifachen Volum Aether verdünnt und nach tüchtigem Schütteln mit einer kleinen Menge Wasser versetzt. Der Zusatz des letzteren bewirkte die Absonderung eines grauen schmierigen Niederschlags und einer klaren gelben Flüssigkeit. Die letztere enthielt nur kleine Mengen eines öligen Körpers, und da nach Friedländer keine Glycolinsäure in ihr vorkommen soll, so wurde sie nicht weiter berücksichtigt. Behandlung des schmierigen Niederschlags mit wenig Wasser gab eine gelbe, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, und einen violetten, aus metallischem Quecksilber und oxalsaurem Natron bestehenden Rückstand. Die alkalische Lösung wurde etwas auf dem Wasserbade concentrirt; sie schied während dieser Operation Krystalle von oxalsaurem Natron ab. Die Mutterlauge von diesen Krystallen brachte man, nachdem sie einige Zeit in der Kälte gestanden hatte, in eine Flasche, und mischte sie nach und nach mit ihrem gleichen Volum Alkohol. Die Mischung theilte sich bald in zwei Schichten, eine untere öltartige (größtentheils aus kohlensaurem und oxalsaurem Natron bestehend), und eine obere, welche neben Alkohol das gesuchte glycolinsäure Natron enthalten mußte. Diese wurde auf dem Wasserbade concentrirt, und da hierbei keine Krystalle von oxalsaurem Natron zum Vorschein kamen, so wurde eine zweite Fällung mit Alkohol, wie sie Friedländer vornahm, nicht für nöthig erachtet. So erhielt man einige Unzen einer dunkel gefärbten Flüssigkeit, aus der sich in der Kälte eine Menge kleiner anscheinend

nadelförmiger Krystalle abschieden. Ein Versuch, die syrupdicke alkalische Mutterlauge durch Pressen zwischen Filtrirpapier von diesen Krystallen zu trennen, gab kein gutes Resultat. Auch fand man dieselben so leicht löslich in Wasser, dafs eine Reindarstellung mittelst dieses Lösungsmittels voraussichtlich nur mit grossem Verlust ausgeführt werden konnte. Verdünnter Alkohol schien auch kein gutes Resultat zu versprechen, weil sich die Körper, welche das glycolinsaure Natron verunreinigen, ebenfalls in demselben lösen. Da nun nach einem Vorversuch die Kalksalze der durch Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther entstandenen Säuren leicht krystallisirten, so wurde die Mutterlauge mit den Krystallen des vermeintlichen glycolinsauren Natrons in verdünntem Alkohol aufgelöst, und zu dieser Lösung so lange eine alkoholische Oxalsäurelösung zugegeben als Abscheidung eines Niederschlags bemerkt werden konnte. Nach längerem Stehen trennte man letzteren von der Flüssigkeit mittelst eines Filters, und verjagte aus dem Filtrat den Alkohol auf dem Wasserbade. Der resultirende braun gefärbte Rückstand wurde nun mit Wasser vermischt und mit reinem kohlen-saurem Kalk in der Wärme neutralisirt, darauf filtrirt und die durchgegangene Flüssigkeit concentrirt. Es setzten sich nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur warzenförmig gruppirte Nadeln in Menge ab, deren Aeufseres an den glycol-sauren Kalk erinnerte. Aus der oben erwähnten unteren Schicht, welche grösstentheils aus oxalsaurem und kohlen-saurem Natron bestand, krystallisirten, nachdem sie einige Tage sich selbst überlassen gewesen war, ziemlich beträchtliche Mengen von kohlen-saurem Natron. Die von letzterem abgegossene Flüssigkeit wurde gleichfalls mit alkoholischer Oxalsäurelösung gefällt und aus der sauren Flüssigkeit nach der eben beschriebenen Weise die Kalksalze dargestellt. Man erhielt so beträchtliche Mengen von Substanz, die durch die weitere Untersuchung als

