Zur Kenntniss der Glyoxylsäure.

IV. Abtheilung.

Kondensation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 23. I. 95.)

Zu einem eben so unerwarteten, wie interessanten Resultat hat das genauere Studium der Kondensationsprodukte der Glyoxylsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen geführt, welche bei Befolgung der Methode A. v. B a e y e r's, also durch Vermittelung konzentrierter Schwefelsäure entstehen. Ich habe Glyoxylsäure auf Benzol nach diesem Verfahren schon im Jahre 1881 einwirken lassen, und zwar im Anschlusse an meine Untersuchungen über die Kondensationen der Bibrombrenztraubensäure und Brenztraubensäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Nitrilen und in einer Fußnote, Bericht d. d. chem. Gesellschaft 1881, 1240 erwähnt, Diphenylelessigsäure erhalten zu haben. Diese Säure geht thatsächlich aus der Reaktion hervor, aber in so geringer Menge, daß ihre Isolierung und Reinigung erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Der Schmelzpunkt der von mir gewonnenen Säure liegt bei 145°. Sie verhält sich gegen Lösungsmittel, also kaltes und heißes Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Essigsäure, konzentrierte Schwefelsäure, wie die nach anderen Methoden gewonnene Säure. Bei stärkerem Erhitzen ist sie so gut wie unzersetzt flüchtig. Ihr Baryumsalz löst sich in Alkohol.

Die Hauptmasse des Kondensationsproduktes löst sich aber so gut wie gar nicht in kochendem Wasser und besteht, wie ich im folgenden zeigen werde, aus Abkömmlingen der Benzilsäure, d. h. Diphenylglycolsäure.

In der Hoffnung, leichter wie die Diphenylelessigsäure die homologe Ditolylessigsäure gewinnen zu können, ließ ich 1884 Toluol auf in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Glyoxylsäure einwirken. Ich konstatierte allerdings die Kondensationsfähigkeit der beiden Körper, fand aber unter den Reaktionsprodukten nur eine sehr kleine Menge wasserlöslicher Substanz. Gerade so leicht wie das Toluol tritt auch das Aethylbenzol mit der Glyoxylsäure in Reaktion.

Die Kondensationsprodukte entstehen, wenn die mit überschüssigem Kohlenwasserstoff überdeckte konzentrierte Schwefelsäure ($d. = 1,84$) mit Schnee gekühlt, die Glyoxylsäure allmählich eingetragen und dann audauernd unter fortwährendem Kühlen geschüttelt wird. Sie scheiden sich auf einmal an den Gefäßswänden und an der Oberfläche der Schwefelsäure in Gestalt dicker, weißer Massen ab.

Wird die Glyoxylsäure mit dem gleichen Volumen Eisessig oder Essigsäureanhydrid vermischt, dann Kohlenwasserstoff aufgeschichtet, konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und geschüttelt, so entstehen Kondensationsprodukte in ganz geringfügiger Menge. Hieraus geht hervor, daß eine bestimmte Wassermenge erforderlich ist, damit die Reaktion zu stande kommt. Nach deren Beendigung, etwa nach Ablauf von 4 Stunden, wurde der Kolbeninhalt in lebhaft bewegtes, mit Eis versetztes Wasser eingetragen.

Es schieden sich dicke, klumpige Massen ab, welche von der wässrigen Flüssigkeit durch Filtration getrennt wurden. Die Filtrate wurden einmal mit Aether durchgeschüttelt, der Auszug verdunstet. Der Rückstand wurde in etwas Ammoniak gelöst. Die auf dem Filter gesammelten Hauptprodukte wurden ebenfalls in Ammoniak gelöst. Die Lösungen wurden vereinigt und zur Entfernung trübenden Kohlenwasserstoffs mit Aether geschüttelt. Nachdem sie klar geworden waren, wurden sie von dem ätherischen Auszug abgezogen, zur Verjagung gelösten Aethers auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, dann mit Salzsäure übersättigt. Dasselbe geschah mit den ammoniakalisch-wässrigen Ausschüttelungen der Aetherextrakte. Die ausgefällten organischen Säuren wurden in Aether gelöst und zu dieser Lösung etwas niedrig siedender Petroläther gesetzt, um Wasser und schmierige Bestandteile niederzuschlagen. Die abgegossene, klare, ätherische Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten einen dicken, zähen Rückstand. Nur beim Benzolderivat zeigt derselbe nach langem Stehen einen Anflug von Krystallisation. Durch Auskochen mit Wasser wurde dem letzteren Diphenylessigsäure entzogen, welche dann in zweckentsprechender Weise, durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden mußte. Der Rückstand des Toluolproduktes giebt an kochendes Wasser zwar auch etwas, aber nur wenig Substanz ab. Aus derselben vermochte ich keine Ditolylessigsäure abzuschcheiden.

