

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.

I. Zur Kenntniss der Glyoxylsäure;

von *O. Doebner* und *G. Glass*.

[Zweite Mittheilung¹⁾.]

1. Salze der Glyoxylsäure.

Die zu den folgenden Versuchen verwandte Glyoxylsäure war nach dem in der ersten Mittheilung von dem Einen von uns beschriebenen Verfahren aus Dichloressigsäure und Kaliumacetat dargestellt. Debus, der Entdecker der Glyoxylsäure, hat auch einige Salze derselben dargestellt²⁾. Am eingehendsten hat er das Calciumsalz untersucht, weiter aber auch das Kalium-, Ammonium-, Baryum-, Zink- und Silbersalz. Ueber einige dieser Salze berichten auch Böttinger³⁾ sowie Beckurts und Otto⁴⁾.

Da die Angaben über diese Salze sich theilweise widersprechen, so wurden die schon bekannten Salze einer nochmaligen Untersuchung unterworfen. Neu dargestellt wurden das Strontium-, Magnesium-, Aluminium-, Nickel- und Cobaltsalz.

Die Salze wurden dargestellt durch genaue Neutralisation einer verdünnten Lösung von Glyoxylsäure mit den betreffenden Carbonaten (die unlöslichen kamen frisch gefällt zur Verwendung) und Eindampfen der Lösung im Vacuum bis zur beginnenden Krystallisation; die Krystalle wurden abgesaugt, von Neuem in Wasser gelöst und die Lösung abermals im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Krystallisation eingedampft. Die Säure muss *kalt* mit den Carbonaten neutralisirt werden, weil die Salze mit Ausnahme des sehr beständigen Calcium-

¹⁾ Erste Mittheilung: Doebner, diese Annalen **311**, 129 (1900).

²⁾ Diese Annalen **100**, 1 (1856); **110**, 316 (1859); **126**, 129 (1863).

³⁾ Diese Annalen **198**, 203 (1879).

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 580 (1881).

salzes beim Kochen in glycolsäure und oxalsäure Salze zerfallen.

Von den Salzen sind leicht löslich in Wasser, aber schwer löslich in Alkohol: das Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium-, Aluminium-, Nickel- und Cobaltsalz; schwerer löslich in Wasser und Alkohol sind die Salze des Calciums, Baryums und Strontiums.

Die Salze der Glyoxylsäure krystallisiren sämmtlich, mit Ausnahme des Ammoniumsalzes, mit Krystallwasser, und zwar das Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Nickel- und Cobaltsalz mit einem, das Calcium-, Baryum- und Strontiumsalz mit zwei, das Magnesiumsalz mit drei Mol. Wasser. Sie verlieren ihr Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure nicht, sondern erst bei längerem Erhitzen auf 105—110°. Zur Analyse wurden die Salze daher im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und dann durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen auf 105—110° vom Krystallwasser befreit.

Das *Natriumsalz* wurde in weissen, undeutlichen Krystallen erhalten, welche an der Luft langsam Wasser anziehen. Aus der concentrirten wässrigen Lösung wird es durch absoluten Alkohol als weisser Niederschlag gefällt.

- I. 0,4237 g, im Exsiccator getrocknet, verloren bei 110° 0,0683 g und hinterliessen 0,1942 CO_3Na_2 , entsprechend 0,0843 Na.
 II. 0,4822 g verloren 0,0774 g und gaben 0,2970 SO_4Na_2 , entsprechend 0,0962 Na.

	Berechnet für $\text{CHO.COONa} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	15,79	16,12	16,05
Na	20,17	19,90	19,95

Das *Kaliumsalz* bleibt nach dem Eindunsten über Schwefelsäure im Vacuum als rein weisse, trockne, krystallinische, stark hygroskopische Masse zurück. Es ist ebenfalls leicht löslich in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt.