glycolsaurer Kalk erkannt wurden. Zur weiteren Reinigung wurden beide Krystallisationen zwischen Leinwand geprefst, darauf in Wasser gelöst und die Lösung mit essigsauerm Blei gefällt. Hierdurch scheidet sich das Bleisalz einer Säure ab, deren Kalksalz dem glycolsauern Kalk sehr hartnäckig anhängt und das man daher am Besten auf diese Weise zersetzt. Der glycolsaure und sogenannte glycolinsaure Kalk werden nicht durch essigsaueres Blei aus verdünnten Lösungen niedergeschlagen. Das Filtrat von dem Bleiniederschlag wurde nun durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und auf dem Wasserbade theilweise verdampft. Die concentrirte Auflösung gab nach dem Erkalten eine reichliche Krystallisation von glycolsauerm Kalk. Die Mutterlauge von diesem enthielt nur noch wenig Substanz, und diefs Wenige wurde in zwei weiteren Krystallisationen fast ganz gewonnen.

Jede der so erhaltenen Salzabscheidungen wurde nun zwei bis drei Mal umkrystallisirt, die in den Mutterlaugen verbliebene Substanz aber durch Eindampfen und nachfolgende Krystallisation abgeschieden. Das rohe Product war so in fünf Portionen zerlegt worden, die in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften untereinander übereinstimmten.

Da nun auch jede Mutterlauge bis auf den letzten Tropfen aufgearbeitet worden war, so glaube ich, dafs ich den glycolinsauren Kalk gefunden haben würde, wenn derselbe überhaupt vorhanden gewesen wäre.

Die Analyse der verschiedenen Krystallisationen gab die folgenden Resultate.

I. Kleine weifse Krystalle von dem Aussehen des glycolsauren Kalks; ihre Auflösung gab mit Kalkwasser, salpetersauerm Silber, essigsauerm Blei und Sublimat keine Niederschläge. Das Salz war zwei Mal umkrystallisirt. Die Mutterlaugen davon sollen als erste und zweite Mutterlauge unterschieden werden.

0,224 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,118 kohlensauen Kalk.

0,23 Grm. bei derselben Temperatur getrocknet, mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,212 Kohlensäure und 0,067 Wasser.

1,668 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 115° C. 0,49 Wasser.

II. Krystalle aus der ersten Mutterlauge erhalten.

0,204 Grm. bei 115° C. getrocknet gaben 0,107 CaCO_3 .

1,380 Grm. bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet verloren bei 120° C. 0,406 Wasser.

III. Krystalle von der zweiten Mutterlauge.

0,234 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,121 CaCO_3 .

0,331 Grm. lufttrocken verloren bei 120° C. 0,097 Wasser.

IV. Krystalle aus der Mutterlauge von II.

0,274 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,143 CaCO_3 .

1,249 Grm. lufttrocken verloren bei 120° C. 0,368 Wasser.

V. Krystalle, die zurück blieben, nachdem etwas von dem unter I. erwähnten Salz mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser behandelt war.

0,2515 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,131 CaCO_3 .

0,3535 Grm. lufttrocken verloren bei 120° C. 0,102 Wasser.

Hiernach berechnen sich für 100 Theile der analysirten, bei 120° getrockneten Körper :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	25,13	—	—	—	—
Wasserstoff	3,23	—	—	—	—
Calcium	21,07	20,98	20,68	20,87	20,83
Sauerstoff	—	—	—	—	—

Berechnet nach der Formel $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ hat man

Kohlenstoff	25,26
Wasserstoff	3,16
Calcium	21,05
Sauerstoff	—

Für den Wassergehalt berechnen sich aus den gefundenen Zahlen die folgenden Procente :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser	29,3	29,4	29,3	29,4	28,8.

Nach den Formeln $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ sollte das Salz entweder 27,48 oder 29,8 pC. Wasser enthalten :

Ich glaube nach diesen Resultaten schliessen zu dürfen, daß der krystallisirte glycolsaure Kalk nach der zweiten Formel zusammengesetzt, d. h. neun Molecule Wasser enthält. In trockener Luft, z. B. über Schwefelsäure, verliert er genau $\frac{1}{3}$ des Wassergehalts, während die letzten $\frac{2}{3}$ nur bei höherer Temperatur ausgetrieben werden können. Also muß der lufttrockene glycolsaure Kalk, je nach dem Feuchtigkeitsgrade der Luft, in welcher er bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde, einen Wassergehalt zeigen, welcher zwischen den von den Formeln $2\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ verlangten liegt, und hiermit stimmen denn auch die von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Zahlen überein. Meine Zahlen nähern sich den von der Formel $2\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ verlangten, weil der Feuchtigkeitsgehalt der Luft in England in der Regel ein sehr beträchtlicher ist.