Die Rückstände wurden nunmehr mit einer zur Auflösung ungenügenden Menge Ammoniak übergossen und ohne weiteres mit Aether geschüttelt. Derselbe nahm Substanz auf, welche beim Verdunsten des Lösungsmittels auskrystallisierte. Dieselbe läßt sich farblos und rein gewinnen, wenn der ätherischen Lösung Petroläther bis zur bleibenden Trübung zugesetzt, gekleppert und die klare Flüssigkeit von der erst flockigen, dann schmierigen Abscheidung abgegossen wird. Durch mehrfaches Wiederholen dieses Verfahrens gewinnt man den Benzolabkömmling in durchsichtigen Kryställchen, den Toluolabkömmling in flachen Tafeln, welche eine stumpfpyramidale Begrenzung zeigen. Die Verbindungen sind, wie vorgreifend erwähnt sein mag, Diphenylglycolid resp. Ditolylglycolid.

Die von den eben erwähnten Körpern befreite ammoniakalische Lösung wurde angesäuert und es wurden die organischen Säuren, nachdem sie trocken geworden waren, mit Chloroform extrahiert, die Auszüge verdunstet und die Rückstände längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, da ihnen Chloroform hartnäckig anhaftet. Nach dem Abtreiben desselben wurden dieselben mit Wasser übergossen, auf dem Wasserbade erwärmt und successive gesättigtes Barytwasser zugegeben. Durch diese Behandlungsweise wurde das Benzolprodukt bis auf einen ziemlich kleinen Rest in Lösung gebracht, während das Toluolprodukt einen ziemlich beträchtlichen Rückstand hinterließ, welcher auch nicht nach dem Erkalten der überstehenden Flüssigkeit verschwand und zur Isolierung der Ditolylsäure, von der später die Rede sein wird, verwendet wurde. Die Barytsalzlösung hat nämlich die Eigenschaft beim Erwärmen trübe zu werden und Salz abzuscheiden, welches nach dem Abkühlen von der überstehenden Flüssigkeit teilweise aufgelöst wird. Darum fällt auch beim Aufkochen der mit Kohlensäure gesättigten, sehr verdünnten Salzlösungen mit dem kohlensauen Baryt auch etwas Salz von organischer Säure aus.

Der Barytgehalt der bei 120° getrockneten, wasserhaltigen Abscheidungen, welche beim Verdampfen der Lösungen nach und nach ausgesoggt wurden, überschritt stets die Menge des Baryts, welchen dibenzylsaureres resp. ditolylsaureres Baryum verlangt und nahm zu mit dem Grade der Verdunstung der Lösung, ohne daß diese darum ihre neutrale Reaktion verändert hätte. Offenbar enthalten die Ab-

scheidungen basische Salze, welche von Kohlensäure nicht zersetzt wurden. So wurden beispielsweise in den getrockneten Abscheidungen des Benzolkörpers gefunden: 29,05 Proz. Ba und 29,13 Proz. Ba, in denen des Toluolkörpers dagegen 23,46 Proz. Ba, 25,43 Proz. Ba, 25,94 Proz. Ba, 26,97 Proz. Ba, 27,21 Proz. Ba. Dibenzilsaures Baryum verlangt, 23,91 Proz. Ba, ditolylsaures Baryum 21,78 Proz. Ba. Die Barytsalze wurden mit kaltem Wasser übergossen, die Lösungen von den Rückständen abfiltriert und mit einer solchen Menge Salzsäure gefällt, daß mehr wie die Hälfte der organischen Säuren in Lösung blieb. Die abgeschiedenen Säuren wurden mit zur Auflösung ungenügenden Mengen Ammoniaks übergossen und die Mischung mit Aether geschüttelt. So gelingt, es noch mehr des Diphenylglycolides resp. Ditolylglycolides zu gewinnen.

