

Wenn etwas gegen die Methode zu sagen wäre, so könnte es nur sein, dass der Aufwand an Leuchtgas und an Zeit für die einzelnen Operationen, welche aber, einmal im Gange, sich selbst überlassen werden können, etwas störend wirken; welche chemische Operation aber wäre von jeglichen Opfern freizusprechen? Auch in diesem Jahre habe ich mit kurzen Unterbrechungen in Gemeinschaft mit Hrn. Blumenthal mehr als vier Monate hindurch täglich mehrere Stunden zwei Apparate in Thätigkeit gehabt und beim Verbrauch von 5 Kilo käuflichem Toluol nahe an 700 Grm. Stilben vom Schmelzpunkte 119.5 bis 120.5 erhalten. Fünf besondere Proben, bei denen die Ausbeute von je 100 Grm. Toluol bestimmt wurde, lieferten als mittleres Resultat 16—18 pCt. Stilben. Harze und theerartige Produkte treten bei richtiger Einstellung des Apparates niemals auf, sondern ein gelbes Oel, welches aus unzersetzt überdestillirtem Toluol besteht, worin das Stilben und seine Nebenprodukte — Ditolyl, Diphenyl, Phenanthren, Anthracen — gelöst sind. Die Condensationsprodukte betragen ca. 40—50 pCt. des gelben Oeles.

Eine Erklärung für das Fehlschlagen der Versuche des Hrn. Forst bin ich daher ausser Stande hier anzugeben.

Der Verbrauch an Bleioxyd in Folge schneller Reduction kann füglich nicht als Uebelstand gelten, da sich dieser aus den chemischen Proportionen ergibt und die von mir angewandten Apparate stets 2—3 Stunden vorhalten. Was endlich die Entfernung des Blei's aus den Röhren anbetrifft, so ist das ein Reinigungsprocess, der vorgenommen werden muss wie jeder andere und sehr leicht durch Klopfen oder Schmelzen bewältigt wird, um so mehr, wenn eine grössere Anzahl von Röhren zur Verfügung steht.

Interessant dürfte es vielleicht noch für Hrn. Forst sein, zu erfahren, dass bereits im vergangenen Winter der Kahlbaum'schen Fabrik hierselbst der Auftrag wurde, nach der hier in Rede stehenden Methode Stilben darzustellen und dass auch in verhältnissmässig kurzer Zeit die gewünschte Menge geliefert wurde. Seitdem befindet sich Stilben in dem Preisverzeichnisse jener Fabrik.

Berlin, 8. November 1875.

#### 422. Samuel P. Sadtler: Ueber eine neue Entstehungsweise der Tartronsäure.

(Eingegangen am 6. November; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bis jetzt war Tartronsäure (Oxymalonsäure) bekannt als Selbstzersetzungsprodukt der Nitroweinsäure und wurde als solches zuerst von Dessaignes<sup>1)</sup> beobachtet. Baeyer erhielt die Säure auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Mesoxalsäure.

<sup>1)</sup> Compt. rend. XXXIV, 731; XXXVIII, 44.

Wenn nun diese Tartronsäure identisch ist mit Oxymalonsäure, so liegt die Vermuthung nahe, dieselbe auch als Oxydationsprodukt des Glycerins auftreten zu sehen.

Aus nachfolgender Untersuchung scheint in der That sich eine derartige Entstehung der Tartron- oder Oxymalonsäure herauszustellen.

Ein Gewichtstheil Glycerin wird mit einem Gewichtstheile Wasser gemischt und zu der Mischung ungefähr ein und ein Viertel Gewichtstheile rauchende Salpetersäure gesetzt. Das Zusetzen der Säure geschieht mittelst eines langen Trichterrohres, um sie ohne Mischung auf den Boden des Gefässes zu bringen. Nach Verlauf von ungefähr 6 Tagen hat alle Gasentwicklung aufgehört, und wird jetzt die Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Syrupsconsistenz verdampft, worauf man mit Wasser verdünnt und Bleicarbonat im Ueberschusse hinzufügt. Gefälltes Bleioxalat und ungelöstes Carbonat werden abfiltrirt und dies Filtrat nach einigem Concentriren zur Krystallisation hingestellt.

Bleiglycerat setzt sich in dicken Krusten ab, diese werden von der Mutterlauge getrennt und die Lösung des Bleiglycerates mittelst Schwefelwasserstoff vom Bleie befreit. Die Lösung ist entweder farblos oder strohgelb. Sie wird etwas concentrirt, mit Calciumcarbonat neutralisirt, nöthigenfalls filtrirt, und mit einem gleichen Volumen 95procentigem Alkohol versetzt. Die vorhandenen Calciumsalze werden zum grössten Theile sofort und vollständig nach zwölfstündigem Stehen gefällt.