0,572 Grm. des Salzes I. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 120° C. 0,126 Wasser oder 22,0 pC. Die Formel $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ verlangt 22,1 pC.

Dies ist derselbe Gehalt, welchen ich im glycolsauren Kalk, mit der durch Oxydation des Alkohols dargestellten Glycolsäure bereitet und unter ähnlichen Bedingungen getrocknet, erhalten hatte *).

a. 6,490 Grm. einer Auflösung des Salzes I., gesättigt bei 10° C., hinterließen nach dem Verdampfen und Trocknen bei 120° C. 0,079 Rückstand.

b. 7,865 Grm. einer Auflösung von glycolsaurem Kalk, welcher durch Sättigung der Oxydationsproducte des Alkohols mit

*) Diese Annalen **100**, 8.

CaCO_3 dargestellt war, hinterließen nach dem Verdunsten und Trocknen bei 120° 0,096 Rückstand. Die Lösung b. war genau unter denselben Bedingungen wie a. dargestellt worden.

Folglich verlangt ein Theil des Salzes aus oxalsaurem Aethyl 82,1 Theile Wasser von 10° C. zur Lösung, während 81,9 Theile einen Theil des von Alkohol abstammenden glycolsauren Kalks bei derselben Temperatur aufzulösen vermögen. Die Differenz beider Zahlen erklärt sich aus Beobachtungsfehlern. Man kann es daher als ausgemacht betrachten, daß die durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther hervorgebrachten Salze nach ihrer Verwandlung in Calciumverbindungen keine krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung des sogenannten glycolinsuren Kalks enthalten. Denn es ist einfach unmöglich, daß man den glycolinsuren Kalk mit dem glycolsauren verwechseln kann, vorausgesetzt, daß man mit reinen Substanzen arbeitet. Das erstere Salz soll nach Friedländer 53 pC. Krystallwasser und im trockenen Zustand 18 pC. Calcium enthalten, während ich nie mehr als 29,5 pC. Wasser und nie weniger als 20,6 pC. Calcium in meinen Salzen finden konnte.

Aus den ursprünglichen Mutterlaugen des glycolsauren Kalks konnten weiter keine Krystalle erhalten werden. Lange sich selbst überlassen, dann im Vacuo über Schwefelsäure abgedampft, trockneten sie zuletzt zu braunen amorphen Massen ein, ohne etwas Krystallinisches abzuscheiden. Die Mengen der so gewonnenen festen Substanzen waren beträchtlich im Verhältniß zu denen des bereits gewonnenen glycolsauren Kalks. Sie konnten möglicherweise den gesuchten glycolinsuren Kalk enthalten; eine gründliche Untersuchung desselben schien mir daher geboten.

Zu diesem Zwecke löste ich die braunen Rückstände in Wasser und vermischte die Lösung mit ihrem gleichen Volumen Alkohol. Es schied sich durch diesen Zusatz ein volu-

minöser brauner Niederschlag ab, welcher von der dunkelbraunen Flüssigkeit durch ein Filter getrennt wurde. Den Niederschlag will ich mit A, das Filtrat mit B bezeichnen. Aus letzterem setzten sich nach längerem Stehen Krystalle ab, und aus der Mutterlauge von diesen konnten nach angemessener Concentration noch zwei weitere Krystallisationen gewonnen werden. Die letzte Mutterlauge trocknete wieder zu einer braunen amorphen Masse ein. Die Krystalle der ersten und zweiten Krystallisation wurden umkrystallisirt, die der dritten konnten ihrer geringen Menge wegen dieser Operation nicht unterworfen werden. Als Ergebniss der Analysen erhielt ich die folgenden Zahlen.

VI. Krystalle der ersten Abscheidung :

0,1935 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,1005 kohlen sauren Kalk.
0,2715 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° C. 0,078 Wasser.