Diese Substanzen stellen aber keineswegs die Hauptmasse der Kondensationsprodukte dar. Letztere müssen zum Teil aus den Salzlösungen, zum Teil aus den in kaltem Wasser nicht löslichen Salzen abgeschieden werden. Die Säuren lösen sich leicht in Alkohol, Chloroform und in Aether, krystallisieren aber nicht aus diesem aus, sondern hinterbleiben als zerreibliche Massen, welche in kochendem Wasser ganz unlöslich sind.

Die Analyse der aus dem schwer löslichen Barytsalz des Toluolderivats abgeschiedenen Säure ergab Werte, welche auf Ditolylsäure, ein Homologon der Dibenzilsäure stimmen. Durch anhaltendes Kochen der Lösung der Dibenzilsäure resp. Ditolylsäure in überschüssiger Natronlauge entstehen Säuren, welche sich in heißem Wasser lösen. Aus dem Benzolderivat entsteht eine Säure, welche sich wie die Benzilsäure in Vitriolöl mit ähnlicher, wenn auch nicht übereinstimmender Färbung löst, die Farbe der Vitriollösung der aus der Ditolylsäure, welche Säure hervorgeht, ist tief rot.

Es wirft sich nun die Frage auf, in welcher Weise die erwähnten Produkte aus der Glyoxylsäure entstehen, welche doch normaler Weise substituierte Essigsäuren oder Mandelsäure und deren Homologe liefern sollte. Da bei ihrer Erzeugung keine schweflige Säure auftritt, so kann nur geschlossen werden, die konzentrierte Schwefelsäure spalte ein Molekül Wasser und führe dessen Bestandteile der Glyoxylsäure zu. Diese sollte darum in Glycol-

säure und Oxalsäure übergehen. Aus letzterer müßten dann die Kondensationsprodukte entstehen. Nun ist ja bekannt, daß der Oxaläther sehr leicht in Glycolsäurederivate übergeführt werden kann, von der Oxalsäure selbst kennt man bislang keinen derartigen Uebergang. Die Bildung der Kondensationsprodukte ist in mehrfacher Hinsicht bedeutungsvoll. Es wirft sich beispielsweise die Frage auf, welches Sauerstoffatom, das der Aldehydgruppe oder des Wassers, den Kohlenwasserstoffen Wasserstoff entzieht und sie in Radikale verwandelt. Wäre es der Aldehydsauerstoff der Glyoxylsäure, so sollten doch lediglich Essigsäurederivate entstehen. Uebt aber der aus dem Wasser abgespaltene Sauerstoff die Wirkung aus, so muß das in der Glyoxylsäure isoliert stehende Wasserstoffatom den benachbarten Aldehydsauerstoff reduzieren und vorübergehend ein ungesättigter tertiärer Alkohol entstehen.

Folgende schematische Darstellung veranschaulicht diese Vorstellung.

Nach dieser Auffassung sollten substituierte Glycolsäuren entstehen. Es werden aber nicht diese selbst, sondern ihre Anhydride erzeugt. Andererseits sollte, da wie erwähnt keine Oxydation durch die Schwefelsäure und auch nicht durch den Luftsauerstoff bewirkt wird, die Hälfte der Glyoxylsäure in Glycolsäure übergehen. Da das Resultat des Versuches nicht vorauszusehen war, habe ich leider versäumt, das Auftreten dieser Säure nachzuweisen. Zu Gunsten meiner Ansicht spricht aber die Menge der aus dem Versuch hervorgehenden chloroformlöslichen Kondensationsprodukte, denn dieselbe entspricht bei weitem nicht der angewendeten Glyoxylsäure.

I. Diphenylglycolid.

Das Diphenylglycolid ist unlöslich in kaltem und heißem Wasser. Es löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und in Aether. Aus letzterem krystallisiert es in kleinen, farblosen Gebilden. In kalter konzentrierter Schwefelsäure von 1.84 spez. Gew. löst es sich nicht.

