

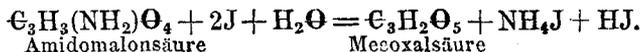
XXXIX.

Ueber die Mesoxalsäure.

Von

Theodor Deichsel.

Durch Zersetzung des Alloxans mit Bleizuckerlösung und Kochen des alloxansäuren Baryums mit Wasser erhielten Liebig und Wöhler bei ihren Untersuchungen der Harnsäurederivate *) ein Bleisalz und Baryumsalz, die sie als Salze einer eigenthümlichen neuen Säure erkannten, welcher sie den Namen Mesoxalsäure beilegte. Die Säure selbst konnten sie nicht in reinem Zustande erhalten; zufolge der Analysen der beiden Salze gaben sie ihr die Formel $C_3O_4 + 2aq$, das Bleisalz sollte nach der Formel $C_3O_4 + 2PbO$, das Baryumsalz $C_3O_4 + BaO + HO$ zusammengesetzt sein. Später haben Svanberg und Kolmodin **) das Baryum- und Calciumsalz der Säure dargestellt. Ihre Angaben über das erstere weichen von denen Liebig's und Wöhler's theilweise ab, für das bei 90° getrocknete Baryumsalz stellten sie die Formel $C_3O_4 + BaO$ auf, ohne jedoch die Kenntniss der Säure wesentlich zu fördern. Vor Kurzem erhielt ferner Baeyer ***) durch Behandeln der Amidomalonsäure mit Jod eine neue Säure oder vielmehr ein Baryumsalz derselben, dessen Analysen zu der Formel $C_3Ba_2O_5 + 3aq$ führten und das seiner Entstehung nach das Baryumsalz der Mesoxalsäure sein musste.



Die Eigenschaften dieses Salzes stimmten aber weder mit den, dem mesoxalsäuren Baryum von Liebig und Wöhler beigelegten, noch auch mit den von Svanberg und Kolmodin angegebenen überein, und da es Baeyer

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXVI, p. 298; dies. Journ. XIV, 385.

**) Berzelius, Jahresbericht XXVII, p. 165.

***) Dies. Journ. XC, p. 337.

auch nicht gelang, durch Zersetzen desselben die Mesoxalsäure zu erhalten, da stets ein mit Oxalsäure verunreinigtes Product erhalten wurde, so sah er sich dadurch veranlasst, die neue Säure nur für isomer mit der von Liebig und Wöhler erhaltenen Mesoxalsäure anzusehen. Auf seine Veranlassung unternahm ich ein genaueres Studium dieser beiden Säuren, einerseits weil die mehrfach angezweifelte Darstellung der Mesoxalsäure aus Alloxan von Wichtigkeit für die Entscheidung über die Constitution dieses Körpers und die Eigenschaften der Säure wegen ihrer Stellung im Systeme selbst von hohem Interesse, andererseits um die Frage über eine möglicherweise stattfindende Isomerie zu entscheiden.

Die von Liebig und Wöhler angegebene Darstellung des mesoxalsauren Bleis schien für die Gewinnung der Mesoxalsäure aus Alloxan einen einfachen Weg zu bieten. Ich habe die Vorgänge bei dieser Zersetzung vielfach studirt, ohne dass es mir gelungen wäre, eine Methode der Darstellung der Mesoxalsäure daraus zu machen.

Nimmt man geringe Quantitäten Alloxan, etwa 5—6 Grm. zur Zersetzung, so erhält man unter den von Liebig und Wöhler angegebenen Erscheinungen ein Bleisalz, was die Eigenschaften ihres mesoxalsauren Bleis zeigt, leider aber wie auch dort stets mehr oder weniger durch stickstoffhaltige Materie verunreinigt ist, die sich beim Glühen durch Entwicklung von Ammoniak deutlich bemerklich macht. Bei wiederholten Versuchen habe ich niemals ein Bleisalz erhalten können, was beim Glühen nicht Ammoniak entwickelte. Ungünstiger gestaltet sich die Sache noch bei Anwendung grösserer Quantitäten, wie sie nothwendig erschien, wenn diese Reaction überhaupt zur Grundlage einer Darstellungsmethode dienen sollte. In diesem Falle ist ein Rothwerden der Flüssigkeit und die Bildung grosser Mengen von stickstoffhaltigen Bleisalzen nicht zu vermeiden. Es treten dann dieselben Erscheinungen ein, welche Liebig und Wöhler beobachteten, als sie Bleizuckerlösung in eine heisse Lösung von Alloxan tropften. Das auf diese Weise erhaltene Bleisalz gab bei der Zersetzung mit Schwef-

felwasserstoff stets eine Flüssigkeit, welche viel Dialursäure und Oxalsäure enthielt.

