

dafs es ein präformierter, d. h. natürlicher Bestandteil der *flores Koso* ist.

2. Das konstante Auftreten des Isobuttersäuregeruchs und reichlicher Mengen amorpher rotbrauner Nebenprodukte sprechen dafür, dafs die chemische Umwandlung des Kosotoxins in Kosin kein sehr einfacher Vorgang ist, wie denn auch vor der Hand der Vergleich der elementaren Zusammensetzung und der Molekulargewichte beider Körper einfache Beziehungen derselben, wie z. B. die eines Hydrates zu einem Anhydrid nicht erkennen lassen.

Die Untersuchung des Kosotoxins in chemischer und pharmakologischer Beziehung wird im hiesigen pharmakologischen Institute fortgesetzt.

Leipzig im Dezember 1893.

## Zur Darstellung der Glyoxylsäure.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 14. 1. 1894)

Wenn man das von Debus (Liebig's Annalen 100. 1, Kekulé Band II. Seite 20) stammende Rezept kritisch prüft — 220 g. Alkohol von 80 pCt. werden mit 100 g. Wasser, dieses mit 200 g. rother rauchender Salpetersäure in hohen schmalen Flaschen unterschichtet — so muss man sich fragen, welchen Zweck eigentlich die übergrofse Menge des Alkohols hat. Denn angenommen, die Glyoxylsäure entstände aus Letzterem in theoretischer Ausbeute durch Oxydation, so würden auf ein Molekül Alkohol immerhin zwei Moleküle Salpetersäure erforderlich sein gemäfs der Gleichung:



Dieselbe Menge Salpetersäure würde nötig sein, wenn an Stelle der Glyoxylsäure Oxalsäure erzeugt würde, in dem Falle müfste die Salpetersäure bis zu Stickstoff reduziert werden. Nun entstehen in dem Prozesse neben vorgenannten Verbindungen noch Essigsäure, Glycolsäure und Glyoxal, deren Erzeugung bei weitem weniger Sauerstoff erfordert. Acetaldehyd konnte ich unter den Oxydationsprodukten nicht auffinden, ich vermute seine Bildung

in dem Prozesse, nicht darum, weil, wie ich gefunden habe, aus Acetaldehyd Glyoxylsäure gewonnen werden kann, (Ber. d. d. chem. Ges. XI. 1784) sondern weil ich seinen Geruch hin und wieder wahrgenommen habe. Auch die von Debus gefundene Ameisensäure vermochte ich unter den von mir innegehaltenen Versuchsbedingungen nicht nachzuweisen. Dagegen konstatierte ich die reichliche Bildung von Aethylnitrit, welches sich in Folge seines niedrigen Siedepunktes, unterstützt von der andauernden Gasentwicklung, verflüchtigt und hierdurch eine Quelle bedeutenden Verlustes darstellt, wenn nicht für Kondensation Sorge getragen wird. Bei niedriger Temperatur sondert sich eine Aethylnitrit reiche Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, welche abgehoben werden kann. Nach dem Verseifen des Aethylnitrits mit reinem Kali läßt sich die Salpetrigsäure durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen. Das Aethylnitrat scheidet auf Zusatz von Phenylhydrazin und Essigsäure ein charakteristisch riechendes Oel ab, verhält sich also diesbezüglich ähnlich der Salpetrigsäure. Sein Verhalten bedingt, daß sich die Entwicklung des Prozesses nicht mittelst Phenylhydrazin kontrollieren läßt.

Beim Operieren in niedriger Temperatur kann die Abscheidung langer, farbloser, von Gasblasen über der grünen Zone schwebend gehaltener Nadeln beobachtet werden. Diese Nadeln erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Oxalsäure.

