

73) Synthese der Glycerinsäure durch Vermittlung der Monochlormilchsäure;von *Eugen Frank*.

(Aus der Dissertation des Verfassers. Würzburg 1880.)

Glycerinsäure, Betajodpropionsäure, Hydracrylsäure und Acrylsäure sind bekanntlich genetisch sehr nahe verwandte Körper, welche namentlich betreffs der Ursache ihrer sauren Natur von analoger Constitution sein müssen. Allgemein als Carboxylverbindungen wie andere einbasische Säuren aufgefaßt, wurden ihnen von Wislicenus*) aus hier nicht weitläufig zu wiederholenden Gründen andere Constitutionsformeln, allerdings mit ausdrücklicher Hervorhebung des hypothetischen Charakters derselben, beigelegt. Veranlassung dazu war die Verschiedenheit in den Eigenschaften der aus Aethylencyanhydrin dargestellten Aethylenmilchsäure und der Hydracrylsäure, welche Wislicenus veranlafsten, der letzteren eine andere als die der ersteren zukommende Constitutionsformel zu ertheilen.

Gegen diese Hypothesen vertheidigte Tollens**) die ältere Auffassung genannter Säuren als Carboxylverbindungen und Erlenmeyer***) wies nach, daß bei der Zersetzung von Aethylenhydratcyanür mit wässriger Salzsäure nur Hydracrylsäure entstehe, und auch Wislicenus†) hatte gleichzeitig das Auftreten der letzteren in geringen Mengen bei Behandlung von Aethylenhydratcyanür mit wässrigem Alkali beobachtet.

*) Diese Annalen **166**, 44.**) Daselbst **167**, 257.***) Daselbst **191**, 261.†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 1206.

Es ist danach, so sehr die Metamorphosen des Aethylenhydratcyanürs und der Glycerinsäure auch noch eingehendere Untersuchung verlangen, kaum mehr zu bezweifeln, daß die von Wislicenus aufgestellte Hypothese aufzugeben ist und die genannten Säuren als Carboxylverbindungen aufzufassen sind. Dabei bleibt es immerhin wichtig, den von Erlenmeyer für die Hydracrylsäure gelieferten Nachweis auch auf die übrigen Glieder der Gruppe auszudehnen.

Herr Professor Wislicenus beauftragte mich daher, die Synthese der Glycerinsäure in dieser Richtung nach folgendem Programme zu versuchen. Es war zunächst Monochloraldehyd darzustellen, dieser durch Blausäure in Chloräthylidenhydratcyanür überzuführen, letzteres durch wässrige Säuren in β -Chloräthylidenhydratcarbonsäure oder Monochlormilchsäure zu verwandeln und aus letzterer durch Silberoxyd die β -Hydroxyäthylidenhydratcarbonsäure zu bereiten und ihrerseits mit der Glycerinsäure zu vergleichen.

Monochloraldehyd und Chlormilchsäure sind bereits von Glinsky wenn auch in sehr unbefriedigender Weise beschrieben worden. Ersteren erhielt er*) durch Einleiten von Chlorvinylgas in eine wässrige, Quecksilberoxyd enthaltende Lösung von unterchloriger Säure, konnte ihn jedoch nicht in reinem Zustande gewinnen, dagegen durch Oxydation an der Luft in Monochloressigsäure und beim Erhitzen mit Cyankalium in Cyanaldehyd überführen, den er angeblich in Cyanessigsäure und Malonsäure verwandelte. Im Jahre 1870 theilte Glinsky**) mit, daß es ihm gelungen sei, ein krystallinisches, bei 64 bis 65°, und ein zweites zwischen 74 und 75° schmelzendes Hydrat des Chloraldehyds erhalten zu haben, dessen Zusammensetzung der Formel $C_2H_5ClO + \frac{1}{2} H_2O$ ent-

*) Zeitschrift f. Chemie 1867, 676 und 1868, 617.

