

Ich habe die Glycolsäure direct durch Oxydation des Glycols erhalten, die Milchsäure durch langsame Oxydation des Propylglycols, die Butylactinsäure durch energische Oxydation des Amylglycols. So findet sich experimental bestätigt, was ich vor etwa einem Jahre aussprach : dafs die Glycole die den Säuren der Milchsäure-Reihe entsprechenden Alkohole sind.

---

## Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal; von *Heinrich Debus*.

(Gelesen vor der Royal Society zu London.)

---

Wenn Alkohol langsam durch Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt wird, entstehen neben anderen Substanzen Glyoxal  $C_2H_2O_2$  und Glyoxylsäure  $C_2H_4O_4^*$ ). Ich habe die Untersuchung dieser Körper fortgesetzt und theile hier vorläufig einige der erhaltenen Resultate mit.

Eine syrupdicke Lösung von Glyoxal wird zu 60 bis 70° erwärmt, und dann mit ihrem dreifachen Volum warmer concentrirter Ammoniakflüssigkeit gemischt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun und es entsteht ein schwaches Aufbrausen. Nach einigen Minuten beginnt die Ausscheidung von kleinen nadelförmigen Krystallen. Die Mischung wird einer Temperatur von 60 bis 70° ausgesetzt, bis die Menge dieser Krystalle nicht mehr zuzunehmen scheint. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit werden dieselben auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Diese

---

\*) C = 12, H = 1, O = 16. Diese Annalen C, 1 u. CII, 20.

Krystalle stellen eine Base dar, die ich in dem Folgenden mit *Glycosin* bezeichnen werde. Die in der braunen Mutterlauge enthaltenen Substanzen sollen weiter unten besprochen werden. Um das sehr gefärbte Glycosin zu reinigen wird dasselbe in sehr verdünnter Salzsäure aufgelöst, und die Flüssigkeit mit reiner Thierkohle geschüttelt und filtrirt. Zu dem Filtrat setzt man langsam verdünntes Ammoniak so lange, als ein Niederschlag entsteht. Das Glycosin schlägt sich fast vollständig als ein aus kleinen farblosen Krystallen bestehendes Pulver nieder. Sollte der Niederschlag nicht ganz farblos ausfallen, dann muß derselbe noch einmal in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Kohle filtrirt und durch Ammoniak wieder gefällt werden. Nach zwei oder drei Behandlungen dieser Art erhielt ich das Glycosin vollkommen farblos und rein. Die Mutterlaugen, aus denen es durch Ammoniak gefällt wurde, enthalten nur Chlorammonium.

Das so dargestellte Glycosin bildet ein leichtes weißes Pulver, das aus abgestumpften, gestreiften Prismen besteht. Es wird bei dem Pulvern so electrisch, daß der größte Theil aus dem Mörser geschleudert wird. Auf dem Platinblech verdampft dasselbe ohne zu schmelzen und ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Sandbade langsam erwärmt sublimirt das Glycosin in prächtigen, mehrere Linien langen Nadeln, die, wenn man auch nur ein paar Centigramme Substanz angewandt hat, das ganze obere Uhrglas füllen. Das Sublimat ist in Form und sonstigen Eigenschaften mit der durch Ammoniak gefällten Substanz identisch. Das Glycosin ist geruch- und geschmacklos, und fühlt sich weich wie Talk an. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, und die geringe Menge, die von kochendem Wasser aufgenommen wird, scheidet sich während des Erkaltens desselben fast vollständig in langen Nadeln wieder ab. Salzsäure und Essigsäure nehmen die Base mit

der größten Leichtigkeit auf. Die salzsaure Lösung giebt, wenn sie auf dem Wasserbade concentrirt und dann hingestellt wird, schöne, oft einen Zoll lange Krystalle von salzsaurem Glycosin, die im Ansehen dem Schwefelcyankalium gleichen. Das salzsaure Salz zeigt folgendes Verhalten zu den gewöhnlichen Reagentien :

1) Salpetersaures Silberoxyd giebt einen starken, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag.

2) Kali, Ammoniak und Kalkwasser fällen das Glycosin als weißes krystallinisches Pulver.

3) Oxalsaures Ammoniak giebt bald einen krystallinischen Niederschlag von oxalsaurem Glycosin, dessen Bildung durch Umrühren beschleunigt wird.

4) Jodkalium und Eisenchlorid geben keine Fällung.

5) Kupferchlorid erzeugt einen grünen, aus concentrisch vereinigten Krystallen bestehenden Niederschlag.

