

Die festen Salze der Ameisensäure und Essigsäure erklären sich genügend mit der normalen Volumconstitution des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs, wie sich dieselbe auch für die flüssigen Säuren der Fettreihe, ihre Derivate und Aetherarten ergeben hat. Polymerien sind bis jetzt nicht angedeutet.

Karlsruhe, den 8. Juli 1881.

298. Robert Otto und Heinrich Beckurts: Zur Frage nach der Constitution der Glyoxylsäure.

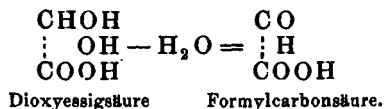
[Aus dem chem. Laborat. der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

Hinsichtlich der Constitution der von Debus unter den Produkten der Oxydation des Aethylalkohols mittelst Salpetersäure entdeckten und zuerst auch von diesem Forscher sorgfältig untersuchten Glyoxylsäure sind bekanntlich die Ansichten der Chemiker getheilt. Während die Einen die Säure, wie das anfänglich auch Debus gethan, entsprechend der Formel $C_2H_4O_4$, als Dioxyessigsäure:



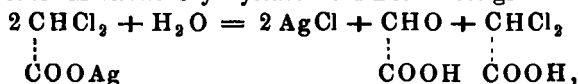
auffassen, nehmen die Anderen an, dass sie die Elemente eines Moleküles Wasser weniger, als Dioxyessigsäure, beherberge, und halten sie für die einfachste Aldehydsäure für Formylcarbonsäure.



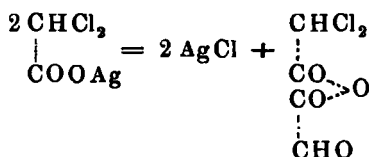
Da es bekannter Maassen nicht möglich ist, der Säure die letzten Reste Wasser zu entziehen, ohne sie zu zersetzen, so lässt sich die Controverse direkt, d. h. auf dem Wege der Analyse der freien Verbindung, nicht entscheiden. Wenn auch ihre chemischen Reaktionen, abgesehen von dem beide Auffassungsweisen zulassenden Verhalten gegen Phosphorpentabromid, sie als Aldehydsäure erscheinen lassen, so spricht doch zu Gunsten der anderen Ansicht ihre Bildungsweise aus Dibromessigsäure, bei Einwirkung von Kalilauge oder Silberoxyd, sowie namentlich die Thatsache, dass nur ihr Ammonsalz wasserfrei krystallisirt und allein auf die Formylcarbonsäure bezogen werden kann, während alle anderen bislang untersuchten Salze, da sie Wasser enthalten und nicht ohne Zersetzung in wasserfreie Salze, d. h. Salze der letzteren Säure, verwandelt werden können, es zweifelhaft erscheinen

lassen, ob sie Krystallwasser enthaltende Salze der Aldehydsäure oder gleiche resp. wasserfreie der Dioxyessigsäure repräsentiren ¹⁾.

Bei Gelegenheit unserer vor Kurzem in diesen Berichten (XIV, 576) veröffentlichten „Studien über das Verhalten der Silbersalze von halogensubstituirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ beim Erhitzen mit Wasser und für sich“ fanden wir unter Anderem, dass dichloressigsäures Silber beim Erhitzen in Wasser schnell und glatt in Chlorsilber und ein Gemenge gleicher Moleküle Glyoxylsäure und Dichloressigsäure übergeht:



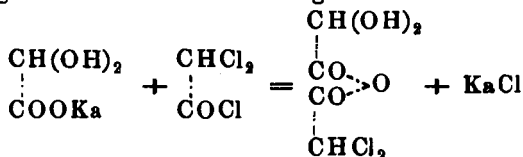
im trocknen Zustande jedoch bei ungefähr 80° , im Wesentlichen der Gleichung:



entsprechend, sich in Chlorsilber und eine Verbindung zerlegt, welche auf Grund ihres chemischen Verhaltens nur als ein gemischtes Anhydrid der Dichloressigsäure und Glyoxylsäure angesehen werden kann.

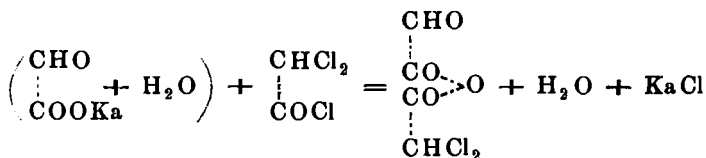
Die Bildung dieser Verbindung aus einem wasserfreien Salze, dem Silberdichloracetat, und bei Ausschluss von Wasser, dürfte ein schwerwiegendes Argument für die Berechtigung der Auffassung der fraglichen Säure als Formylcarbonsäure sein.