Es wurde nun versucht, mesoxalsaures Baryum durch Zersetzung des alloxansäuren Baryums zu gewinnen, in der Weise wie Liebig und Wöhler dasselbe dargestellt hatten. Die Reaction erfolgt hierbei allerdings in der von diesen Chemikern beschriebenen Art und Weise, allein man erhält bei Anwendung einer nur etwas beträchtlichen Menge alloxansäuren Baryums beim Eindampfen der gekochten und filtrirten Flüssigkeit ein sehr dunkel gefärbtes Salz, und beim Zersetzen desselben eine ganz dunkle Lösung der Säure, die stets grosse Mengen von Oxalsäure enthält.

Die schon von Svanberg und Kolmodin und später von Baeyer gemachte Beobachtung, dass sich das mesoxalsäure Baryum beim Kochen mit Wasser zersetzt, liess vermuthen, dass dasselbe auch in diesem Falle schädlich wirken musste. Allein es zeigte sich bald, dass das alloxansäure Baryum ohne Erhitzung der Lösung bis zum Kochen nie vollständig zerlegt werde. Von noch grösserer Wichtigkeit erschien es, das Eindampfen der Lösung des mesoxalsauren Baryums zu umgehen, da dabei stets eine Zersetzung des Salzes deutlich zu bemerken war.

Nach folgender, durch viele Versuche erprobten Methode, ist es mir endlich gelungen, grössere Quantitäten von Mesoxalsäure zu erhalten.

In Wasser von 80° C. wird soviel alloxansäures Baryum eingetragen, dass auf je 1 Liter etwa 5 Grm. trocknes Salz kommen und die so erhaltene Lösung schnell zum Kochen erhitzt. Das Sieden wird etwa 5—10 Minuten unterhalten, dann das Feuer entfernt und die Flüssigkeit filtrirt und abkühlen gelassen; es scheidet sich dabei ein Theil des mesoxalsauren Baryums in Krystallen ab. Hat man das oben angegebene Verhältniss zwischen Wasser und alloxansäurem Baryum nicht inne gehalten, oder die Lösung nicht lange genug gekocht, so kann es vorkommen, dass das abgeschiedene mesoxalsäure Baryum durch alloxansäures Salz verunreinigt ist. Ein zu langes Kochen giebt Veranlassung zur Entstehung von oxalsäurem Baryum. Bei genauer Befolgung der obigen Vorschrift ist das abgeschiedene Salz

fast chemisch rein. Die Mutterlauge davon wird schwach mit Essigsäure angesäuert und mit einer Lösung von Bleizucker gefällt, man erhält einen farblosen, flockigen Niederschlag von fast reinem mesoxalsauren Blei, der sich nach längerem Stehen krystallinisch absetzt und durch Decantiren von der Flüssigkeit getrennt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird.

Das zuerst auskrystallisirte Baryumsalz kann man zur Darstellung der reinen Säure mit Schwefelsäure genau zersetzen, es wird zu diesem Zweck ganz fein gerieben und längere Zeit bei etwa 40—50° mit der Säure digerirt. Das ausgewaschene Bleisalz wird ebenfalls mit Schwefelsäure zersetzt und die erhaltene Säure mit essigsaurem Baryum oder nach theilweisem Neutralisiren mit Ammoniak mit salpetersaurem Silber gefällt. Die so erhaltenen Salze sind fast chemisch rein und können durch Schwefelsäure, resp. Salzsäure zerlegt und so die reine Säure abgeschieden werden. Man kann das Bleisalz nicht mit Schwefelwasserstoff zerlegen, weil die Säure sich bereits früher zersetzt, als es gelingt, den in der Flüssigkeit gelösten Schwefelwasserstoff zu entfernen. Die auf irgend eine der angegebenen Weisen erhaltene wässrige Lösung der Säure wird bei etwa 40—50° zur Syrupconsistenz eingedampft, wobei dann sofort die Krystallisation erfolgt. Sobald sich Krystalle zu zeigen beginnen, muss die Flüssigkeit vom Wasserbade entfernt und in einen Exsiccator gebracht werden; es erstarrt dann die ganze Masse zu concentrisch vereinigten, bisweilen deutlich ausgebildeten Prismen. Setzt man das Eindampfen auch nach Beginn der Krystallisation noch fort, so fängt die Säure schon bei dieser Temperatur an sich unter schwacher Gasentwicklung zu zersetzen.

Eine in dieser Weise dargestellte Probe gab bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei folgende Zahlen:

0,3771 Grm. gaben 0,3613 CO_2 und 0,1039 H_2O .