**) Dasselbst 1870, 647.

spreche. Durch Behandeln mit Cyankalium soll nach Angabe aus demselben Jahre *) nicht Cyanaldehyd $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, sondern ein Cyanchlorhydrin des „Aethylglycerins“ entstehen $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{CN} \cdot \text{OH}$, welches durch wässrige Salzsäure in Chlormilchsäure, also nicht in Malonsäure, verwandelt werde. Im Jahre 1873 endlich **) wird jener Cyanverbindung die Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{CN})\text{O}$ beigelegt und ihre Spaltung in Chlormilchsäure und Essigsäure behauptet.

Aus dem Jahre 1875 stammt eine Mittheilung von Rudneff ***) über Chlormilchsäureäthylester, den er durch Reduction von Trichlormilchsäureester als zwischen 150 und 160° siedende Flüssigkeit erhalten haben will.

In neuester Zeit endlich ist Monochlormilchsäure von Werigo und Melikoff †) durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorür oder starker Salzsäure auf Glycerinsäure, von v. Richter ††) durch Oxydation des Epichlorhydrins mit Salpetersäure und von Melikoff †††) durch Addition von unterchloriger Säure zu Acrylsäure erhalten worden. Werigo und Melikoff beschreiben dieselbe als Syrup, aus welchem sich nur schwer Salze darstellen lassen. Das Baryumsalz ist eine amorphe klebrige Masse, der Aethylester eine nicht destillirbare Flüssigkeit. Die Säure v. Richter's dagegen krystallisirt, schmilzt zwischen 77 und 78° und liefert ein gummiartiges Calciumsalz.

Darstellung des Chloraldehyds. — Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Chloraldehyds benutzte ich das durch

*) Zeitschrift f. Chemie 1870, 513.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8, 1256.

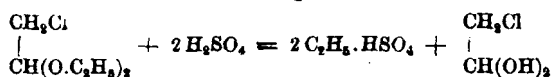
***) Dasselbst **8**, 434.

†) Dasselbst **12**, 178.

††) Journ. f. prakt. Chemie **20**, 193.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 2227.

Umsetzung von Dichloräther mit Natriumäthylat leicht in grossen Mengen gewinnbare Monochloracetal, den Aethoxylchloräther Lieben's *), welches sich durch Erhitzen mit Schwefelsäure leicht nach der Gleichung :



zerlegen lassen mußte.

Die Einwirkung englischer Schwefelsäure auf Monochloracetal findet mit größter Heftigkeit statt und liefert freie Salzsäure, wenig aldehydartig riechende Dämpfe und viel zähe Schmieren. Bei weitem glatter verläuft der Proceß, wenn mäßig verdünnte Schwefelsäure angewendet wird, und zwar ergab sich, bei Anwendung der Ingredienzien in obiger Gleichung entsprechendem Mengenverhältniß, als zweckmäßigste Verdünnung der Säure diejenige mit dem vier- bis fünffachen Volum Wasser. Die Zersetzung findet in mit aufwärts gerichteten Kühler versehenem Kolben bei mäßigem Kochen ziemlich schnell statt und ist vollendet, sobald sich das ölförmige Chloracetal vollständig gelöst hat. Die gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde hierauf so lange destillirt, bis eine Probe ammoniakalische Silberlösung nicht mehr reducirte. Es war dann etwa ein Drittel des Ganzen übergegangen und der Rückstand im Kolben war fast geruchlos und schwarzbraun gefärbt.

Bei Rectification des Destillats wurde zwischen 80 und 90° ein klares Liquidum erhalten, später trübte sich dasselbe und wurde endlich milchig. Bei längerem Stehen schied sich aus letzteren Antheilen ein schweres Oel ab, welches mit ammoniakalischer Silberlösung schon in der Kälte einen starken Silberspiegel gab. Die wässrige Flüssigkeit wirkte eben so und besaß stechenden Aldehydgeruch. Es wurde darauf

*) Diese Annalen 123. 287 und 146, 180.