VII. Krystalle der zweiten Krystallisation :

0,285 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,147 kohlen sauren Kalk.
0,401 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 120° C. 0,116 Wasser.

VIII. Die Krystalle der letzten Abscheidung wogen nur 0,447 Grm. im lufttrockenen Zustand.

Sie verloren bei 120° C. 0,107 Grm. Wasser.

Von den 0,340 Grm. Rückstand erhielt man 0,165 kohlen sauren Kalk.

Diese Substanz war nicht umkrystallisirt, bräunlich gefärbt und offenbar nicht rein. Ich setze die Zahlen nur her, weil aus ihnen hervorgeht, daß der Körper unreiner glycolsaurer Kalk und kein glycolinsaures Salz war.

Aus diesen Zahlen berechnen sich die folgenden Procente :

	VI.	VII.	VIII.
Calcium	20,77	20,63	19,1.

Die Formel $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ verlangt :

	VI.	VII.	VIII.
Calcium		21,05.	
Krystallwasser	28,7	28,92	23,9.

Nach der Formel $2 [\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2] + 9 \text{H}_2\text{O}$ berechnen sich 29,8 pC. Wasser.

Nach diesen Bestimmungen bestehen die Krystalle aus glycolsaurem Kalk, mit dem sie auch in ihren sonstigen chemischen und den physikalischen Eigenschaften übereinstimmen.

Das Filtrat B, aus welchem die eben besprochenen Krystalle erhalten worden waren, trocknete, wie schon bemerkt, bei weiterem Verdampfen zu einer braunen amorphen Masse ein. Diese enthielt mehrere Kalksalze, von denen wenigstens zwei durch essigsaures Blei fällbar waren. Der trockene Rückstand wurde daher wieder in Wasser aufgenommen und zu der Lösung so lange essigsaures Blei gegeben, als Abscheidung eines Niederschlages [C] erfolgte. Dieser konnte kein glycolinsaures Blei enthalten, wohl aber war die Anwesenheit dieses Salzes in dem Filtrat von dem Bleiniederschlag möglich. Um es darin zu entdecken, wurde das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von dem Blei, durch Oxalsäure von dem Kalk und endlich durch Abdampfen von der Essigsäure befreit. In dieser Weise wurde ein saurer Syrup erhalten, der auf dem Wasserbade längere Zeit mit reinem kohlen-sau-rem Kalk digerirt wurde, um die Säuren wieder in Kalksalze zu verwandeln. Das Filtrat von dem überschüssigen kohlen-sau-rem Kalk liefs man langsam verdampfen, bis es zuletzt zu einem durchsichtigen gummiartigen, nur einige Gramme betragenden Rückstand eintrocknete. Zu keiner Zeit während dieser Operation zeigte sich die geringste Neigung zur Krystallisation. Der Rückstand war fast ganz in Alkohol löslich und auch diese Lösung wollte nicht krystallisiren. Da möglicherweise der Mangel an Kystallisationsfähigkeit den Kalksalzen eigenthümlich sein konnte, so wurde der nach Verdampfung der alkoholischen Lösung bleibende Rückstand in Wasser gelöst und mit der gerade hinreichenden Menge von kohlen-sau-rem Natron

ausgefällt. Das Filtrat von dem gefällten CaCO_3 , welches nun die unbekannten Säuren an Natron gebunden enthielt, lieferte während des langsamen Verdampfens auch keine Krystalle, sondern trocknete, gleich den Kalksalzen, zu einer amorphen, fast ganz in Alkohol löslichen Masse ein. Erinnert man sich, daß das glycolinsäure Natron in 90 pC. Alkohol fast unlöslich sein soll, so glaube ich zu dem Schlufs berechtigt zu sein, daß das mit B bezeichnete Filtrat keinen glycolinsäuren Kalk enthielt.