Die Zahlen entsprechen der Formel: $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5 + 2\text{aq}$.

	Ber.	Gefunden.
3 C = 36	26,47	26,16
4 H = 4	2,94	3,06
6 O = 96		

Ich versuchte nun weiter auch aus dem von Baeyer erhaltenen Baryumsalz die reine Säure abzuscheiden. Die Darstellung dieses Salzes erfolgte nach der von Baeyer angegebenen Methode.*) Durch Zersetzen desselben mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung bei 40–50° erhielt ich Krystalle, die denen der aus Alloxan erhaltenen Säure äusserlich ähnlich waren und völlig gleiche Reactionen zeigten. Die Analyse bestätigte die dadurch schon vorher sehr wahrscheinlich gemachte Identität beider Säuren.

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei ergab folgende Zahlen:

- 1) 0,2753 Grm. gaben 0,2676 CO_2 und 0,077 H_2O
 2) 0,4172 „ „ 0,4053 CO_2 und 0,1167 H_2O
 Die Formel $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5 + 2\text{aq.}$ verlangt

		Gefunden.	
		1.	2.
3 C	26,47	26,51	26,50
2 H	2,94	3,09	3,11

Die Substanz war in beiden Fällen bei 100° getrocknet, ohne dass sie dabei Wasser verloren hätte; einer höheren Temperatur konnte sie nicht ausgesetzt werden, ohne dass theilweise Zersetzung erfolgte.

Die nach jeder der beiden Darstellungsmethoden erlangte Säure zeigte folgende Eigenschaften. Sie krystallisirt, wie bereits angegeben, aus der syrupdicken Lösung in prismatischen Krystallen, ist sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. Die Krystalle ziehen beim Liegen an der Luft mit grosser Begierde Wasser an und zerfliessen nach kurzer Zeit. Die wässrige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer, mit essigsaurem Blei giebt sie sogleich einen flockigen Niederschlag von mesoxalsaurem Blei, mit essigsaurem Baryum ebenfalls einen amorphen, flockigen Niederschlag, der sich bei längerem Stehen in körnige Krystalle verwandelt. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Baryum- und Calciumsalzen amorphe Niederschläge, mit Silberlösung einen zuerst farblosen amorphen Niederschlag, der sich bald in schwach gelblich gefärbte

*) A. a. O.

Nadeln verwandelt. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen farblosen, schweren Niederschlag, der sich beim Kochen mit der Flüssigkeit nicht verändert, Quecksilberchlorid giebt keinen Niederschlag.

Erhitzt man die Säure im Proberöhrchen über 100°, so schmilzt sie schon bei 115° ohne jedoch Wasser abzugeben, zu einer klaren farblosen Flüssigkeit. Bei wenig erhöhter Temperatur fängt sie an sich zu bräunen und unter Gasentwicklung zu zersetzen. Die geschmolzene Säure erstarrt erst wieder bei etwa 55°. Die concentrirte wässrige Lösung fängt schon bei etwa 70—80° an sich zu zersetzen.

Salze der Mesoxalsäure.

Die Mesoxalsäure ist zweibasisch und bildet vorzugsweise leicht Salze mit zwei Atomen Metall. Sie sind fast sämmtlich leicht löslich in Wasser und krystallisirbar, unlöslich in Alkohol und Aether; schwer löslich in Wasser sind nur das Bleisalz, Silbersalz und Baryumsalz. Sie zeigen mit Ausnahme des Ammonsalzes, die merkwürdige Eigenschaft, auch nach dem Trocknen bei 100° noch ein Molekül Wasser festzuhalten, das ohne Zersetzung des Salzes nicht entfernt werden kann, ein Verhalten, das sich in derselben Weise bei den Salzen der Glyoxalsäure wiederfindet.

Mesoxalsaures Baryum $\text{C}_3\text{Ba}_2\text{O}_5 + 3\text{aq.}$

Eine Darstellung dieses Salzes ist bereits bei der Bereitung der reinen Säure angegeben worden. Man erhält es auf diesem Wege in schönen farblosen, unter dem Mikroskop deutlich erkennbaren, prismatischen, sehr festen Krystallen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem nur wenig löslich sind. Fällt man die Lösung der reinen Säure mit essigsauerm Baryum, so erhält man einen flockigen, amorphen, sehr voluminösen Niederschlag desselben Salzes, der sich bei längerem Stehen zusammenballt und krystallinisch wird; die Krystalle zeigen jedoch auch unter dem Mikroskop keine bestimmten Formen. Beim Erhitzen bis auf 170—180° werden sie gelb und verlieren unter bereits beginnender Zersetzung vollständig ihr Wasser. Dampft man eine Lösung des Salzes vorsichtig ein, so schei-