Werden die zur Darstellung der Glyoxylsäure dienenden Ausgangsmaterialien in genügend kaltem Zustande angewendet, so erfolgt die Vermischung auch dann ausserordentlich träge, wenn die Gefäße in einem tagsüber geheizten, frostfreien Zimmer stehen. Noch nach vier Wochen kann die Bodenschicht aus gelber Salpetersäure bestehen, ein brüskes Vermischen führt auch dann zu gewalt-samer, Verlust bringender Reaktion. Hat sich die Vermischung vollzogen, so empfiehlt es sich, wie auch Debus angiebt, die Flüssigkeit noch einige Tage in der Nähe des Ofens, d. h. bis zum Aufhören der Gasentwicklung stehen zu lassen. Die Salpetersäure ist dann nahezu aufgebraucht und die Weiterverarbeitung der Mischung hat keine heftigere Nachoxydation im Gefolge. Sollte eine solche nach dem Concentrieren doch eintreten, so läßt sich ihre Entwicklung durch Zutropfen von etwas Alkohol unterdrücken. Die

Weiterverarbeitung der Flüssigkeit geschieht nun so, daß dieselbe mit Anwendung eines Wasserbades zunächst aus einer tubulierten Retorte destilliert wird. Durch den Tubulus geht die Trichterröhre eines Scheidetrichters, der mit Portionen der Flüssigkeit gefüllt wird. Rasch destilliert Aethylnitrit ab. Dasselbe sammelt sich auf dem langsam abdestillierenden, lediglich Essigsäure enthaltenden, darum ammoniakalische Silberlösung nicht reduzierenden Wasser. Aethylnitrit und saures Wasser werden mittelst des Scheidetrichters von einander getrennt, und Ersteres bei erneuter Darstellung der Glyoxylsäure dem Alkohol beigemischt.

Beim Neutralisieren der stark gewässerten Essigsäure mit kohlen saurem Kalk wird noch etwas Aethylnitrit abgeschieden, welches gleichfalls in der angegebenen Weise Verwendung findet. Das gewonnene Calciumacetat besitzt die bekannten Eigenschaften.

O. 4007 g Salz lieferten O. 1413 g Kalk oder 25,19% Ca.

Berechnet  $(C_2H_3O_2)_2Ca$  für Ca : 25,32%.

Die vorgenannten Resultate werden gewonnen, wenn die D e b u s ' sche Vorschrift folgende Fassung erhält, welche eine bedeutende Alkoholersparnis zur Folge hat:

Je 100 Cbc. nicht über 5° C warme Salpetersäure von 1.48 spec. Gew. werden in 44 Ctm. hohen Cylindern mit Hülfe einer G a y - L u s s a c Bürette mit 27 Cbc Wasser vorsichtig bedeckt, dann werden 50 Cbc Alkohol abs. ebenso vorsichtig eingetragen. Wasser und Alkohol werden an dem Gefäßrand niederfließen gelassen, was besonders leicht und ganz gefahrlos gelingt, wenn die Cylinder 7 Ctm. vom oberen Rande ab ausgebuchtet sind. Die Cylinder werden mit Uhrgläsern bedeckt. An die Stelle der Einschnürung wird ein kleines Uhrglas gebracht, welches im Laufe der Operation hin und wieder mit etwas kaltem Alkohol bedeckt wird. Treten über der Flüssigkeit rote Dämpfe auf, so beseitigt man sie, indem man an der Cylinderwand einen Tropfen Alkohol niederfließen läßt.

Bezüglich der weiteren Verarbeitung verweise ich auch auf meine Abhandlung: Beitrag zur Kenntnis der Glyoxylsäure, Liebigs Annalen 198, 206. Außer dem daselbst erwähnten Kalksalz von der Zusammensetzung  $(C_2H_3O_4)_2 Ca$  vermag die Glyoxylsäure noch ein wasserreicheres Salz zu bilden. Dieses scheidet sich aus der kalten verdünnten Lösung allmählich aus. Es besitzt die Zusammensetzung

$(C_2H_3O_4)_2 Ca + 2 H_2O$  und verliert das beigeschriebene Wasser bei kurzem Erhitzen auf  $110^0$

0,242 g lufttrockenes Salz lieferten 0,0528 g Kalk oder 15.58 % Ca.  
Berechnet für obige Formel: 15.50% Ca.