Der Bleiniederschlag [C] wurde nach sorgfältigem Auswaschen in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Weder die so gewonnenen sauren Lösungen, noch die mit denselben gemachten Salze wollten krystallisiren. Ich unterlasse es daher, die Resultate von zwei mit Bleisalzen angestellten Analysen hierher zu setzen. Nur so viel will ich bemerken, daß der organische Theil der Salze sich in seiner Zusammensetzung der Löwig'schen Desoxalsäure zu nähern scheint und in seinen sonstigen chemischen Eigenschaften an die Zuckersäure erinnert. Da, wie schon bemerkt, kein glycolinsäures Blei vorhanden sein konnte, so fühlte ich mich nicht veranlaßt, auf eine nähere Untersuchung dieser Säuren einzugehen.

Der oben erwähnte mit A bezeichnete Niederschlag wurde nach sorgfältigem Auspressen mehrere Male mit warmem Wasser ausgezogen, die filtrirten Auszüge vereinigt und mit essigsäurem Blei gefällt. Der gewonnene Niederschlag stimmte in Eigenschaften und Zusammensetzung mit [C] überein und wurde daher nicht weiter berücksichtigt, das Filtrat von demselben gab aber nach Entfernung des Blei's durch Schwefelwasserstoff und passender Concentration eine reichliche, ganz aus glycolsaurem Kalk bestehende Krystallisation.

IX. 0,202 Grm. Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,106 kohlen-säuren Kalk.

0,283 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,081 Wasser bei 120° C. ab.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Calcium	20,99	21,05
Wasser	28,6	29,8.

Also auch hier wurde kein Körper von der Zusammensetzung des in Wasser löslichen glycolinsäuren Kalks gewonnen. Der Rückstand, welcher nach dem Ausziehen des Niederschlags A mit warmem Wasser verblieb, enthielt viel weinsäuren Kalk; ob neben letzterem noch andere Substanzen vorhanden waren, konnte ich nicht entscheiden, weil mir der Körper durch Zufall während der Untersuchung verloren ging.

In ähnlicher Weise wurden noch zwei andere Versuche mit Oxaläther und Natriumamalgam ausgeführt und in jedem derselben Resultate erhalten, welche mit den oben beschriebenen übereinstimmten. Um jedoch jedem Zweifel zu begegnen, entschloß ich mich noch einen Versuch, und zwar dießmal mit weniger Natriumamalgam, als ich bis dahin benutzt hatte, auszuführen.

Zu einer Lösung von 140 Grm. Oxaläther in dem dreifachen Gewicht absoluten Alkohols wurde Natriumamalgam in kleinen Portionen unter den oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln zugesetzt. Durch einen besonderen Versuch hatte man nahe die Menge Amalgam bestimmt, welche nöthig war, um der Flüssigkeit eine alkalische Reaction zu geben. In dem vorliegenden Versuch wurde nun weniger als die zu diesem Zweck nöthige Menge Amalgam angewandt, so dafs die Flüssigkeit nach dem Vermischen mit etwas Wasser und Erhitzen noch saure Reaction zeigte. Der Verlauf der Reaction war ganz wie früher. Natronsalze schieden sich aus der alkoholischen Flüssigkeit ab, welche derselben bald eine gelatinöse, salbenartige Beschaffenheit gaben. Diese Natronsalze wurden durch Zusatz von Aether und etwas Wasser als schmieriger

Niederschlag vollständig abgesondert. Die über dem Niederschlag befindliche ätherische Lösung enthielt aber in diesem Versuch ziemlich beträchtliche Mengen von Natronsalzen, während früher, wo Natriumamalgam bis zur alkalischen Reaction zugesetzt worden war, alle Natronsalze im Niederschlag vorkamen. Der von der ätherischen Lösung getrennte schmierige Niederschlag wurde mit wenig Wasser behandelt und der Auszug vom Quecksilber und ungelöstem oxalsaurem Natron abfiltrirt. Das so gewonnene Filtrat war neutral, wurde aber im Laufe einiger Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Kochen fast augenblicklich sauer, enthielt also wahrscheinlich oxalsaures Aethyloxydnatron; eine Vermuthung, die später durch andere Erscheinungen bestätigt wurde. Die Untersuchung dieser Flüssigkeit führte man nach einer von dem früheren Verfahren verschiedenen Methode aus. Sie wurde erst mit essigsaurem Kalk und darauf mit essigsaurem Blei gefällt, und jeder der beiden Niederschläge für sich gesammelt. In dem Filtrat von dem Bleiniederschlag mußte nun der glycolsaure und glycolinsaure Kalk neben den essigsauren Salzen des Kalks und Blei's enthalten sein.