Beim Erwärmen löst es sich leicht darin auf und erzeugt eine gelb gefärbte Flüssigkeit. Ist die Schwefelsäure etwas wasserhaltig, so schmilzt es beim Erwärmen auf derselben zu einem farblosen Oel. Die Lösung in kalter, rauchender Schwefelsäure ist gelb gefärbt. Es ist leicht löslich in wässrigem Ammoniak, bildet aber erst nach und nach Salz. Von kaltem Barytwasser wird es erst nach längerer Digestion gelöst. Es schmilzt bei 140° . Bei starkem Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz unter geringer Zersetzung, denn das Destillat bildet mit Ammoniak eine weißliche, trübe Lösung.

0,187 g Substanz lieferten 0,5477 g Kohlensäure und 0,039 g Wasser.

Berechnet:		Gefunden:	
$C_{14}H_{10}O_2$			
C	80,00 Proz.	C	79,88 Proz.
H	4,76 "	H	5,29 "

II. Ditolylglycolid.

Das Ditolylglycolid löst sich nicht in kaltem und heißem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und Aether. Aus letzterem scheidet es sich in großen, breiten, dünnen Tafeln aus, welchen eine ungleichseitige, stumpfe Pyramide aufgesetzt ist. Wie sein niederes Homologe hält es Chloroform fest. Es zeigt gegen Schwefelsäure verschiedener Konzentration das Verhalten des Diphenylglycolides. Es löst sich leicht in wässrigem Ammoniak, läßt sich aber aus der frisch bereiteten Lösung teilweise noch mit Aether ausschütteln. In kaltem Barytwasser ist es erst nach längerer Digestion löslich. Es schmilzt bei $131-132^{\circ}$. In hoher Temperatur verflüchtigt es sich nahezu unzersetzt.

0,1543 g Substanz lieferten 0,4559 g Kohlensäure und 0,087 g Wasser.

Berechnet:		Gefunden:	
$C_{16}H_{14}O_2$			
C	80,67 Proz.	C	80,58 Proz.
H	5,88 "	H	6,26 "

III. Ditolylsäure oder Anhydroditolyglycolsäure.

Die Substanz wurde aus dem Barytsalz durch Schütteln mit wässriger Salzsäure und Aether abgeschieden. Aus der Lösung ihres Ammoniaksalzes wird sie durch Mineralsäuren in weißen Flocken niedergeschlagen, welche in kaltem und heißem Wasser ganz unlöslich sind. Die Ditolylsäure löst sich leicht in Aether, Alkohol und in Chloroform, welches sie hartnäckig zurückhält. Um dieses abzutreiben muß der Verdunstungsrückstand längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt werden. Das in entsprechender Weise isolierte

Benzolderivat zeigt dasselbe Verhalten. Die Ditolylsäure vermochte ich nicht in krystallisierter Form zu erhalten. Ihre ätherische Lösung hinterläßt einen weissen, leicht zerreiblichen Rückstand, welcher beim Erhitzen auf 100° zu einer blasigen Masse wird. In hoher Temperatur schmilzt die Säure zu einem dunkelrotbraunen Oel, welches Dämpfe ausgiebt, dann verkohlt und schliesslich ohne Rückstand zu hinterlassen verbrennt. Die Säure ist in kalter konzentrierter Schwefelsäure nicht löslich. Beim Erwärmen mit nicht ganz konzentrierter Schwefelsäure schmilzt sie zu einer blasigen Masse, welche sich nach dem Abkühlen zu einem sandartigen Pulver zerreiben läßt. Dagegen wird sie von warmer konzentrierter Schwefelsäure gelöst und es entsteht eine satt braungelb gefärbte Flüssigkeit. Kalte rauchende Schwefelsäure bildet mit ihr eine rote Lösung. Die Ditolylsäure ist eine starke Säure, daher leicht löslich unter Salzbildung in Ammoniak. Sie löst sich leicht in kaltem Barytwasser. Beim Aufkochen scheidet die Lösung Salz aus, welches beim Abkühlen der Flüssigkeit teilweise gelöst wird. Bei langdauerndem Kochen ihrer Lösung in überschüssiger Natronlauge verwandelt sie sich in Säure, welche in heissem Wasser löslich ist und mit Vitriol eine tiefrotgefärbte Lösung giebt.