Einen fernerer Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme erblicken wir in dem Verhalten des Kaliumsalzes der Glyoxylsäure gegen das Chlorid der Dichloressigsäure. Die Zusammensetzung des Kaliumglyoxylates entspricht der Formel $C_2H_2KaO_4$; das Salz wird von den Anhängern der einen Ansicht als wasserfreies dioxyessigsäures Kalium, von denen der anderen als formylcarbonsäures Kalium + einem Moleküle Krystallwasser aufgefasst. Wenn nun das streitige Wassermolekül zu der Constitution des Salzes gehörte, so müsste dieses durch Dichloressigsäurechlorid nach Gleichung:

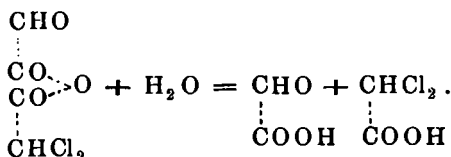


¹⁾ Ganz ausführlich und sehr übersichtlich hat neuerdings E. v. Meyer in der von ihm bearbeiteten 2ten Auflage des „Ausführlichen Lehr- und Handbuchs der Organischen Chemie“ von H. Kolbe diesen Gegenstand, im Capitel „Glyoxylsäure“ Bd. I. S. 618 ff., behandelt.

in Dioxyessigsäuredichloressigsäureanhydrid, im anderen Falle aber zunächst in das auch beim Erhitzen von dichloressigsäurem Silber sich bildende Dichloressigsäureglyoxylsäureanhydrid übergeführt werden, welches dann seinerseits durch das bei der Reaktion frei werdende Krystallwasser sofort in ein Gemenge gleicher Moleküle Formylcarbonsäure und Dichloressigsäure zersetzt werden würde, da ja erfahrungsmässig (vergl. die oben citirte Abhandlung) dieses gemischte Anhydrid ausnehmend leicht diese Umwandlung erleidet:



und



Wir haben deshalb die Einwirkung von Dichloracetylchlorid auf Kaliumglyoxylat studirt.

Zu dem Zwecke wurde von uns zunächst aus Dichloressigsäure und Phosphortrichlorid das noch unbekannte Dichloracetylchlorid dargestellt. Die Verbindung bildet sich schon bei kurzem Erwärmen der genannten Körper (3 Mol. Säure auf 1 Mol. PCl_3) und lässt sich, von der gleichzeitig entstehenden phosphorigen Säure abdestillirt, leicht durch ein- bis zweimalige fraktionirte Destillation in den Zustand völliger Reinheit überführen. Sie bildet eine wasserhelle, an der Luft rauchende und stechend riechende, bei $107-108^\circ$ siedende Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und dadurch fast sofort in Dichloressigsäure, durch Alkohol ebenso leicht in Dichloressigsäureäther und durch wässriges Ammoniak in bei $96-97^\circ$ schmelzendes Amid übergeführt wird. (Das Amid der Dichloressigsäure soll nach Geuther ¹⁾ bei 96° , nach Pinner und Fuchs ²⁾ bei 98° schmelzen.)

0.405 g gaben $1.195 \text{ AgCl} = 0.2956 = 72.9 \text{ pCt. Chlor.}$

Die Formel $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COCl}$ verlangt 72.2 pCt. Cl.

Gleiche Moleküle dieses Chlorids und glyoxylsäuren Kaliums wirkten schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft aufeinander

¹⁾ Jahresbericht d. Chemie 1864, S. 317.

²⁾ Diese Ber. X, 1066.

ein; von der entstandenen teigigen, gelblichen Masse (dem Gemenge von Kaliumchlorid und gemischtem Anhydrid oder von Glyoxylsäure und Dichloressigsäure) konnte das Organische nicht ohne wesentliche Zersetzung abdestillirt werden, wogegen sich das Letztere durch Eintragen des Produktes in kleinen Antheilen in kalten, absoluten Alkohol, ohne jede wahrzunehmende Reaction mit Hinterlassung von Chlorkalium aufnehmen liess und so eine Flüssigkeit entstand, aus welcher durch sofortigen Wasserzusatz keine Spur von Dichloressigsäureäther gefällt wurde und die lediglich eine Lösung von Dichloressigsäure und Glyoxylsäure darstellte. Dieselbe wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Kaliumcarbonat neutralisirt und das Gemenge der beiden Kaliumsalze, wie in der mehrfach angezogenen Abhandlung von uns ausführlich beschrieben worden ist, getrennt. Das so resultirende, in Alkohol unlösliche Kaliumsalz, durch nochmaliges Aufnehmen in Wasser und Fällung mit Alkohol gereinigt, zeigte alle Eigenschaften des glyoxylsauren Salzes und 0.2465 g desselben gaben im lufttrockenen Zustande $0.166 \text{ Ka}_2\text{SO}_4$, entsprechend $0.0744 \text{ 56} = 30.2 \text{ pCt. Kalium}$. Glyoxylsaures Kalium enthält 30.1 pCt. Ka .

Das in Weingeist lösliche und durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol gereinigte Salz besass die Eigenschaften des dichloressigsäuren Kaliums.

0.285 g des lufttrocknen Salzes gaben $0.1495 \text{ Ka}_2\text{SO}_4 = 0.06711 = 23.5 \text{ pCt. Kalium}$. Kaliumdichloracetat erfordert 23.3 pCt. Ka .

Auf Grund dieses Verhaltens des Reaktionsproduktes muss man annehmen, dass dasselbe neben Chlorkalium keine Anhydridverbindung, sondern nur freie Glyoxylsäure und Dichloressigsäure enthalten hat, woraus weiter gefolgert werden darf, dass das streitige Wassermolekül in dem glyoxylsauren Kalium und folgerichtig auch in den anderen in Betracht kommenden Salzen der Säure als Krystallwasser enthalten ist und dass die Glyoxylsäure die einfachste der Formel $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ entsprechende Aldehydsäure darstellt. Dass sich dieses Wasser nicht ohne Zersetzung des Salzes eliminiren lässt, kann hiernach als ein Argument gegen die Richtigkeit dieser Ansicht nicht beigebracht werden, da ohnehin nicht alle Salze mit unzweifelhaftem Krystallwasser dieses, ohne selbst zersetzt zu werden, abzugeben im Stande sind.