alles mit Aether ausgeschüttelt und gab an diesen eine eben so riechende, mit grün gesäumter Flamme brennende Flüssigkeit ab, welche nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Abdunsten des Aethers von ölig-Consistenz zurückblieb. Sie begann bei 75° zu siedend; bei 120° waren etwa zwei Drittel übergegangen; das letzte Drittel destillirte, unter Zurücklassung wenig brauner Schmiere, bei 180° . Die ersten zwei Drittel wurden darauf fünfmaliger Fractionirung unterworfen, wobei jedesmal wieder eine nicht unbeträchtliche Menge erst oberhalb 120° übergeng, so dafs zuletzt etwas mehr als die Hälfte des ganzen Products aus Hochsiedendem bestand. Da das Material bei diesen Versuchen beträchtlich abnahm, ohne dafs sich constant siedende Producte erhalten liefsen, so führte ich mit den Hauptfractionen Chlorbestimmungen durch Erhitzen mit Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen Glasrohr aus. Es ergaben dabei :

Fraction 75 bis 85° kaum 6 pC. Chlor.

Die Flüssigkeit war mit Wasser mischbar und bestand jedenfalls gröfstentheils aus Aethylalkohol, welcher aus dem Monäthylsulfat entstanden war.

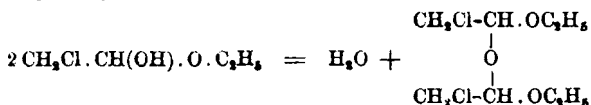
Fraction 110 bis 115° : 34,12 pC. Chlor.

„ 115 „ 120° : 35,29 „ „

Die letztere Zahl kommt dem für Monochloraldehyd berechneten Werthe (36,79 pC.) am nächsten; trotzdem jedoch konnte dieser Antheil nicht wohl im wesentlichen aus Monochloraldehyd bestehen, da der beobachtete Siedepunkt für letzteren viel zu hoch liegt.

Als die oberhalb 120° siedenden Producte, in Wasser nicht lösliche Oele, der Rectification unterworfen wurden, ging fast alles zwischen 150 und 170° über und zeigte dann einen Chlorgehalt von 29,22 pC.

Die beobachteten Erscheinungen und jene analytischen Resultate sprechen entschieden dafür, daß in diesen hochmolecularen Producten das von Jacobsen *) und Abeljanz **) aus Dichloräther gewonnene Condensationsproduct des α -Hydroxychloräthers



welches 30,73 pC. Chlor verlangt, in noch nicht ganz reinem Zustande vorliegt. Diese Annahme wird wesentlich dadurch bestätigt, daß das Oel bei sehr vorsichtiger Zersetzung mit Silberoxyd sich leicht in Monochloressigsäure überführen läßt. Aus der heiß filtrirten Lösung krystallisirten reichliche Mengen der charakteristischen Blättchen des chloressigsauren Silbers, welches beim Erhitzen unter Luftzutritt direct Chlorsilber hinterließ, aus dessen Gewicht sich ein Silbergehalt von 53,29 und 53,92 pC. Silber berechnete, während chloressigsaures Silber 53,60 pC. verlangt. Die Entstehung des α -Hydroxylchloräthers aus Chloracetal durch die Schwefelsurespaltung ist ganz selbstverständlich und nichts weiter als die erste Phase des mit der Bildung von Chloraldehyd vollendeten Vorganges.

Da sich mir ganz dieselben Schwierigkeiten zur Abscheidung des Chloraldehyds entgegenstellten, wie sie schon Jacobsen und Abeljanz erfuhren, so verzichtete ich vorläufig auf weitere Versuche in dieser Richtung, um mir das disponible Material nicht für die Verfolgung meiner eigentlichen Aufgabe zu verderben. Ich verwendete in Folge dessen das aldehydhaltige, aus der bei längerem Kochen von Chloracetal mit Schwefelsäure resultirenden Lösung gewonnene

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 216.

**) Diese Annalen 164, 218 bis 220.

Destillat direct zur weiteren Verarbeitung, wobei nur durch längeres Kochen dafür gesorgt wurde, daß die Spaltung des Chloracetals eine möglichst vollständige war.