0,1827 g Substanz lieferten 0,5192 g Kohlensäure und 0,102 g Wasser.

Berechnet:

$$\begin{array}{l} \text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_5 \\ \text{C} = 77,73 \text{ Proz.} \\ \text{H} = 6,07 \text{ „} \end{array}$$

Gefunden:

$$\begin{array}{l} \text{C} = 77,50 \text{ Proz.} \\ \text{H} = 6,26 \text{ „} \end{array}$$

Im Anschlusse möchte ich noch über ein Doppelsalz der Glyoxylsäure berichten. Versetzt man die farblose neutrale konzentrierte Lösung von glyoxylsaurem Natrium oder Kalium (beim Ueberschreiten der Neutralität färbt sich die Lösung gelb) mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum, so findet nur geringe Umsetzung in der Weise statt, dafs glyoxylsaures Calcium resp. glyoxylsaures Baryum abgeschieden werden. Es entstehen vielmehr in Wasser leicht lösliche Doppel- resp. Torpolsalze. So bildet sich aus glyoxylsaurem Natrium und Chlorcalcium ein farbloses, schön krystallisierendes, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliches Salz von der Zusammensetzung ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_4 + \text{C}_2\text{H}_3\text{CaO}_4$). Das Salz wird bei 115° schwach gelb, verliert aber bei dieser Temperatur kein Wasser.

0,1036 g trockenes Salz lieferten 0,0370 g Schmelzrückstand oder 35,72 Proz. und darin 0,0132 g Kalk oder 9,1 Proz. Calcium.

0,2066 g trockenes Salz lieferten 0,0735 Schmelzrückstand oder 35,58 Proz. und darin 0,0260 g Kalk oder 9,02 Calcium.

Für ein Salz der angegebenen Zusammensetzung berechnet sich 36 Proz. Glührückstand und 8,88 Proz. Calcium.

Aus der Mutterlauge von diesem Salz krystallisiert ein Doppelsalz aus, dessen Bestandteile glyoxylsaures Natrium und Chlornatrium sind.

Die mit Chlorcalcium versetzte Lösung von glyoxylsaurem Kalium liefert ein einheitlich aussehendes, in kaltem Wasser leicht lösliches Salz, dessen Bestandteile glyoxylsaures Calcium, glyoxylsaures Kalium und Chlorkalium sind. Die Analyse des wasserhaltigen und darum bei 100° getrockneten Salzes wies aber auf ein Gemenge hin, denn es wurden bei 54,19 Proz. Glührückstand 8,3 Proz. ClO^{r} und 7,2 Proz. Calcium gefunden.

Darmstadt, 22. Januar 1895.

Chem. Tech. Laboratorium (Privat).

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.

III. Ueber eine neue Verfälschung der Senegawurzel.

Von C. Hartwich.

(Eingegangen am 10. 2. 95.)

Zu Anfang des Jahres 1894 machte Herr Apotheker Ad. Andrée in Hannover¹⁾ aufmerksam auf eine interessante Verfälschung einer aus New-York in den Handel gebrachten Senegawurzel, die in einer fremden Wurzel bestand. Die Menge der fremden Wurzel war eine sehr erhebliche, wie mir Herr Andrée freundlichst mitteilt, betrug sie fast 25 Proz. der Droge. Derselbe glaubte in der Verfälschung die Wurzel von *Richardsonia scabra* St. Hil., die als *Radix Ipecacuanhae farinosa* bekannt ist, zu erkennen.

Da Berührungen zwischen der nordamerikanischen Senega und der südamerikanischen Ipecacuanha auch sonst vorgekommen sind, so soll man unter Senega die Wurzeln des südamerikanischen *Joni-dium Ipecacuanha*, die ebenfalls als Substitution der Ipecacuanha vorkommen, gefunden haben, so interessierte mich die Sache besonders weil die Verhältnisse hier ähnlich zu liegen schienen.

¹⁾ Apotheker-Zeitung 1894, No. 12, pag. 23.