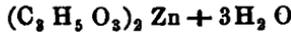


Silbersalz glich diesem Salze vollständig. Bei Oxydation mittelst Salpetersäure lieferte unsere Pyrotraubensäure, wie die aus Weinsäure erhaltene, Oxalsäure, bei Oxydation mittelst  $\text{Ag}_2\text{O}$  Essigsäure und durch Einwirkung von  $\text{H}$  in statu nascendi (Zink und verdünnte Schwefelsäure) wurde sie in Milchsäure übergeführt, weche, wie die Krystallform und Zusammensetzung des Zinksalzes ergaben, mit der Gährungsmilchsäure identisch ist, deren Zinksalz bekanntlich der Formel:



entspricht.

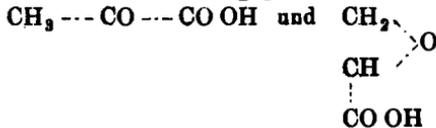
	Berechnet.	Gefunden.
$\text{H}_2\text{O}$	18.1	18.0
Zn	21.9	21.9

### 73. Carl Böttinger: Die trockene Destillation der Glycerinsäure.

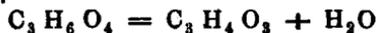
Mitgeteilt aus dem chemischen Institute zu Bonn.

(Eingegangen am 13. Februar.)

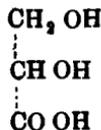
Schon seit langer Zeit stehen sich zwei Ansichten betreffs der Constitution der Brenztraubensäure gegenüber, nämlich



und dienten die zeitweise bekannt werdenden Thatsachen dazu, entweder die eine oder die andre an Wahrscheinlichkeit gewinnen zu lassen. In neuester Zeit sind indessen so zahlreiche Beweise zu Gunsten der ersteren Formel erbracht worden, dass das Beibehalten der zweiten Auffassung gewagt erscheinen muss. Der Ursprung derselben leitet sich meines Wissens wesentlich aus dem Nachweis W. Moldenhauer's (Annal. 131) her, dass unter den Destillationsprodukten der Glycerinsäure, Brenztraubensäure und Brenzweinsäure aufzufinden seien, ohne dass dieser Forscher einen darauf bezüglichen Schluss gezogen hätte. Allerdings ist nichts einfacher diese Entstehung der Brenztraubensäure aufzufassen, als bedingt durch Wasseraustritt aus der Glycerinsäure:



betrachtet man den Vorgang indessen vom Standpunkte einer Constitutionsformel:



so erscheint die Annahme doch etwas misslich, dass gerade in diesem

Fall eine Anhydridbildung zwischen den alkoholischen Gruppen statt haben soll, da uns doch nächst verwandte Körper, z. B. Milchsäure, zeigen, wie leicht sich Wasserabspaltungen zwischen Carbonyl- und alkoholischen Gruppen bewerkstelligen lassen. Aber auch abgesehen von dieser Betrachtung hat ja bereits der eine Entdecker der Glycerinsäure, H. Debus, ein Anhydrid dieser Säure beschrieben, einen Körper, welchem die Analyse die Formel  $C_3H_4O_3$  zuweist, und welchem die normale Eigenschaft zukommt bei Behandlung mit Basen wohlkrystallisirende glycerinsäure Salze zu regeneriren. Aus diesen That sachen ergibt sich zur Genüge, dass die Bildung der Brenztraubensäure aus Glycerinsäure denn doch nicht so ganz die Folge eines einfachen Processes ist, wodurch die von mir (Ber. IX, 673) geäußerte Ansicht einen bedeutenden Grad von Wahrscheinlichkeit gewinnt. —

Um persönliche Einsicht in den Process zu nehmen, sah ich mich daher zur Darstellung und Destillation von Glycerinsäure veranlasst. (Diese Ber. IX, 1624).