Darstellung der Monochlormilchsäure. — Wird das den Chloraldehyd enthaltende Destillat mit Blausäure versetzt, so verschwindet der Geruch nach letzterer in ganz kurzer Zeit. Ich übersättigte es daher mit Cyanwasserstoff, indem ich letzteren direct aus dem Entwicklungskolben in die vorgelegte gekühlte Chloraldehydlösung abdestillirte. Nach etwa zweitägigem Stehen wurde die fast wasserklare Flüssigkeit auf dem Wasserbade abgedampft, bis jeder Blausäuregeruch verschwunden war, und dann sofort die Zersetzung des Cyanürs mit Salzsäure vorgenommen. Die Reaction geht bei concentrirter Lösung des Cyanürs (welches beim Verdunsten als Syrup zurückbleibt) und Anwendung von starker Salzsäure mit großer Heftigkeit vor sich, so daß ein größerer Verdünnungsgrad von wesentlichem Vortheil ist. Einfaches Stehen des Gemisches über Nacht genügt, um die Umwandlung durchzuführen. Wird dann auf dem Wasserbad möglichst weit eingedampft, so hinterbleibt ein mit einem Syrup getränkter Krystallbrei. Derselbe giebt an Aether die neue Säure ab, welche sich auf diese Weise vollständig von dem reichlich entstandenen Salmiak trennen läßt.

Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein stark saurer Syrup, welcher bei längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse erstarrte. Letztere liefs sich nun aus absolutem Aether leicht umkrystallisiren und ging dabei in vollkommen farblose rosettenförmige Aggregate von glänzenden Prismen über, welche über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen wurden.

Dabei ergaben :

L 0,0695 g Substanz, mit Salpetersäure und Silbernitrat auf 160° erhitzt, 0,0873 AgCl.

II. 0,2060 g ebenso 0,2370 AgCl.

III. 0,1720 g bei Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat
0,0655 H₂O und 0,1795 CO₂.

IV. 0,1895 g Substanz 0,0675 H₂O und 0,1445 CO₂.

V. 0,1405 „ „ 0,0540 „ „ 0,1480 „

VI. 0,1500 „ „ 0,0570 „ „ 0,1570 „

Diese Ergebnisse führen zur Zusammensetzung der Monochlormilchsäure :

	Berechnet für C ₃ H ₃ ClO ₃	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	28,92	—	—	28,46	28,25	28,73	28,54
H	4,02	—	—	4,23	4,58	4,27	4,22
Cl	28,51	28,94	28,46	—	—	—	—

Die reine *Monochlormilchsäure* ist vollkommen farblos, krystallisirt ausgezeichnet leicht in untereinander verwachsenen, flächenreichen schiefen Prismen, schmilzt bei 71° und destillirt weder für sich noch mit den Dämpfen des Wassers. In Weingeist, Aether und Wasser ist sie außerordentlich leicht löslich, zerfließt aber an der Luft nicht. Ihre Lösung reagirt und schmeckt stark sauer.

Die *Salze der Chlormilchsäure* lassen sich durch Sättigen der letzteren mit Metallcarbonaten leicht darstellen und zeichnen sich theilweise durch gutes Krystallisationsvermögen aus. Eine Ausnahme machen, soweit meine Beobachtungen gehen, nur das Baryum- und Bleisalz, welche, äußerst leicht löslich, über Schwefelsäure zum Gummi eintrocknen, das sehr zersetzliche Silbersalz und das höchst hygroskopische Kaliumsalz. Die Lösung des letzteren verdunstet im trocknen Vacuum zum Syrup, welcher nur sehr langsam undeutlich krystallinisch erstarrt. Das feste Salz schmilzt schon bei 60°, beginnt aber bereits bei dieser Temperatur sich zu zersetzen.

Chlormilchsäures Calcium, (C₃H₃ClO₃)₂Ca + 3 H₂O, bildet in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht lösliche Tafeln und Blättchen von klinorhombischem Habitus.