Durch passende Concentration desselben wurden nacheinander zwei Krystallisationen abgeschieden. Diese glichen dem glycolsauren Blei und schienen beide aus derselben Substanz zu bestehen. Durch das gewöhnliche Verfahren in Kalksalze verwandelt, wurde in der That nur glycolsaurer Kalk erhalten.

0,320 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 120° C. 0,067 Wasser.

0,253 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,133 CaCO_3 .

Demnach enthalten 100 Theile :

	Gefunden	Berechnet
Calcium	21,02	21,05
Wasser	20,91	22,1.

Der etwas zu klein gefundene Wassergehalt erklärt sich wohl aus dem Umstand, daß das Salz sehr lange über Schwefelsäure gestanden hatte.

Der eben erwähnte Bleiniederschlag bestand offenbar aus Salzen, welche mit den in früheren Versuchen erhaltenen Bleisalzen übereinstimmten und welche nicht im krystallisirten Zustand erhalten werden konnten. Mit der Untersuchung dieses Bleiniederschlags habe ich mich daher nicht weiter beschäftigt, um so mehr nicht, als glycolinsaures Blei in demselben nicht enthalten sein konnte.

Der durch essigsauren Kalk erhaltene Niederschlag wurde mehrere Mal mit kleinen Mengen Wasser gekocht und die Lösungen kochend heiß filtrirt. Im Laufe mehrerer Stunden setzten sich aus den Filtraten kleine Krystalle ab, welche in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem weinsauren Kalk übereinkamen. Die Krystalle waren kleine Prismen, schwer in Wasser und Essigsäure, leicht aber in verdünnter Salpetersäure löslich. Auf dem Platinblech verbrannt verbreiteten sie den Geruch des verbrennenden Zuckers. Die kalte wässerige Lösung gab mit Kalkwasser einen auch nach dem Kochen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Etwas von dem Salz mit ein paar Krystallen von salpetersaurem Silber und Ammoniak in einem Probirglas erhitzt, gab einen schönen Silberspiegel. Eine andere Probe löste sich in kalter Kalilauge klar auf, schied sich aber während des Erhitzens als gelatinöser Niederschlag wieder ab; nach dem Erkalten war die Flüssigkeit wieder klar. Die Lösung der Verbindung in Salzsäure wurde nicht augenblicklich von Ammoniak gefällt; nach längerem Stehen bildete sich aber ein krystallinischer Niederschlag (Unterschied von traubensaurem Kalk).

Die quantitativen Bestimmungen gaben die folgenden Resultate :

auf eine alkoholische Lösung von oxalsaurem Aethyl. 125

0,586 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 140° 0,103 Wasser.

0,138 Grm. gaben 0,066 CaCO₃.

0,352 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,296 Kohlen-
säure und 0,100 Wasser.

Demnach in 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet nach $C_4H_4CaO_6 + H_2O$
Kohlenstoff	22,93	23,30
Wasserstoff	3,15	2,91
Calcium	19,13	19,41

Unter der Annahme, dafs dieser weinsaure Kalk nach der Formel $2(C_4H_4CaO_6) + 7H_2O$ zusammengesetzt ist und bei 140° 5 Mol. Wasser verliert, berechnen sich die folgenden Zahlen :

	Gefunden	Berechnet
Wasser	17,58	17,92.