6) Quecksilberchlorid fällt sogleich ein schweres Krystallpulver, das sich leicht in verdünnter Salzsäure löst.

Die folgenden Versuche wurden zur Ermittlung der Zusammensetzung und des Aequivalents des Glycosins angestellt.

0,211 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, nach Will und Varrentrapp's Methode behandelt, gaben 1,407 Grm. Platinsalmiak. Dieser Platinsalmiak gab nach dem Glühen die der Formel  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PtCl}_2$  entsprechende Menge Platin.

Durch einen Scheinversuch wurde die Reinheit der zu dieser und den anderen in dieser Abhandlung erwähnten Bestimmungen gebrauchten Reagentien dargethan.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ging verloren. Mangel an Material verhinderte die Wiederholung derselben. Wir haben also in 100 Theilen Glycosin

Stickstoff      41,90.

Unter der Voraussetzung dafs die Base nach der Gleichung



entsteht, kann ich nur die Formel  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$  berechnen. Dieselbe verlangt

Stickstoff      41,79.

*Doppelsalz von salzsaurem Glycosin mit Platinchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4 + 2(\text{HCl}, \text{PtCl}_2)$ .* Zu einer ziemlich concentrirten Lösung von salzsaurem Glycosin wurde nach und nach Platinchlorid in kleinen Mengen zugefügt. Die ersten Portionen des sogleich entstehenden Niederschlags hatten eine hell gelbbraune, die später niederfallenden Theile eine schön goldgelbe Farbe. Der Grund hiervon ist, dafs das Glycosin sich mit Platinchlorid in mehreren Verhältnissen verbinden kann. Um daher eine reine Verbindung zu erhalten, wurde, sobald der entstehende Niederschlag eine rein gelbe Farbe zeigte, filtrirt, und zu dem Filtrat Platinchlorid im *Ueberschufs* zugesetzt. Es wurde ein schön gelbes Krystallpulver erhalten, das sich auch unter dem Mikroskop homogen zeigte.

Mit diesem Salz, bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet, wurden die folgenden Bestimmungen gemacht.

0,458 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,166 Grm. Platin.

0,356 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd bei vorgelegten Kupferspähen verbrannt, gaben 0,179 Grm. Kohlensäure und 0,051 Grm. Wasser.

0,625 Grm. mit reinem Kalk geglüht gaben 0,968 Grm. Chlorsilber.

0,997 Grm. mit Natron-Kalk geglüht gaben 1,648 Grm. Platinsalmiak.

In Procenten :

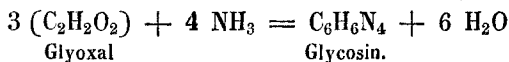
Kohlenstoff	13,71
Wasserstoff	1,59
Stickstoff	10,38
Chlor	38,29
Platin	36,24
	<hr/>
	100,21.

Die Formel  $C_6H_6N_4, 2(HCl, PtCl_2)$  verlangt für 100 Theile :

Kohlenstoff	6	72	13,16
Wasserstoff	8	8	1,46
Stickstoff	4	56	10,23
Chlor	6	213	38,93
Platin	2	197,2	36,10
		<hr/>	
		546,2	99,88.

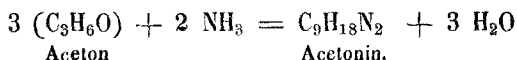
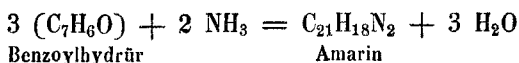
Das Platinsalz ist in Wasser schwerlöslich, und scheint durch viel Wasser Platinchlorid zu verlieren, und in eine andere Verbindung, wahrscheinlich  $C_6H_6N_4, HCl, PtCl_2$  verwandelt zu werden. Denn als dasselbe einst zu lange auf dem Filter gewaschen wurde, vermehrte sich sein Volum sehr, die Farbe wurde heller und der Platingehalt fand sich um mehrere Procente verringert. Kochendes Wasser löst zwar das Salz  $C_6H_6N_4, 2(HCl, PtCl_2)$  leicht, scheint es aber auch zu zersetzen.

Die Bildung des Glycosins aus Ammoniak und Glyoxal wird durch die folgende Gleichung anschaulich gemacht :

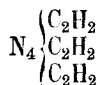


Das Glyoxal besitzt, wie ich früher gezeigt habe, einige der charakteristischen Eigenschaften der Aldehyde, und auch durch sein Verhalten zu Ammoniak gleicht es dieser Körperklasse.