War die Lösung concentrirt, so ist das Präcipitat körnig; war sie aber verdünnt, so fällt das Salz allmählig schon schuppenförmig heraus.

Zuerst hielt ich das Salz für reines Calciumglycerat. Allein beim Auflösen in warmem Wasser blieb ein Rückstand, der nur durch fortgesetztes Kochen in Lösung gebracht werden konnte. Dieser schwerlösliche Rückstand, beiläufig der zehnte Theil des ganzen Salzes, wurde filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und erschien als glanzloses, weisses, fast unfühbares Pulver, sehr abstechend von dem krystallinischen Glycerate.

Nach dem Trocknen bei 100° C. bis zum constanten Gewichte wurden zwei Calciumbestimmungen durch Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure und Erhitzen bis zum constanten Gewichte gemacht.

0.5755 Grm. Salz gaben  $0.4925 \text{ Ca SO}_4 = 25.22 \text{ pCt. Ca}$ .

0.1759 Grm. Salz gaben  $0.1505 \text{ Ca SO}_4 = 25.16 \text{ pCt. Ca}$ .

Calciumtartronat enthält 25.32 pCt. Ca, während Calciumglycerat mit Einschluss von 2 Molekülen Krystallwasser nur 13.99 pCt. Ca enthält.

Zwei gleichzeitige Analysen des schuppigen Calciumglycerates hatten 14.03, respective 14.07 pCt. Calcium gegeben. Der Unterschied

war so gross, dass ich mir denselben nicht erklären konnte. Angenommen, es sei ein Atom Calcium in dem Salze, so findet man ein Molekulargewicht von 159. In Calciumtartronat ist dasselbe 158. Da die Tartronsäure zweibasisch ist, so muss natürlich das Molekulargewicht der Calciumverbindung geringer sein, als dasjenige der einbasischen Glycerinsäure. Zwei Verbrennungen waren erfolglos, da jedesmal unzersetztes Calciumcarbonat in der Röhre zurückblieb.

Mein Material war nun bedeutend zusammengeschrumpft, doch nahm ich den Rest, und fällte das Calcium durch Oxalsäure. Die so erhaltene freie Säure wurde verdampft und schied Krystalle aus.

Unter der Loupe erschienen diese als Tafeln, deren Gestalt sehr wohl übereinstimmte mit der aus Nitroweinsäure dargestellten tafelförmigen Tartronsäure. Bei einer mit jenen Krystallen vorgenommenen Verbrennung wurde leider durch einen dem Kaliapparate zugestossenen Unfall die Kohlenstoffbestimmung verloren. Doch will ich die Wasserstoffbestimmung hier folgen lassen.

0.4348 Grm. Säure gaben  $0.1323 \text{ H}_2 \text{ O} = 3.38 \text{ pCt. H.}$

Die Formel  $\text{C}_3 \text{ H}_4 \text{ O}_5$  verlangt 3.33 pCt. H.

Die wichtige Reaction mit Jodwasserstoff konnte ich leider wegen Mangel an Material nicht vornehmen. Wäre die Structur symmetrisch, so müsste dabei  $\alpha$ -Jodmalonsäure entstehen, die bei fortgesetzter Behandlung mit HJ oder Reductionsmitteln in Malonsäure übergehen würde.

Um grössere Mengen Tartronsäure zu erhalten, habe ich seither mehrere Portionen Glycerin oxydirt und die Produkte in gleicher Weise behandelt. Diesmal erhielt ich jedoch keine Tartronsäure oder doch nur Spuren des schwerlöslichen Calciumsalzes. Offenbar war die Oxydation in anderer Weise verlaufen, und kann man sich hierüber auch nicht wundern, da die Oxydation durch Salpetersäure kaum controllirt werden kann. So können sowohl Glycerin- als auch Tartronsäure in Oxalsäure übergehn, welch letztere stets in beträchtlicher, wenn auch wechselnder Menge entsteht.

Bei der Oxydation des Glycerins sind in der That eine Anzahl von Produkten beobachtet, von denen aber mehrere ohne Zweifel secundärer Natur sind.

So wies Heintz<sup>1)</sup> nach, dass Trauben-, Ameisen-, Glycol- und Glyoxalsäure neben Glycerin- und Oxalsäure vorkommen.

Ich beabsichtige in nächster Zeit den Oxydationsprocess des Glycerins durch Salpetersäure genau zu studiren, und vorzüglich die Bedingungen festzustellen, unter welchen Tartronsäure gebildet wird.

<sup>1)</sup> Ann. der Ch. und Ph. 152, 325.