det sich das Salz unter theilweiser Zersetzung in blättrigen Massen ab, die keine Spur von Krystallisation zeigen. Es ist diess die Form des Salzes, in welcher auch Liebig und Wöhler dasselbe erhalten und analysirt haben und die Svanberg und Kolmodin wahrscheinlich zu der Angabe veranlasste, dass das Salz in blättrigen Krystallen krystallisire. Ich habe das Salz auch aus der aus Amidomalonsäure gewonnenen Mesoxalsäure dargestellt und gefunden, dass es mit dem aus Alloxan erhaltenen vollständig identisch ist und stets in derselben Form auftritt, wie das mit essigsäurem Baryum aus der Lösung der reinen Mesoxalsäure erhaltene Salz. Da von Baeyer bereits mehrere Analysen dieses Salzes angegeben worden sind, so habe ich mich begnügt, durch Bestimmung des Baryumgehaltes auch einen analytischen Beleg für die Identität der auf verschiedene Weise erhaltenen Salze zu geben, namentlich also für die beiden Formen, in denen das aus alloxansaurem Baryum erhaltene Salz auftritt.

Probe I, erhalten durch Fällen der Lösung der Säure mit essigsäurem Baryum:

0,5006 Grm. gaben 0,4162 $\text{SBa}_2\text{O}_4 = 48,96$ p.C. Ba.

Probe II, erhalten durch Auskrystallisiren der heissen wässrigen Lösung:

0,3126 Grm. gaben 0,2604 $\text{SBa}_2\text{O}_4 = 49,01$ Ba.

Die Formel $\text{C}_3\text{Ba}_2\text{O}_5 + 3\text{aq}$ verlangt

	Ber.			Gefunden.		D.	
		Baeyer.		Liebig.		I.	II.
3 C	12,83	12,81	12,69	—	—	—	—
3 H	1,07	1,22	1,42	—	—	—	—
2 Ba	48,92	48,58	48,09	50,23	50,09	48,96	49,01

Die Analyse bestätigt die Identität beider Salze unter einander und mit dem von Baeyer dargestellten. Der von Liebig gefundene, etwas zu hohe Baryumgehalt ist wohl durch eine bereits stattgefundene geringe Zersetzung seines Salzes zu erklären.

Ich habe kein Salz erhalten können, was, wie Svanberg und Kolmodin angeben, bei 90° wasserfrei wird. Diese Angabe lässt vermuthen, dass sie ein sehr unreines, wahrscheinlich stark mit oxalsaurem Baryum gemischtes

Salz in Händen gehabt haben. Die Zurückhaltung ihrer analytischen Resultate nimmt ihren Angaben jeden Werth.

Mesoxalsaures Blei. $\text{C}_3\text{Pb}_2\text{O}_5 + 2\text{PbHO}$.

Dieses Salz ist ebenfalls schon von Liebig und Wöhler erhalten worden, und diente ihnen als Ausgangspunkt für die Bereitung der Mesoxalsäure. Die von ihnen gegebene Darstellungsmethode liefert indess, wie bereits früher erörtert, nie ein reines Salz. Ihre Analysen ergaben einen Gehalt von 6,6 p.C. C, 0,179 p.C. H und 80,43 p.C. PbO, woraus sie die Formel $\text{C}_3\text{O}_4 + 2\text{PbO}$ ableiteten, indem sie den geringen Wasserstoffgehalt einer stickstoffhaltigen Verunreinigung zuschrieben, die auch die geringe Ammoniakentwicklung beim Erhitzen des Salzes erklärte.

Ich habe das Salz aus der aus Amidomalonsäure erhaltenen reinen Mesoxalsäure dargestellt und analysirt. Beim Erhitzen bis auf 120° verlor es kein Wasser. Die Bleibestimmung im getrockneten Salze gab folgende Zahlen:

0,6133 Grm. gaben 0,6671 $\text{-SPb}_2\text{O}_4 = 74,28$ p.C. Pb.

Die Formel $\text{C}_3\text{Pb}_2\text{O}_5 + 2\text{PbHO}$ verlangt

		Gefunden.	
		Liebig.	D.
3 C	6,57	6,6	—
2 H	0,36	0,179	—
4 Pb	13,72	74,1	74,28

Die erhaltenen Zahlen würden allerdings ebenso gut der Formel $\text{C}_3\text{Pb}_4\text{O}_6$ entsprechen, aber das bei 120° getrocknete Salz ist nicht wasserfrei, sondern giebt bei stärkerem Erhitzen im Proberöhrchen Wasser ab, es muss also offenbar noch Wasserstoff enthalten, was auch nach dem Verhalten der anderen Salze wahrscheinlich ist.