- I. 0,5103 g, im Exsiccator über SO_4H_2 getrocknet, verloren bei 110° 0,0718 g und hinterliessen 0,2691 $\text{CO}_3\text{K}_2 = 0,1521 \text{ K}$.
 II. 0,4805 g, im Exsiccator über SO_4H_2 getrocknet, verloren bei 110° 0,0673 g und gaben 0,3202 $\text{SO}_4\text{K}_2 = 0,1435 \text{ K}$.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{CHO.COOK} + \text{H}_2\text{O}$		I.	II.
H_2O	13,85	14,07	14,00
K	30,00	29,80	29,86

Das *Calciumsalz* ist das bisher am genauesten untersuchte Salz der Glyoxylsäure und zugleich auch das beständigste. Die durch Neutralisation von Glyoxylsäurelösung mit frisch gefälltem kohlensauren Kalk erhaltene Lösung wird heiss filtrirt und auf dem Wasserbade stark eingedampft; beim Erkalten scheidet sich das Salz in weichen Krystallnadeln ab, welche an der Luft getrocknet werden. Aus verdünnter wässriger Lösung erhält man es in Form prismatischer Krystalle. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

0,3452 g, im Exsiccator über Cl_2Ca getrocknet, verloren bei 110° 0,0565 und hinterliessen nach starkem Glühen im Platintiegel 0,0869 $\text{CaO} = 0,0621 \text{ Ca}$.

Berechnet für		Gefunden
$(\text{CHO.COO})_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$		
H_2O	16,22	16,37
Ca	18,02	17,99

Das *Baryumsalz* wurde in weissen, rhombischen Krystallen erhalten. Es ist in Wasser leichter löslich als das Calciumsalz, aber bei weitem nicht so beständig wie dieses.

I. 0,3220 g, im Exsiccator über Cl_2Ca getrocknet, verloren bei 110° 0,0368 g und hinterliessen 0,1988 $\text{CO}_3\text{Ba} = 0,1382 \text{ Ba}$.

II. 0,4012 g verloren 0,0459 g und hinterliessen 0,2926 $\text{SO}_4\text{Ba} = 0,1720 \text{ Ba}$.

Berechnet für		Gefunden	
$(\text{CHO.COO})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$		I.	II.
H_2O	11,28	11,43	11,44
Ba	43,01	42,91	42,87

Das *Strontiumsalz* krystallisirt in luftbeständigen, undeutlichen Krystallen, ist beständiger als das Baryumsalz und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse.

I. 0,3825 g, im Exsiccator über Cl_2Ca getrocknet, verloren bei 110° 0,0521 H_2O und hinterliessen 0,2600 $\text{SO}_4\text{Sr} = 0,1236 \text{ Sr}$.

II. 0,3414 g verloren 0,0462 g und hinterliessen 0,2322 $\text{SO}_4\text{Sr} = 0,1104 \text{ Sr}$.

	Berechnet für (CHO.COO) ₂ Sr + 2 H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	13,38	13,62	13,53
Sr	32,48	32,30	32,32

Das *Magnesiumsalz* wurde durch Fällen seiner concentrirten wässrigen Lösung mit absolutem Alkohol als weisses, amorphes Pulver erhalten. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und äusserst hygroskopisch.

- I. 0,4520 g, im Vacuum über SO₄H₂ getrocknet, verloren bei 110° 0,1103 g und hinterliessen 0,2450 SO₄Mg = 0,0490 Mg.
 II. 0,3774 g verloren 0,0920 g und hinterliessen 0,1976 SO₄Mg = 0,0395 Mg.

	Berechnet für (CHO.COO) ₂ Mg + 3 H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	24,11	24,40	24,38
Mg	10,87	10,84	10,47

Das *Aluminiumsalz* bleibt nach dem Eindunsten seiner wässrigen Lösung als weisses, feinkrystallinisches, luftbeständiges Pulver zurück, welches in Wasser leicht löslich ist. Da es nur ein Mol. Krystallwasser enthält, gehört es zu den wenigen Salzen der Glyoxylsäure, welche zu wenig Wasser enthalten, um sich von der Säure CH(OH)₂.COOH abzuleiten.

- I. 0,4067 g, über Cl₂Ca getrocknet, verloren bei 110° 0,0293 g und hinterliessen 0,07726 Al₂O₃ = 0,0409 Al.
 II. 0,3242 g verloren bei 110° 0,0232 g und hinterliessen 0,0617 Al₂O₃ = 0,0327 Al.