Zur Darstellung dieser Säure benutzte ich die von Beilstein modificirte Methode von Debus und bemerke, dass die von E. Mulder (Diese Ber. IX, 1902) bereits beschriebene Abänderung, nach vollendeter Reaction das auf eine gewisse Concentration gebrachte Säuregemisch sich längerer Zeit selbst zu überlassen, auch mir günstigen Erfolg sicherte. Ich hatte ähnliche Beobachtungen gemacht, wie sie von Mulder angeführt werden, es indessen doch nicht zwingend gefunden die Temperatur auf  $61-65^\circ$  beim Absättigen der Säure einzuhalten, sondern habe immer auf siedendem Wasserbade gearbeitet.

Was nun die Destillation der Glycerinsäure anlangt, so ist mir leider eine Angabe Moldenhauer's entgangen, nämlich dieselbe langsam aus dem Sandbade vorzunehmen. Ich habe bis zum Verbranch des grössten Theils meiner Säure immer die Methode befolgt, welche ich bei der Destillation der Weinsäure eingehalten, bei welcher der Process zwar gleichfalls ziemlich langsam verläuft, und mag es diesem Umstand zuzuschreiben sein, dass ich nur so geringe Mengen Brenztraubensäure und Brenzweinsäure erhalten habe, so dass es mir nicht gelungen ist, deren Natur vollkommen sicher zu stellen. Die Art des Erhitzens scheint in der That von wesentlichem Einfluss zu sein, denn als ich den Rest meiner Säure genau nach den Angaben Moldenhauer's verarbeitete, erhielt ich jene Säuren in etwas erheblicherer Menge. Ist es mir nun auch nicht gelungen diese Körper in grösseren Quantitäten zu erhalten, so zweifle ich andererseits auch nicht an der Richtigkeit der Angaben Moldenhauer's, dies um so weniger, als ich selbst aus den höchst siedenden Antheilen des Destillats, nach dem Absättigen mit kohlen saurem Kalk, ein Salz habe isoliren können, das in äusseren Eigenschaften vollkommen brenzweinsäurem Kalk glich. Leider war dieses Salz nur in so geringer

Menge vorhanden, dass seine Ausarbeitung aus einer grossen Menge Syrup, noch mehr seine gänzliche Reinigung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war und wahrscheinlich in Folge dieses Umstandes bei der Analyse nicht ganz glatte Zahlen erlangt wurden. Uebrigens war es farblos und krystallisirt.

0.1814 Gr. Substanz lieferten beim Trocknen 18.50 pCt. Wasser.

0.1468 Gr. getrocknetes Salz enthielten 21.63 pCt. Ca,

brenzweinsaures Calcium verlangt 17.47 pCt. H<sub>2</sub>O und 23.53 pCt. Ca.

Aus meinen Versuchen glaube ich immerhin mit Bestimmtheit folgern zu dürfen, dass es durchaus unstatthaft ist, aus dem Auftreten der Brenztraubensäure unter den Destillationsprodukten der Glycerinsäure einen Schluss auf ihre Constitution zu ziehen.