Die Darstellung dieses Salzes aus der freien Säure und essigsaurem Blei bestätigt auch die Angabe von Liebig und Wöhler nicht, dass in diesem Falle ein saures Salz von der Formel $\text{C}_3\text{O}_4 + \text{PbO} + \text{HO}$ entstehe. Das Bleisalz löst sich allerdings in überschüssiger Mesoxalsäure, aber das mit essigsaurem Blei gefällte ist stets das eben beschriebene basische Salz. Das Salz ist fast vollständig unlöslich in kaltem Wasser und eignet sich vorzüglich zur Gewinnung der Mesoxalsäure aus sehr verdünnten Mutterlaugen.

Mesoxalsaures Silber. $\text{C}_3\text{Ag}_2\text{O}_5 + 2\text{aq.}$

Auch dieses Salz ist von Liebig und Wöhler schon dargestellt, aber nicht analysirt worden. Sie beschreiben dasselbe als gelben amorphen Niederschlag, der beim Erhitzen unter Entwicklung von Kohlensäure metallisches Silber giebt und für den sie nach Analogie mit dem von ihnen analysirten Bleisalz die Formel $\text{C}_3\text{O}_4 + 2\text{AgO}$ annehmen.

Ich habe dieses Salz sowohl aus der aus alloxansaurem Baryum, als auch aus der aus Amidomalonsäure gewonnenen Mesoxalsäure dargestellt. Die völlige Gleichheit der physikalischen Eigenschaften beider Salze sprach für ihre Identität, die weiter unten aufgeführten Resultate der Analyse erhoben dieselbe zur Gewissheit. Das Salz wird am leichtesten erhalten, wenn man die Lösung eines neutralen mesoxalsauren Salzes mit salpetersaurem Silber versetzt. Man erhält dabei zuerst einen amorphen, vollständig farblosen Niederschlag, der sich schnell zusammensetzt und sich in gelblich gefärbte Krystalle verwandelt, die unter dem Mikroskop als zu Büscheln vereinigte Nadeln erscheinen. Ein intensiv gelb gefärbtes Salz ist immer unrein und wird namentlich leicht erhalten, wenn man die Lösung der durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Säure mit salpetersaurem Silber fällt. Ein solches Salz ist von ganz citronengelber Farbe und enthält gewöhnlich beträchtliche Mengen von Schwefelsilber. Auch die beim Erhitzen der Mesoxalsäure entstehenden Zersetzungsproducte veranlassen eine gelbe Färbung des Silberniederschlags.

Von den zur Analyse verwendeten Proben sind 1, 2, 3 aus der aus Amidomalonsäure erhaltenen, 4 und 5 aus der von der Zersetzung des alloxansauren Baryums herrührenden Säure erhalten; sie sind sämtlich durch längeres Liegen im Exsiccator getrocknet, da sie sich beim Erhitzen anfangen zu zersetzen.

- 1) 0,3788 Grm. gaben 0,3118 AgCl = 61,83 p.C. Ag
- 2) 0,3384 „ „ 0,276 AgCl = 61,39 p.C. Ag
- 3) 0,4551 „ „ bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,165 Grm. CO_2 und 0,0272 Grm. H_2O

- 4) 0,3313 Grm. gaben 0,2711 AgCl = 61,58 p.C.
 5) 0,3672 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,1386 CrO_2 und 0,0262 H_2O .

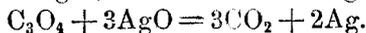
Die Formel $\text{C}_3\text{Ag}_2\text{O}_5 + 2\text{aq}$. verlangt

		Gefunden.				
		1.	2.	3.	4.	5.
3 C =	36	10,28	—	—	9,89	—
2 H =	2	0,57	—	—	0,66	—
2 Ag =	216	61,71	61,83	61,39	—	61,58
6 O =	96					—
	<u>350</u>					

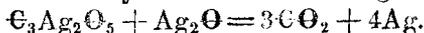
Durch diese Bestimmungen war auch der letzte noch mögliche Zweifel in Betreff der Identität der beiden Mesoxalsäuren beseitigt und habe ich mich begnügt, für die Bereitung der im Folgenden noch zu beschreibenden Verbindungen die Mesoxalsäure stets auf dem kürzeren Wege aus alloxansaurem Baryum darzustellen.

Das Silbersalz wird am Lichte, auch im diffusen, mit grosser Schnelligkeit gelbgrau und bald schwarz und zersetzt sich auch in Berührung mit Wasser, besonders in alkalischer Flüssigkeit mit der grössten Leichtigkeit.