0,4440 g hinterließen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1730 CaSO_4 , entsprechend einem Calciumgehalte von 11,45 pC., wogegen obige Formel 11,73 verlangt.

Chlormilchsaures Zink, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{ClO}_3)_2\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt für gewöhnlich in Tafeln, welche denen des Calciumsalzes sehr ähnlich sind und bei 120 bis 130° ohne weitere Zersetzung ihr Krystallwasser langsam abgeben.

0,3125 g verloren bei 120° 0,0485 Wasser oder 15,52 pC., während obige Formel 14,75 pC. verlangt.

Das getrocknete Salz ergab :

- I. beim Ausfällen mit Natriumcarbonat in 0,5460 g Substanz 0,1470 Zinkoxyd;
- II. beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Bleichromat in 0,1985 g Substanz 0,0455 H_2O und 0,1705 CO_2 .

Die Zusammensetzung entspricht demnach der Formel $(\text{C}_3\text{H}_4\text{ClO}_3)_2\text{Zn}$.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{ZnO}_6$	Gefundene	
		I.	II.
C	23,08	—	23,42
H	2,56	—	2,54
Zn	20,83	21,61	—

Chlormilchsaures Mangan, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{ClO}_3)_2\text{Mn} + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt beim Erkalten heiss gesättigter Lösung in schön rosenrothen tafelförmigen Blättchen.

0,2575 g des Salzes verloren bei 110° 0,0395 H_2O oder 15,34 pC. (berechnet 15,17 pC.).

1,0940 g, nicht getrocknet, lieferten beim Ausfällen mit Natriumcarbonat nach dauerndem Glühen des Niederschlags an der Luft 0,2425 Mn_2O_3 , entsprechend 15,97 pC. Mangan, während obige Formel 15,45 pC. verlangt.

Chlormilchsaures Kupfer, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{ClO}_3)_2\text{Cu}$, scheidet sich aus heiss gesättigter Lösung in seidglänzenden grünen Blättchen ab, welche bei 120° nichts an Gewicht verlieren.

0,8060 g gaben, siedend mit Natronlauge gefällt, nach dem Abfiltriren der farblosen und kupferfreien Lösung 0,0793 CuO , entsprechend 20,70 pC. Kupfer, gegen 20,45 pC. für obige Formel berechneten Metallgehalt.

Ester der Chlormilchsäure werden leicht durch Sättigen einer Lösung der Säure in wasserfreiem Alkohol mit Salzsäuregas erhalten, lassen sich aber nur dadurch isoliren, dafs man die Mischung bis zur Entfernung der Hauptmenge des Alkohols auf dem Wasserbade verdunstet, den Rückstand durch Eintragen gepulverten wasserfreien Natriumcarbonats neutralisirt und die Masse mit reinem Aether auszieht, der dann die durch Destillation zu reinigenden Ester beim Verdampfen hinterläfst.

Chlormilchsäuremethylester wurde als gelbliche, auch bei starker Kälte nicht erstarrende, zwischen 185 und 187° destillirende Flüssigkeit erhalten, aber nicht analysirt.

Chlormilchsäureäthylester, $C_3H_4ClO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, fettig anzufühlende Krystallmasse, welche bei 37° schmilzt. Der Siedepunkt liegt bei 205° (uncorr.). Die Analyse ergab:

- I. Aus 0,2140 g Substanz 0,2030 AgCl.
 II. 0,1655 g, mit Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt, lieferten 0,0925 H₂O und 0,2395 CO₂.

	Berechnet für $C_3H_4ClO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	39,34	—	39,47
H	5,90	—	6,21
Cl	23,28	23,47	—

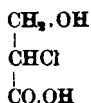
Beide Ester lösen sich in Wasser ziemlich reichlich unter bald eintretender Zersetzung in Alkohol und freie Säure.

Die Angabe Rudneff's *), der Aethylester der Chlormilchsäure, durch Reduction des Trichlormilchsäureesters erhalten, siede zwischen 150 und 160°, an sich schon kaum glaublich, ist durch vorstehende Beobachtungen widerlegt.