Der weinsaure Kalk bei 150° C. getrocknet soll nach Frisch noch $\frac{1}{2}$ Molecul Wasser enthalten (Gmelin's Handbuch, Suppl. 946). Dieser Wassergehalt scheint aus einer Kalkbestimmung berechnet zu sein. Da Frisch sein Salz bei 150° trocknete, ich aber das meinige bei 140°, so erklärt sich wohl aus dieser Temperaturdifferenz der Unterschied von einem halben Molecul Krystallwasser. In den Lehrbüchern findet man angegeben, dafs der weinsaure Kalk mit 4 Mol. Wasser krystallisirt, während in dem vorliegenden Salz nur $3\frac{1}{2}$ Mol. gefunden wurden. Hierzu will ich nur bemerken, dafs über diesen Gegenstand nur wenig Erfahrungen vorliegen, und dafs der Wassergehalt überhaupt von den Bedingungen abhängt, unter denen die Krystallisation vor sich geht. So fand Kekulé, dafs der aus der Bibrombernsteinsäure dargestellte traubensaure Kalk aus kochendem Wasser mit 3, dagegen aus salzsaurer Lösung mit Ammoniak gefällt mit 4 Mol. Wasser krystallisirt. Die Krystallform ausgenommen liefsen sich in sonstigen Beziehungen keine Unterschiede in diesen Salzen mit verschiedenem Wassergehalt bemerken.

Uebrigens zeigen die Eigenschaften und Zusammensetzung des Salzes, dessen Analyse eben beschrieben worden ist, dafs es mit dem weinsauren Kalk identisch ist.

Fassen wir die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so ergibt sich, daß die Einwirkung des Natriumamalgams auf den mit Alkohol verdünnten Oxaläther in erster Linie darin besteht, daß glycolsaure und weinsaure Salze entstehen. Diesen Vorgang kann man sich in folgender Weise anschaulich machen. Das Natrium trennt sich von dem Quecksilber und bildet mit Alkohol Natriumalkoholat und Wasserstoff :

Dieser Wasserstoff wird aber nicht entwickelt, sondern wirkt auf den Oxaläther nach folgender Gleichung :

und

Aber diese beiden Wasserstoffatome brauchen sich nicht beide zugleich mit dem glyoxylsauren Aethyloxyd zu verbinden, sie können nach einander in das Molecul des letzteren eintreten. Tritt nur eins ein, so hat man

oder ein ungesättigtes Molecul, welches sich mit einem andern derselben Art im Entstehungszustand zu weinsaurem Aether verbindet :

welches sich dann nach Zusatz von Wasser in Weinsäure und Alkohol zersetzt.

Reactionen dieser Art sind nicht ungewöhnlich. Ich habe mehrfach gezeigt *), daß die Glyoxylsäure die Eigenschaften

*) Diese Annalen **126**, 152; Quarterly Journal of the Chemical Soc. **12**, 234.

eines Aldehyds und einer Säure besitzt. Die Verwandlung der Glyoxylsäure oder ihres Aethers zu Glycolsäure oder deren Verbindungen entspricht der Verwandlung des gewöhnlichen Aldehyds in Alkohol, die des glyoxylsauren Aethers oder vielleicht der Säure selbst in Weinsäure, der Bildung von Butylenglycol aus dem Aldehyd der Essigsäure und Wasserstoff *). Freilich habe ich kein glyoxylsaurer Salz neben glycolsäuren und weinsäuren Verbindungen angetroffen, weil die Versuchsbedingungen so gehalten waren, daß sich das leicht zersetzbare glyoxylsaure Natron entweder in glycolsäures oder weinsäures Natron umgewandelt haben mußte. An seiner vorübergehenden Bildung aus Oxaläther kann aber wohl nicht gezweifelt werden. Ich habe jedoch wieder Reductionsversuche unter verschiedenen Bedingungen mit glyoxylsauren Salzen angefangen und hoffe bald über dieselben berichten zu können.

Es ist hier besonders zu beachten, daß die weinsäure Verbindung sich direct von dem Oxaläther bildet, und nicht etwa durch Zersetzung eines complexen Moleculs (sogenannte Desoxalsäure) entsteht. Denn wie oben gezeigt, auch nach Zusatz einer zur Zersetzung des Oxaläthers unzureichenden Menge von Natriumamalgam, so daß die wässrige Lösung der aus der alkoholischen Mischung abgeschiedenen Natronsalze saure oder neutrale Reaction besitzt, erhält man durch Zusatz von essigsäurem Kalk zu dieser wässrigen Lösung sogleich einen Niederschlag von weinsäurem Kalk.