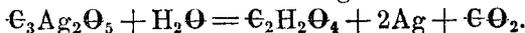
Nach Liebig und Wöhler soll sich das Salz beim Kochen mit Wasser gerade auf in Kohlensäure und metallisches Silber zerlegen, nach der Gleichung:



Diese Art der Zersetzung findet jedoch nur statt in der noch silberhaltigen, ammoniakalischen Flüssigkeit, wo sich das freie Silberoxyd an der Zersetzung beteiligt.



Kocht man das Silbersalz mit reinem Wasser, so zersetzt es sich ebenfalls unter Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung von metallischem Silber, aber es entsteht dabei Oxalsäure nach der Gleichung:



Die entstandene Oxalsäure zersetzt zu gleicher Zeit ein zweites Molekül Silbersalz und bildet oxalsaures Silber, während die abgeschiedene Mesoxalsäure in Lösung geht. Filtrirt man die Flüssigkeit vom Niederschlag, und dampft sie vorsichtig ein, so erhält man nur unzersetzte Mesoxalsäure. Behandelt man den Niederschlag mit Salzsäure, so

lässt sich die Oxalsäure in der Flüssigkeit mit Leichtigkeit nachweisen. Die ausgezeichneten Eigenschaften des Silber-salzes machen dasselbe besonders geeignet für die Erkennung der Mesoxalsäure.

Mesoxalsaures Natrium. $\text{C}_3\text{Na}_2\text{O}_5 + 2\text{aq.}$

Man erhält dieses Salz am leichtesten aus der reinen Säure, wenn man die Lösung derselben mit einer concentrirten wässrigen Lösung von essigsaurem Natrium vermischt und zur Flüssigkeit allmählich Alkohol hinzufügt. Es scheidet sich dabei bald krystallinisch in sehr feinen Blättchen ab, die unter dem Mikroskop hauptsächlich die nebenstehende Form zeigen. Sie sind ganz unlöslich in starkem Alkohol, leicht löslich dagegen in kaltem und warmen Wasser.



Die Natriumbestimmung durch Erhitzen des Salzes mit Schwefelsäure gab folgende Zahlen:

0,239 Grm. gaben 0,1891 $\text{SNa}_2\text{O}_4 = 25,63$ p.C. Na.

Die Formel $\text{C}_3\text{Na}_2\text{O}_5 + 2\text{aq.}$ verlangt

		Gefunden.
2Na	25,55	25,63 p.C.

Die Probe war bei 120° getrocknet worden ohne Wasser zu verlieren.

Mesoxalsaures Ammon. $\text{C}_3(\text{NH}_4)_2\text{O}_5.$

Das Salz wird leicht erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der freien Säure mit Ammoniakflüssigkeit und nöthigenfalls etwas Alkohol versetzt. Es fällt dabei nach einiger Zeit in Gestalt von kleinen körnigen Krystallen, die in Wasser sehr leicht löslich sind, und die merkwürdige Eigenschaft zeigen, an der Luft roth zu werden.

Auch die wässrige Lösung des Salzes wird nach einiger Zeit intensiv roth, eine Erscheinung, die unwillkürlich an die Murexid-Bildung bei den Substanzen aus der Harnsäure-Gruppe erinnert und vermuthen lässt; dass das Murexid von einem Amide der Mesoxalsäure abzuleiten sei, wie diess von Baeyer bereits früher behauptet worden. Das Ammonsalz ist das einzige wasserfreie Salz, welches ich

erhalten konnte, vielleicht ist es wie bei der Glyoxylsäure auch das einzige überhaupt existirende.

0,4338 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei: 0,3757 CO_2 und 0,2295 H_2O .

Die Formel $\text{C}_3(\text{NH}_4)_2\text{O}_5$ verlangt

		Gefunden.
3 C =	36	23,68
2 N =	28	23,63
8 H =	8	5,26
5 O =	80	5,58
	152	

Das Salz war nur durch längeres Liegen im Vacuum getrocknet.

Von andern Salzen der Mesoxalsäure habe ich noch die folgenden dargestellt, jedoch nicht analysirt.

Das *Kaliumsalz* wird als Oel erhalten, wenn man die freie Säure mit essigsaurem Kalium und Alkohol vermischt und erstarrt nach einiger Zeit zu langen feinen Nadeln, die in Wasser noch leichter löslich sind als das Natronsalz.

Das *Kupfersalz* entsteht, wenn man die Lösung der freien Säure mit essigsaurem Kupfer und Alkohol vermischt in Gestalt eines amorphen blauen Niederschlages, der sich nach einigen Stunden in schöne blaue Krystalle verwandelt.

Das *Kadmiumsalz* wird in derselben Weise wie das vorige erhalten und krystallisirt in sehr schönen mikroskopischen Prismen.