	Berechnet für (CHO.COO) ₃ Al + H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	6,82	7,20	7,16
Al	10,23	10,06	10,09

Das *Nickel-* und *Cobaltsalz* wurden erhalten durch Fällen ihrer concentrirten Lösungen durch Alkohol. Das Nickelsalz ist ein hellgrünes, amorphes, luftbeständiges Pulver, das Cobaltsalz ein rothes, amorphes Pulver. Beide Salze lösen sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit in Wasser auf.

Nickelsalz.

I. 0,4052 g, im Exsiccator über SO_4H_2 getrocknet, verloren bei 110° 0,0342 g und gaben nach dem Abrauchen mit SO_4H_2 0,2840 $\text{SO}_4\text{Ni} = 0,1081 \text{ Ni}$.

II. 0,3772 g verloren 0,0392 H_2O und gaben 0,2535 $\text{SO}_4\text{Ni} = 0,0965 \text{ Ni}$.

Berechnet für		Gefunden	
$(\text{CHO.COO})_2\text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$		I.	II.
H_2O	8,07	8,45	8,37
Ni	26,35	26,68	25,59

Cobaltsalz.

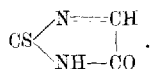
I. 0,3420 g, im Exsiccator über SO_4H_2 getrocknet, verloren 0,0288 g und gaben 0,2346 $\text{SO}_4\text{Co} = 0,0893 \text{ Co}$.

II. 0,3215 g verloren 0,0269 g und gaben 0,2212 $\text{SO}_4\text{Co} = 0,0842 \text{ Co}$.

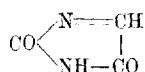
Berechnet für		Gefunden	
$(\text{CHO.COO})_2\text{Co} + \text{H}_2\text{O}$		I.	II.
H_2O	8,07	8,42	8,36
Co	26,46	26,11	26,19

Das Silbersalz der Glyoxylsäure wird durch Fällung einer concentrirten Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat als ein krystallinischer, weisser Niederschlag erhalten, welcher sich schon nach kurzer Zeit violett färbt. Beim Erwärmen des Niederschlages tritt sofort Schwärzung ein.

2. Glyoxylsäure und Sulfoharnstoff.

Glyoxylthiocarbamid,

Bei Einwirkung von einem Mol. Glyoxylsäure auf zwei Mol. Harnstoff hat bekanntlich Grimaux⁵⁾ das Allantoïn erhalten. Der durch Wechselwirkung von einem Mol. Harnstoff auf ein Mol. Glyoxylsäure zu erwartende Glyoxylharnstoff

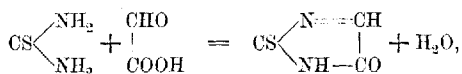


ist bisher auf diesem Wege nicht erhalten worden. Es gelang uns selbst unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nicht,

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, II, 1131.

ein Glyoxylmonoureid aus Glyoxylsäure und Harnstoff darzustellen; stets entstand nur Allantoin.

Dagegen entsteht merkwürdigerweise bei Einwirkung von Sulfoharnstoff auf Glyoxylsäure nicht ein geschwefeltes Allantoin, sondern, indem nur ein Mol. Sulfoharnstoff mit einem Mol. Glyoxylsäure in Reaction tritt, entsprechend der Gleichung



ein Thiomonoureid der Glyoxylsäure.

Giebt man zu einem Mol. einer wässrigen circa 20 procentigen Lösung von Glyoxylsäure ein Mol. festen Sulfoharnstoff und erwärmt gelinde im Wasserbade, so färbt sich das Gemisch in dem Maasse wie der Sulfoharnstoff in Lösung geht, stark gelb und scheidet einen rothbraunen, krystallinischen Körper ab. In Folge einer Nebenreaction tritt eine geringe Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von etwas Schwefel ein. Nach circa $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen unterbricht man die Reaction, kühlt etwas ab und saugt dann den Niederschlag ab. Aus dem Filtrate scheiden sich bei weiterem Erwärmen im Wasserbade nochmals gefärbte Krystalle ab, welche den Schmelzpunkt 172° haben. Diese Krystalle sind aber ein Gemenge von Sulfoharnstoff und dem rothbraunen Körper, welches nicht getrennt werden konnte.