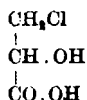
Die Vergleichung der Eigenschaften meiner Chlormilchsäure mit den von v. Richter, Werigo und Melikoff ge-

*) a. a. O.

gebenen Notizen macht die Identität der Richter'schen mit meiner Säure wahrscheinlich, läßt aber vermuthen, daß die Säure Werigo's und Melikoff's eine isomere, wahrscheinlich :



oder α -Chlor- β -Oxypropionsäure ist, da für die von mir dargestellte sich aus der Art des Aufbaus die Formel der β -Chlor- α -Oxypropionsäure :



mit Sicherheit ergibt.

Ueberführung der Chlormilchsäure in Glycerinsäure. — Bei dem Versuche, das Chloratom der Chlormilchsäure mittelst Erhitzens mit Wasser auf 130 bis 140° im zugeschmolzenen Glasrohre durch Hydroxyl zu ersetzen, zeigte sich keinerlei Wirkung, denn beim Eindampfen der Lösung wurde die Ingredienzsäure unverändert wieder erhalten. Wässrige Lösungen des chlormilchsauren Kaliums nahmen beim Kochen allerdings saure Reaction an, die Umsetzung geht aber äußerst langsam vor sich und läßt sich kaum vollenden. Auch das Bleisalz eignet sich nicht, da sich nach langem Kochen mit Wasser nur wenig Chlorblei bildet und größtentheils unveränderte Chlormilchsäure aus der mit Schwefelwasserstoff zersetzten Lösung wieder erhalten wird.

Glatt und vollständig dagegen vollzieht sich der Austausch des Chlors durch Hydroxyl bei Anwendung von Silberoxyd, vorausgesetzt, daß man reine Chlormilchsäure benutzt und, bei der leichten Oxydirbarkeit der Glycerinsäure durch Silberoxyd, jeden Ueberschuß des letzteren und während des Processes alle Temperaturerhöhung vermeidet.

Am besten gelang die Umsetzung auf folgendem Wege.

Eine abgewogene Quantität von chlormilchsaurem Calcium wurde in kaltem Wasser gelöst und der grösste Theil des aus der äquivalenten Menge Silbernitrat abgeschiedenen, gut ausgewaschenen Silberoxyds auf einmal zugegeben und längere Zeit gut geschüttelt. In kurzer Zeit verwandelte sich der schwärzliche Niederschlag in hellgraues Chlorsilber, unter Klärung der Flüssigkeit. Es wurde dann der geringe Rest des Silberoxyds eingetragen und das ganze unter steter Bewegung auf dem Wasserbade erhitzt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung wurde darauf im Wasserbad zum dünnen Syrup verdunstet und schied nun reichliche Mengen des Calciumsalzes in den für glycerinsaures Calcium so sehr charakteristischen warzenförmigen Gruppen nadelförmiger Kryställchen ab.

Das Salz war nach dem Abpressen und Trocknen über Schwefelsäure direct reines glycerinsaures Calcium.

0,1565 g verloren bei 130° 0,0205 g oder 13,10 pC. Wasser, während die Formel des Calciumsalzes der bei der Oxydation von Glycerin entstehenden Säure, $(C_3H_5O_4)_2Ca + 2H_2O$, 12,59 pC. verlangt. Als die restirenden 0,1360 g entwässerten Salzes mit Schwefelsäure abgeraucht wurden, hinterblieb 0,0760 $CaSO_4$, was einem Metallgehalt von 16,44 pC. entspricht. Die Formel $(C_3H_5O_4)_2Ca$ verlangt 16,00 pC.

Aus der wässrigen Lösung wurde das Calcium mit geringem Schwefelsäureüberschufs ausgefällt, die saure Lösung mit Bleicarbonat gekocht und heifs filtrirt. Beim Erkalten und längeren Stehen schied sich am Boden des Gefäßes das Bleisalz in ebenso charakteristischer harter Krystallkruste aus. Dasselbe war krystallwasserfrei und ergab direct die Zusammensetzung von *glycerinsaurem Blei*.