Mesoxaläther. Man erhält den Aether, wenn man das Silbersalz mit der äquivalenten Menge Jodäthyl, das mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohol vermischt ist, einige Stunden im Wasserbade erhitzt, indem man den Kolben mit der Mischung mit einem aufsteigenden Kühler verbindet. Der Aether bleibt nach dem Abfiltriren des Jodsilbers und Abdestilliren des Alkohols in Gestalt eines schwach gelb gefärbten, sehr schweren flüssigen Oels zurück, das nicht ohne Zersetzung flüchtig ist; er löst sich sehr leicht in Wasser, indem er sich damit zu Mesoxalsäure umsetzt. Man kann die Säure aus diesem Grunde auch nicht mit Alkohol und Salzsäure ätherificiren.

Da der Aether nicht destillirbar ist, so hatte ich kein Mittel, mir ein Präparat für die Analyse zu verschaffen, für

dessen Reinheit ich einstehe könnte. Ich habe eine Probe des rohen Oeles in absolutem Aether gelöst und nach dem Filtriren und Verdunsten des Aethers analysirt.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden die folgenden Zahlen erhalten:

0,409 Grm. gaben 0,65 CO_2 und 0,2217 H_2O .

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\text{C}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_5 + 2\text{aq}$ welche verlangt

		Gefunden.
7 C = 84	43,75	43,34
12 H = 12	6,25	6,02
6 O = 96		
192		

Es scheint darnach, als ob auch der Aether noch das Molekül Wasser enthielte, welches sich in der freien Säure und bei den meisten ihrer Salze wiederfindet. Der Aether löst sich leicht in wässrigen, alkalischen Flüssigkeiten, indem er damit mesoxalsaures Salz giebt. Alkoholische Ammoniakflüssigkeit giebt ein krystallisirtes Amid, von dem ich leider nicht genug für die Analyse hatte. Es färbt sich an der Luft ebenso schnell roth wie das Ammonsalz, die Lösung trocknet allmählich zu einer dunkelrothen Masse ein, die mit rother Farbe in Alkohol löslich ist. Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, diese merkwürdigen Verhältnisse genauer zu studiren.

Reduction der Mesoxalsäure.

Wird in eine ziemlich verdünnte Lösung von Mesoxalsäure Natriumamalgam eingetragen, während man die Flüssigkeit gegen das Ende der Reaction auf etwa 80—90° erwärmt, so ist die Säure nach 24 Stunden vollständig reducirt. Die entstandene alkalische Flüssigkeit enthält eine neue Säure, welche alle Eigenschaften der von Dessaignes aus der Nitroweinsäure erhaltenen Tartronsäure zeigt. Die mit Essigsäure neutralisirte Flüssigkeit giebt mit Bleizucker und essigsaurem Baryum amorphe, bald krystallinisch werdende Niederschläge, mit Salpetersäure neutralisirt giebt sie eben solche Niederschläge mit salpetersaurem Quecksilber(oxydul) und Quecksilberchlorid, sowie mit salpetersaurem Silber. Ich habe von dem Silbersalze eine grössere Quan-

tität dargestellt; es zeigte folgende Eigenschaften: Aus einer vollkommen neutralen Flüssigkeit fällt es in Gestalt eines flockigen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlages, der sich bald zusammensetzt und dann in Gestalt feiner Krystallkörner erscheint, es ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und sehr leicht löslich auch in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak. Wird die wässrige Lösung einige Zeit erhitzt, so trübt sie sich unter Abscheidung von metallischem Silber, das ungelöste Salz zersetzt sich fast gar nicht beim Kochen mit Wasser. Am Lichte bleibt es lange Zeit ungeschwärzt, beim Erhitzen verpufft es schwach.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes gab folgende Zahlen:

- 1) 0,3551 Grm. gaben 0,1391 CO_2 und 0,0262 H_2O bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei.
- 2) 0,3667 Grm, gaben 0,235 metallisches Silber.
- 3) 2989 " " 0,1915 " " "

Die Formel des tartronsauren Silbers $\text{C}_3\text{H}_2\text{Ag}_2\text{O}_5$ verlangt

		Gefunden.		
		1.	2.	3.
3 C	= 36	10,78	10,68	—
2 H	= 2	0,6	0,82	—
2 Ag	= 216	64,67	—	64,1
5 O	= 80	—	—	64,1
<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>		334		

Da das Silbersalz beim Erhitzen schwach verpufft, so war ein kleiner Verlust an Silbersalz bei den Analysen nicht zu vermeiden, daher der etwas zu niedrig gefundene Silbergehalt.