Die Bildung des Amarins aus Bittermandelöl, des Acetons aus Aceton und Ammoniak finden in ähnlicher Weise statt. Denn :



In allen anderen bekannten Fällen, wenn sich aus einem Aldehyde oder aus dem Chlorür eines Alkoholradicals und Ammoniak ein basischer Körper erzeugt, nehmen nur ein oder zwei Atome Ammoniak an der Zersetzung Theil. Wenn sich aber Glyoxal und Ammoniak zersetzen, tragen vier Atome des letzteren ihren Stickstoff einem Aequivalent Glycosin zu. Die directe Ableitung einer im Aequivalent vier Atome Stickstoff enthaltenden Basis von dem Ammoniak scheint mir sehr interessant. Die rationelle Zusammensetzung des Glycosins scheint am wahrscheinlichsten durch die Formel



ausgedrückt zu werden.  $\text{C}_2\text{H}_2$  ist äquivalent vier Atomen Wasserstoff.

Es ist bemerkenswerth, dafs sich sehr häufig drei Aequivalente eines Aldehyds vereinigen und als ein Ganzes an chemischen Verwandlungen Theil nehmen. Ich will nur an Acetonin, Mesytilol, Hydrobenzamid, Thialdin und Hydro-salicylamid erinnern.

*Glyoxalin*,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ . — Wenden wir uns nun zur Untersuchung der braunen Mutterlauge, aus der das Glycosin ursprünglich erhalten wurde. Um den grofsen Ueberschufs an freiem Ammoniak zu entfernen, wurde dieselbe bei gelinder Wärme zur Syrupconsistenz abgedampft. Der Rückstand war dunkelbraun und lieferte, sich selbst überlassen, keine Krystalle. Wurde er aber mit seinem zweifachen Volumen einer lauwarm gesättigten Lösung von Oxalsäure gemischt, so setzte sich bald eine grofse Menge schöner Krystalle ab.

Durch Auflösen in Wasser, Behandeln mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren wurden sie leicht rein erhalten. Die gereinigte Substanz stellt das oxalsaure Salz einer Basis dar, die ich mit Glyoxalin bezeichnen werde.

Das saure oxalsaure Glyoxalin bildet farblose Prismen, die in heißem Wasser viel löslicher als in kaltem sind, so dafs eine in der Wärme gesättigte Lösung schon während des Erhaltens krystallisirt. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es leicht und verflüchtigt sich in weissen Dämpfen.

Die Analyse gab die folgenden Resultate :

0,321 Grm. über Schwefelsäure getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,454 Grm. Kohlensäure und 0,117 Grm. Wasser.

0,466 Grm., nach Will und Varrentrapp's Methode behandelt, gaben 1,322 Grm. Platinsalmiak. Dieser Platinsalmiak gab nach dem Glühen 0,58 Grm. Platin.

Das Salz konnte bis zu 125°, ohne eine Veränderung zu erleiden, erhitzt werden.

Mithin berechnet sich für 100 Theile :

Kohlenstoff	38,57
Wasserstoff	4,05
Stickstoff	17,82
Sauerstoff	39,56
	<hr/>
	100,00.

Nach der Formel  $C_5H_6N_2O_4$  berechnen sich :

Kohlenstoff	5	60	37,97
Wasserstoff	6	6	3,79
Stickstoff	2	28	17,72
Sauerstoff	4	64	40,52
		<hr/>	
		158	100,00.

Um die darin enthaltene Oxalsäure zu bestimmen, wurden 0,282 Grm. in Wasser gelöst und mit Chlorcalcium unter Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniak gefällt. Der Nieder-

schlag wog nach der Umwandlung in kohlensauren Kalk 0,180 Grm. Da nun 100 Theile  $\text{Ca}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  90 Theilen Oxalsäure  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  entsprechen, so müssen 0,180 Grm. kohlensaurer Kalk 0,162 Grm. Oxalsäure correspondiren. 158 Theile saures oxalsaures Glyoxalin enthalten daher 90,7 oder 1 Atom Oxalsäure. Mithin bleibt für die Zusammensetzung des Glyoxalins  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ .

Um die Basis darzustellen, wird zu der Lösung des oxalsauren Salzes Kreide zugesetzt und die Mischung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Entwicklung der Kohlensäure aufgehört und alle Oxalsäure an Kalk gebunden ist, wird filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbad zur Krystallisation abgedampft.