I. 0,3200 g lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2335 $PbSO_4$.

II. 0,4990 g gaben beim Verbrennen 0,1065 H_2O und 0,3150 CO_2 .

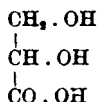
	Berechnet für $C_6H_{10}PbO_8$	Gefunden	
		I.	II.
C	17,27	—	17,22
H	2,40	—	2,34
Pb	49,64	49,85	—

Als das Bleisalz in wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat auf dem Wasserbade verdunstet worden war, resultirte ein stark saurer Syrup, der auch bei wochenlangem Verweilen über Schwefelsäure keine Spur einer Krystallisation erkennen liefs.

Um über die Natur der synthetischen Glycerinsäure nicht den geringsten Zweifel zu lassen, wurde noch ihre Ueberführung in β -Jodpropionsäure ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde sie in schwach rauchender Jodwasserstoffsäure gelöst und im zugeschmolzenen Glasrohr mehrere Stunden auf 130° erhitzt. Das von freiem Jod tief braunschwarz gefärbte Reactionsproduct wurde mit Wasser stark verdünnt, unter gelindem Erwärmen bis zu völliger Entfärbung mit wässriger Schwefligsäure versetzt und dann einigemal mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliefs nach dem Abdunsten auf dem Wasserbad eine beim Erkalten sofort krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wurden die charakteristischen, kaum gelblich gefärbten Blättchen der β -Jodpropionsäure erhalten, deren Schmelzpunkt bei 82 bis 83° lag. Zum Ueberflufs wurde noch eine Jodbestimmung nach Carius vorgenommen, welche aus $0,2512$ g Substanz $0,2951$ g AgJ oder $63,48$ pC. Jod, gegen $63,50$ theoretischen Betrag, lieferte.

Durch die hiermit als nachgewiesen zu betrachtende Identität der durch Oxydation des Glycerins erhaltenen und der aus Chloraldehyd durch Vermittlung der Chlormilchsäure synthetisch dargestellten Glycerinsäure ist die Frage nach der Constitution der ersteren gelöst und der Nachweis geführt,

dafs dieselbe als Carboxylsäure aufgefaßt werden mufs, ihr also die Formel :



zukommt.

74) Ueber Cetylacetessigester, Cetyl- und Dicetylmalonsäure und ihre Zersetzungsproducte : Cetyl- und Dicetylessigsäure ;

von *Max Guthzeit*.

(Aus der Dissertation des Verfassers, Würzburg 1880.)

Die Synthesen der Octyl- und Dioctylessigsäure, über welche ich in einer früheren Abhandlung *) berichtet habe, hatten im allgemeinen die gehegten Erwartungen erfüllt und es schien daher nicht uninteressant, auch noch die cetylsubstituirtten Acetessigester in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, da vielleicht die auf diesem Wege zu erwartende Cetylessigsäure mit der Stearinsäure identisch sein konnte.

Außerdem schien es von einer gewissen Bedeutung, durch Vermittlung des Dicetylacetessigesters möglicherweise zu einer Säure von der Formel $\text{C}_{64}\text{H}_{128}\text{O}_2$ zu kommen, also einen Körper synthetisch darzustellen, welcher alle bis jetzt genauer bekannten Glieder der Fettreihe an Anzahl der Kohlenstoffatome im Kerne des Moleculs übertreffen mußte **).

Von diesen Gesichtspunkten aus wurden auf Veranlassung des Herrn Prof. Wislicenus die nachfolgend mitgetheilten Versuche unternommen.

*) Diese Annalen **204**, 1.

) Eine Säure von gleicher Formel mit dem Schmelzpunkt 91° wurde von Schalfesjew (Ber. d. d. chem. Ges. **9, 278) im Bienenwachs gefunden, von Kingzeit (daselbst **10**, 2243) in der Cacaobutter die Theobromsäure von sogar noch viel höherem Moleculargewichte $\text{C}_{64}\text{H}_{128}\text{O}_2$ und $72,2^\circ$ Schmelzpunkt.