Die Glyoxylsäure ist mit Wasserdämpfen, namentlich in konzentrierter Lösung stark flüchtig und riecht erstickend. Sie liefert bekanntlich ein schön krystallisierendes Oxim, wenn ihre mit Soda neutralisierte Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wird. Auf diese Weise wenigstens habe ich fragliche Verbindung unmittelbar nach dem Bekanntwerden der Reaktion dargestellt und Herrn Prof. V. Meyer in Göttingen privatim darüber berichtet. Die Glyoxylsäure liefert ein charakteristisches Hydrazon. Es entsteht, wenn die wässrige Lösung der Säure mit Phenylhydrazin versetzt wird. Beim Uebergießen des auf einer Uhrschale ausgebreiteten Hydrazons mit konzentrierter Schwefelsäure bilden sich um die einzelnen Partikelchen braunrote Höfe und die Schwefelsäure wird von blaugrünen Schlieren durchzogen. Diese verschwinden beim Umschütteln, allmählich verblasst die Säure wieder. Wenn die wässrige Lösung des Calciumglyoxylats mit Phenylhydrazin geschüttelt wird, so entsteht nur eine gelbe Trübung und erst nach Zusatz von Essigsäure fällt ein Haufwerk feiner Nadeln aus. Dies Verhalten scheint anzudeuten, daß das Calciumglyoxylat das gebundene Wasser in besonderer Form enthält und darum eine andere Constitution hat wie die freie Säure.

In dem beschriebenen Prozeß entsteht bekanntlich neben Glyoxylsäure stets Glycolsäure. Die Kalksalze beider Säuren lassen sich in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser unschwer von einander trennen, wenn sie mit einander vermischt werden. Bei der gemeinsamen Erzeugung der beiden Säuren in dem besprochenen Prozesse verestert sich eine gewisse Menge derselben zu einem durch andauernde Behandlung mit Wasser allmählich aufspaltbaren Produkt, welches nach der Neutralisation mit Kreide ein in Wasser sehr leicht lösliches, zersetzliches, durch Alkohol spaltbares Salz liefert, welches nicht in Krystallen zu gewinnen ist. Einer solcher Veresterung ist die Glyoxylsäure allein fähig, das Produkt derselben liefert ein Kalksalz von den eben beschriebenen Eigenschaften. Diese Salze müssen mittelst Alkohol von dem

Glyoxal getrennt werden. In Folge ihrer Zersetzlichkeit verunreinigen die Spaltungsprodukte das Glyoxal. Werden die Salzlösungen verdampft, so nehmen sie saure Reaktion an und es verflüchtigt sich Glyoxylsäure, welche an dem erstickenden, dem Formaldehyd ähnlichen Geruch kenntlich ist. Dem Verdampfungsrückstand kann mittelst Alkohol freie Glyoxylsäure entzogen werden. Das zurückbleibende Kalksalz liefert im exsiccatorrocknen Zustand verglüht die 9,94% Calcium entsprechende Kalkmenge. — Zufällig verlangt ein Salz von der Zusammensetzung  $C_2H_3$  ca  $O_4 + C_2H_4O_4$  9,85% Ca. Darnach scheint der bimolekularen Form eine größere Beständigkeit innezuwohnen, wie der höher (tri?) molekularen Form.

Wird Kalkbrei in die kalte wässrige Lösung dieser Salzgemische eingetragen, so scheidet sich unter beträchtlicher Temperaturerhöhung eine Salzmasse aus, welche durch Wasser in wenig Calciumglycolat und viel Calciumglyoxylat zerlegt wird. Die Benutzung des Phenylhydrazins leistet bei dieser Diagnose bessere Dienste wie die Analyse, denn die Glycolsäure reagiert mit Phenylhydrazin nicht wie die Glyoxylsäure. Der von mir in der oben citirten Abhandlung empfohlene Wasserzusatz ist sonach zu ersetzen.

Uebrigens liefert die Glyoxylsäure beim Kochen z. B. mit Essigsäureanhydrid ein klebriges, zähes Acetat, welches von kaltem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, sehr allmählich in Glyoxylsäure und Essigsäure aufgespalten wird, wie sich mittelst Phenylhydrazin nachweisen läßt. Die wässrige Lösung verlangt zur Neutralisation nur wenig Calciumcarbonat, das erzielte Kalksalz krystallisiert nicht. Seine Lösung säuert beim Eindampfen nach, das mit Alkohol gefällte Salz reagiert ebenfalls sauer.

Darmstadt, 13. Januar 1894. Chem. Tech. Lab. (Privat).

---