Der auf dem Filter zurückbleibende, intensiv rothbraune Körper wird mit etwas heissem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Um ihn von einer geringen Beimischung von Schwefel zu befreien, wird er zweimal mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt.

Das reine Product ist ein rothbrauner, krystallinischer Körper, der aus heissem Wasser in schönen deutlichen Nadelchen krystallisirt. Er ist sehr beständig, schmilzt noch nicht bei 250° , sondern verkohlt bei höherer Temperatur, ist fast nicht löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Aceton und anderen

organischen Lösungsmitteln. In Natronlauge löst er sich mit intensiv rother Farbe, in Ammoniak mit gelbrother Farbe. In Eisessig und verdünnten Mineralsäuren ist er unlöslich; aus seinen alkalischen Lösungen wird er durch Säuren, jedoch nur unvollständig, gefällt. Der Körper hat die Zusammensetzung $C_8H_2N_2OS$.

I. 0,0840 g gaben 17,60 ccm Stickgas bei $7,8^\circ$ und 755 mm Druck = 24,63 pC. N.

II. 0,0920 g gaben 18,60 ccm Stickgas bei $6,8^\circ$ und 757,5 mm Druck = 24,51 pC. N.

III. 0,1047 g gaben $0,1209 CO_2 = 0,03297 C$ und $0,0212 H_2O = 0,0023 H$.

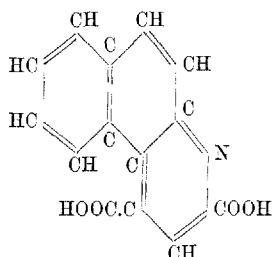
IV. 0,1245 g gaben $0,2556 SO_4Ba = 0,0351 S$.

	Berechnet für $C_8H_2N_2OS$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	31,58	31,49	—	—	—
H	1,75	1,91	—	—	—
N	24,56	—	25,24	24,51	—
S	28,07	—	—	—	28,19

Aus der Analyse ergibt sich also, dass nicht, wie nach der Bildung des Allantoins anzunehmen war, zwei Mol. Sulfharnstoff mit einem Mol. Glyoxylsäure ein geschwefeltes Allantoin gebildet haben, dass vielmehr nur je ein Mol. beider Körper in Reaction tritt. Nach der Analyse ist der Körper als ein Glyoxylthiocarbamid aufzufassen.

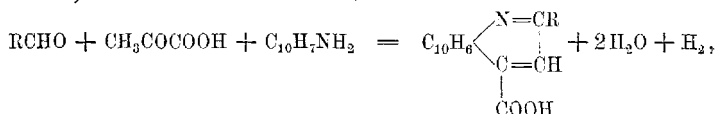
Glyoxylsäure, Brenztraubensäure und β -Naphtylamin.

3. *Synthese der β -Naphthochinolin- $\alpha\gamma$ -dicarbonsäure,*

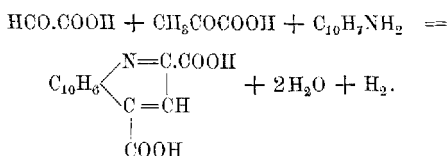


Eine nur den Aldehyden eigenthümliche Reaction, die Synthese von α -Alkyl- β -naphthocinchoninsäuren durch Ein-

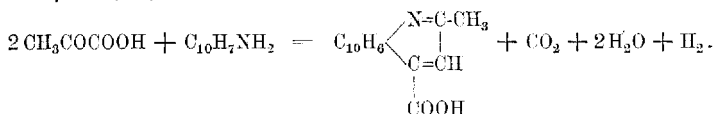
wirkung von Aldehyden auf Brenztraubensäure und β -Naphtylamin⁶⁾ in alkoholischer Lösung:



lässt sich mit bestem Erfolge auch auf die Glyoxylsäure anwenden. Glyoxylsäure, Brenztraubensäure und β -Naphtylamin reagiren unter Bildung der β -Naphthochinolin- α -dicarbonsäure:



15,5 g β -Naphtylamin werden in etwa 250 ccm absoluten Alkohols gelöst und zu dieser Lösung 10 g reine Glyoxylsäure und 9,6 g Brenztraubensäure zugegeben. Die Mischung wird im Wasserbade drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schon nach kurzem Erwärmen beginnt die Ausscheidung der β -Naphthochinolin- α -dicarbonsäure in gelben, kleinen Kry stallen. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit saugt man die Säure ab und wäscht etwas mit Weingeist nach. Aus der Mutterlauge scheidet sich nach dem Eindampfen ein krystallinisches Nebenproduct vom Schmelzp. 310° ab, die α -Methyl- β -naphthocinchoninsäure⁷⁾, welche aus Brenztraubensäure allein mit β -Naphtylamin entsteht:



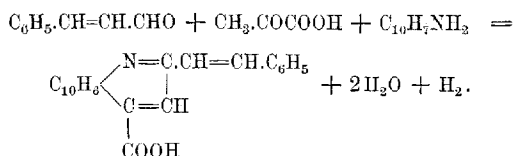
Zur Reinigung wird die Dicarbonsäure aus heissem Wein geist umkrystallisirt. Man erhält sie auf diese Weise in schönen, gelben Nadelchen vom Schmelzp. 288° . Sie ist kaum löslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform

⁶⁾ Doebner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 352, 2020.

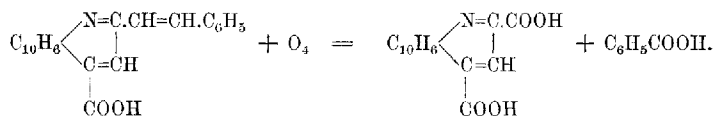
⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2020.

und kaltem Alkohol; leichter dagegen in heissem Weingeist. In Alkalien und Alkalicarbonaten ist sie leicht löslich.

Der auf diese Weise entstandene Körper erweist sich als identisch mit der β -Naphtochinolin- $\alpha\gamma$ -dicarbonsäure, welche Doebner und Peters⁸⁾ durch Oxydation der α -Cinnamenyl- β -naphtocinchoninsäure erhielten. Die α -Cinnamenyl- β -naphtocinchoninsäure wird erhalten durch mehrstündiges Kochen molekularer Gewichtsmengen β -Naphtylamin, Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung und bildet sich analog der oben angeführten Reaction nach der Gleichung



Bei der Oxydation der α -Cinnamenyl- β -naphtocinchoninsäure mit Kaliumpermanganat in der Kälte spaltet sich die dem Pyridinkerne benachbarte Aethylengruppe und unter Anlagerung von Sauerstoff entsteht die β -Naphtochinolin- $\alpha\gamma$ -dicarbonsäure neben Benzoösäure:



Die Analyse der synthetisch mittelst Glyoxylsäure dargestellten β -Naphtochinolin- $\alpha\gamma$ -dicarbonsäure ergab:

- I. 0,2004 g gaben 9,2 ccm Stickgas bei 7,1° und 755 mm Druck = 5,54 pC. N.
- II. 0,2030 g gaben 0,5035 CO₂ = 0,1370 C und 0,0697 H₂O = 0,0077 H.
- III. 0,1487 g gaben 0,3678 CO₂ = 0,1003 C und 0,0578 H₂O = 0,0064 H.

⁸⁾ Doebner und Peters, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1240 (1890).

	Berechnet für $C_{15}H_9NO_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	67,42	—	67,50	67,45
H	3,37	---	3,30	3,39
N	5,24	5,54	—	—

Löst man die β -Naphtochinolin- $\alpha\gamma$ -dicarbonsäure vorsichtig in Ammoniak und setzt zu der Lösung Silberlösung, so fällt das Silbersalz der Dicarbonsäure als schweres, weisses Pulver aus.

0,3240 g hinterliessen 0,1473 Ag = 45,45 pC. Ag.

	Berechnet für $C_{15}H_7NO_4Ag_2$	Gefunden
Ag	44,91	45,45

Die Ausführbarkeit dieser für die Aldehyde specifischen Synthese mittelst Glyoxylsäure ist ein weiterer Beweis für den Aldehydcharakter dieser Säure.