Die oben gegebene Ableitung des gefundenen weinsäuren Salzes von dem Oxaläther durch die Zwischenbildung von Glyoxyläther findet eine höchst interessante Stütze in den Versuchen von Brunner**), der, nachdem er die Zusammensetzung der Desoxalsäure festgestellt hatte, zeigte, daß diese

*) Diese Annalen **162**, 310.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3, 974.

aus 3 Mol. Glyoxylsäure und 1 Mol. Wasserstoff sich zusammensetzt. Es will daher scheinen, dafs, gleichgültig ob man mit Natriumamalgam auf reinen oder mit 3 Vol. Alkohol verdünnten Oxaläther wirkt, in beiden Fällen Reduction zu Glyoxyläther stattfindet. Drei Molecule dieses Aethers werden nun, wenn man mit reinem Oxaläther arbeitet, durch Zufuhr von 1 Mol. Wasserstoff in Desoxaläther übergeführt. Operirt man aber mit verdünntem Oxaläther, dann entsteht aus 2 Mol. Glyoxyläther und 1 Mol. Wasserstoff Weinsäureäther und aus 1 Mol. Glyoxyläther und 1 Mol. Wasserstoff Glycoläther.

Die Beziehungen der Desoxalsäure zur Citronensäure und anderen C_6 enthaltenden Körpern will ich hier nicht besprechen.

Erinnert man sich, dafs glycolsäure und weinsäure Salze in Pflanzen zusammen gefunden worden sind *), dann gewinnen die obigen Versuche und Betrachtungen eine erhöhte Bedeutung. Gelänge es noch, die Desoxalsäure in den Trauben nachzuweisen, dann könnte man sich über die Bildung dieser Säure in den Pflanzen eine mehr als wahrscheinliche Vorstellung machen.

Die anderen in dieser Abhandlung erwähnten, nicht krySTALLISIRENDEN, durch essigsaures Blei fällbaren Salze will ich nicht in den Kreis dieser Betrachtungen ziehen. Die erwähnten Salze entstehen offenbar durch Vereinigung mehrerer Oxalsäurereste, nähern sich sowohl in Zusammensetzung als Eigenschaften der Zuckersäure. Aber man kann fragen, wo bleibt dann die Glycolinsäure? Offen gestanden, ich weifs es nicht. Ich kann nur sagen, dafs ich Monate lang mich abgemüht habe, nach Friedländer's Angaben glycolinsaures Natron darzustellen und dafs alle angewandte Mühe vergebens gewesen ist.

*) v. Gorup-Besanez, diese Annalen **161**, 229; Erlenmeyer, Heidelberg. Jahrb. 1866, 257.

Noch eine Bemerkung Friedländer's muß ich hier erläutern. Er hatte die Güte, mir im Jahre 1866 etwas glycolinsaures Natron zu schicken. Das Gewicht desselben mochte ein bis zwei Centigramme betragen. Da das Salz keine charakteristischen Reactionen zeigt, so konnte ich mit der geringen Menge nichts anfangen. Im Jahre 1872 stellte ich mir etwas glycolsaures Natron dar und verglich dasselbe mit den Friedländer'schen Krystallen. Ich konnte keinen Unterschied in den Formen bemerken. Wenn also Herr Friedländer in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1871, 710 sagte, es scheine als hätte ich keine Aehnlichkeit zwischen seinem Salz und dem glycolsauren Natron bemerkt, so beruht diese Aussage auf einem Irrthum.

Ueber die Bildung der Metanitrobenzoësäure beim Nitriren der Benzoësäure;

von *Peter Griefs.*

(Eingelaufen den 26. December 1872.)

Schon vor ungefähr fünf Jahren habe ich die Beobachtung gemacht, daß die Amidobenzoësäure, welche sich durch Reduction der rohen, nach der Gerland'schen Methode dargestellten Nitrobenzoësäure bildet, oft kleine Mengen von Anthranilsäure beigemenzt enthält *). Obwohl es nun sofort nahe lag, zu vermuthen, daß die so auftretende Anthranilsäure sich von einer noch unbekannten, beim Nitriren der

*) Ich habe diese Beobachtung nie veröffentlicht; ich erinnere mich aber, seiner Zeit Herrn Dr. H. Hübner brieflich davon Mittheilung gemacht zu haben.