Das Bleisalz fällt, wie schon erwähnt, zuerst ebenfalls als amorpher Niederschlag, der sich beim Stehen bald in krystallinische Blättchen verwandelt, die unter dem Mikroskop die nebenstehende Form zeigen.

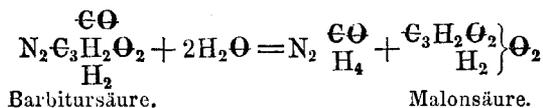
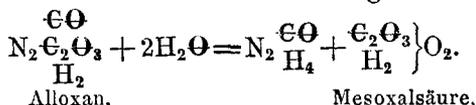


Am charakteristischsten ist wohl der Niederschlag, welchen die Säure mit Quecksilberchlorid giebt, der nach einiger Zeit nach dem Zusammenbringen der Lösungen in Gestalt sehr feiner, stark glänzender Blättchen erscheint.

Die Eigenschaften der untersuchten Salze, sowie die

Resultate der Analyse des Silbersalzes schienen mir hinreichend beweisend für die Identität des Reductionsproductes der Mesoxalsäure mit der Tartronsäure zu sein, und habe ich es deshalb unterlassen, die Säure in freiem Zustande darzustellen.

Die eben beschriebenen Versuche lassen keinen Zweifel übrig, dass die Entstehung der Mesoxalsäure aus dem Alloxan durch eine ähnliche glatte Reaction erfolgt, wie sie von Baeyer bei der Barbitursäure nachgewiesen wurden:



dass dieselbe also nicht bloss einer nebensächlichen Reaction zuzuschreiben sei, wie bisher in Folge misslungener Versuche, die Säure auf diesem Wege zu erhalten, vielfach angenommen wurde. Nicht mit derselben Sicherheit ist daraus eine endgültige Entscheidung über die wahre Formel der Säure zu entnehmen. Für die im Obigen gebrauchte Gerhardt'sche Formel $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5$ spricht eigentlich nur die Darstellung des wasserfreien Ammonsalzes. Das Verhalten des Baryumsalzes, bei 160—170° sein Wasser zu verlieren, fällt deshalb hier nicht sehr ins Gewicht weil bei dieser Temperatur bereits die Zersetzung des Salzes beginnt. Sollte es mir gelingen, den Aether in reinem Zustande, vielleicht durch Destillation im Vacuum zu erhalten, so hoffe ich auf diesem Wege die Frage nach der richtigen Formel der Säure erledigen zu können. Ist dieselbe nämlich $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_6$, also die Mesoxalsäure die wirkliche Dioxymalonsäure $\text{C}_3\text{H}_2(\text{H}\Theta)_2\text{O}_4$ und der Aether $\text{C}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{H}\Theta)_2\text{O}_4$, so müssen die beiden noch unvertretenen Wasserstoffatome, da sie alkoholischer Natur sind, durch ein Säureradical z. B. die Gruppe $\text{C}_2\text{H}_3\Theta$, Acetyl, zu vertreten sein. Man muss dann durch Einwirkung von Bromacetyl auf diesen Aether, den Diacetylmexoxaläther erhalten können.

In diesem Falle würden die drei Säuren



als die wirklich niedern Homologen der Bernsteinsäure-Weinsäuregruppe anzusehen sein; die bis jetzt bekannten Beziehungen derselben untereinander, vornehmlich also die Entstehung der Mesoxalsäure aus der Amidomalonsäure und die Reduction der Mesoxalsäure zu Tartronsäure sprechen zu Gunsten einer solchen Annahme.

Die Darstellung der Tartronsäure aus der Mesoxalsäure schliesst die Reihe der Versuche, die Säuren, deren Harnstoffverbindungen die Harnsäuregruppe bilden, aus der Harnsäure wirklich darzustellen. Dass die Reduction der Mesoxalsäure nur bis zur Tartronsäure und nicht bis zur Malonsäure geht, erklärt nun auch, warum es Baeyer nicht gelang, das Alloxan durch directe Reduction in Barbitursäure überzuführen.

Die vorliegende Untersuchung ist im organischen Laboratorium des Gewerbe-Instituts zu Berlin ausgeführt, und sage ich hiermit dem Vorsteher desselben, meinen hochverehrten Lehrer Herrn Dr. Baeyer, für die mir dabei zu Theil gewordene Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank.

XL.

Beiträge zur Kenntniss der Kohlentbeerfarbstoffe.

Von

A. W. Hofmann.

I. *)

Im Laufe des verflossenen Jahres habe ich **) einige Versuche über die Zusammensetzung des schönen blauen Farb-

*) Monatsber. d. K. Pr. Akad. d. W. Juni und August 1864.

**) Hofmann, Compt. rend. LVI, 945; LVII, 25.