Das Glyoxalin krystallisirt schwer und nur aus syrupdicker Lösung in concentrisch vereinigten Krystallen. Es schmilzt leicht, riecht schwach nach Fischen und verflüchtigt sich in höherer Temperatur in dicken weissen Dämpfen.

An feuchter Luft zerfließt diese Verbindung; sie löst sich leicht in Wasser, bräunt das Curcumapapier und bläut geröthetes Lackmus. Die Lösung des Glyoxalins neutralisirt die starken Säuren, fällt Eisenchlorid, Kupferchlorid und salpetersaures Silberoxyd, aber nicht Kalksalze; das Kupferoxyd löst sich im Ueberschuß der Base mit schön blauer Farbe.

*Salzsaures Glyoxalin-Platinchlorid*,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}_2$ . — Wird zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Glyoxalin Platinchlorid zugefügt, so entsteht sogleich ein schön gelber krystallinischer Niederschlag. Durch Zusatz von etwas Wasser und Erwärmen löst er sich leicht auf. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich in prächtigen orangeröthen Prismen das Platinsalz ab. Durch Abdampfen der Mutterlauge läßt sich eine weitere Quantität desselben gewinnen.



0,287 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,104 Grm. Platin.

0,627 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd bei vorgelegten Kupferspähen verbrannt, gaben 0,309 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.

Demnach in 100 Theilen :

Kohlenstoff	13,44
Wasserstoff	1,96
Platin	36,23.

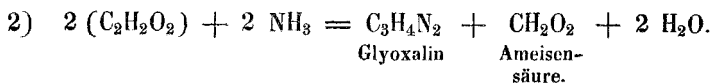
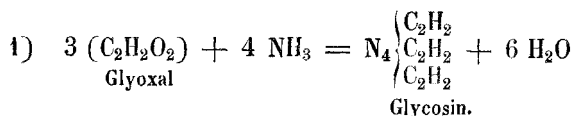
Berechnet nach der Formel  $C_3H_4N_2$ , HCl,  $PtCl_2$  :

Kohlenstoff	3	36	13,12
Wasserstoff	5	5	1,82
Stickstoff	2	28	10,21
Chlor	3	106,5	38,84
Platin	1	98,7	36,01
		274,2	100,00.

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, wird aber leicht von heißem Wasser aufgenommen und läßt sich ohne eine Zersetzung zu erleiden umkrystallisiren.

Als die braune Mutterlauge, aus der sich das saure oxal-saure Glyoxalin zuerst absetzte, auf dem Wasserbad abgedampft wurde, bemerkte man saure Dämpfe, die offenbar von Ameisensäure herrührten. Nach Entfernung der Oxalsäure war in dieser Mutterlauge nichts mehr enthalten.

Zwei Zersetzungen finden also gleichzeitig bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Glyoxal statt.



Die zweite Zersetzungsweise nimmt unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen die Hauptstelle ein, denn es wird viel mehr Glyoxalin als Glycosin gebildet.

Der Zusammensetzung nach ist das Glyoxalin homolog mit dem Sinnamin.

---

## Ueber Cinnamein und Peruvín;

von Dr. C. *Kraut*.

---

Bei der Behufs Bearbeitung der Artikel Styracin, Cinnamein u. s. w. für Gmelin's Handbuch nothwendig gewordenen genauen Durchsicht der Arbeiten Fremy's, Plantamour's, Kopp's und Scharling's\*) über diesen Gegenstand bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, daß die von Scharling für das Cinnamein aufgestellte Formel  $C^{32}H^{14}O^4$  die richtige ist und den Schlüssel zu allen früheren Beobachtungen liefert. Nach Scharling ist Cinnamein = zimmtsäures Peruvín, Peruvín = Benzalkohol, oder ein demselben isomerer Körper. Scharling selbst scheint freilich außerdem die Existenz eines anderen selbstständigen, vom Benzalkohol verschiedenen Peruvíns anzunehmen, das leichter als Wasser ist, aber seine Angaben, und mit mehr Sicherheit noch die Angaben Fremy's und Plantamour's, lassen erkennen, daß Peruvín ein mit wechselnden Mengen Toluol verunreinigter Benzalkohol, daß der Zimmtsäureäther Plan-

---

\*) Plantamour, diese Annalen XXVII, 329; XXX, 341; Fremy, Ann. chim. phys. LXX, 189; diese Annalen XXX, 328; Scharling, diese Annalen XCVII, 168; E. Kopp, Laurent u. Gerhardt's Compt. rend. chim. 1850, 140.