Destillirt man die Glycerinsäure durch directes Erhitzen mit einer gewöhnlichen Flamme aus einer geräumigen Retorte, so erfolgt der Vorgang genau in der von Moldenhauer beschriebenen Weise. Zunächst geht Wasser und Säure über, dann entweicht gleichzeitig Kohlensäure und bläht sich der Retorteninhalte auf. Das Destillat besitzt einen eigenthümlich scharf durchdringenden Geruch. Durch Fractioniren lässt es sich wesentlich in Wasser, Essigsäure und eine dicke bei circa 236° übergehende Flüssigkeit zerlegen. Von 125° an erfolgt ein so rapides Steigen des Thermometers, dass innerhalb 60° nur wenige Tropfen destilliren. Diese höher siedenden Theile sind mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und mischen sich in Folge dessen den niederen Fractionen bei. Sie mussten die Brenzweinsäure in Form ihres Anhydrides beigemischt enthalten. Das hierauf Bezügliche fand oben Erwähnung. Die Flüssigkeit besitzt einen eigenthümlichen, ketonartigen Geruch, scheidet aber selbst beim Abkühlen und langem Stehen kein festes Produkt ab. Sie mischt sich nur schwer und allmählig mit Wasser und besteht aus einem Gemenge verschiedenartiger Substanzen. Endlich kam ich auch den Gedanken sie mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, in der Erwartung, dass das in ihr vorausgesetzte Keton sich in einen schwefelhaltigen Körper mit besseren Eigenschaften umwandle oder, dass auf diese Weise eine sonstige Scheidung bewerkstelligt werden möchte. In der That ist es mir gelungen bei nachheriger Behandlung mit Wasser einen Körper in allerdings kleiner Menge abzuscheiden und bei erneuerter Darstellung wiederzugewinnen, der, begabt mit einem ausserordentlichen Krystallisationsvermögen, eine der schönsten Substanzen ist, welche ich kenne. Der Körper krystallisirt in grossen, farblosen Blättern, welche sich fischschuppenartig übereinander legen. Er ist in heissem Wasser leicht unter vorherigem Schmelzen, schwieriger in kaltem löslich und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Er schmilzt bei 83° und enthält keinen Schwefel. Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz führte zu folgenden Werthen:

0.2334 Grm. Substanz gaben 0.4091 Grm.  $\text{CO}_2$  = 47.80 pCt. C  
 0.1100 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  = 5.23 pCt. H,  
 woraus die Formel  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3)_x$  herzuleiten ist ( $x = 1, 2, 3$  u. s. w.).

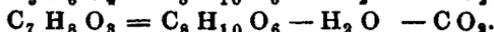
Der Körper besitzt saure Eigenschaften. Leider reichte die mir zu Gebote stehende Menge einstweilen nicht zu eingehenderer Untersuchung, welche mir grosses Interesse verspricht, so dass ich mich mit Darstellung und Analyse des Bariumsalzes begnügen musste. Dasselbe löst sich ziemlich leicht in Wasser und krystallisirt in kleinen Blättchen. Beim Erhitzen zum Zwecke der Wasserbestimmung schmilzt es.

0.3701 Grm. Substanz verlieren auf  $136^\circ$  erhitzt (Gewichtsconstanz) 18.83 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ ,

0.3004 Grm. getrocknetes Salz geben 0.087725 Grm. Ba entsprechend 29.18 pCt. Ba.

Die Formel  $\text{C}_8\text{H}_9\text{CaO}_6 + \text{H}_2\text{O}$ , vorausgesetzt, dass das eigentliche Salz-molekül zwei Moleküle Wasser verliert, verlangt 29.33 pCt. Ba und 18.78 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ . Selbstverständlich erklären sich diese That-sachen auch mit der Annahme, die Säure besitze die Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ , sie krystallisire mit zwei, das Bariumsalz mit drei Moleküle Wasser. Entscheidung hierüber und das Beibringen neuer That-sachen behalte ich mir vor.

Nur sei noch gestattet im Voraus auf mögliche Beziehungen dieser Substanz zur Glycerinsäure einerseits, zur Uvinsäure andererseits aufmerksam zu machen.



Letztere Gleichung stelle ich indessen mehr auf, weil mir der Bildungsprozess der beiden Säuren ein ähnlicher zu sein scheint, als dass ich auf durch dieselbe ausgedrückte Beziehungen schliessen möchte. Ich hege die Meinung, dass der neue Körper ein weiteres Uebergangsglied zur aromatischen Gruppe bildet.

### Ueber den Indigo.

Von der Annahme ausgehend, dass dem Indigo ein Molekül mit acht Kohlenstoffatomen zukomme, stellte ich mir die Frage, was wird aus dem achten Kohlenstoffatom, z. B. bei der Bereitung der Anthranilsäure, deren Schmelzpunkt ich bei  $143^\circ$  finde, nach der Liebig'schen Methode. Der Versuch ergab, dass der Indigo neben 28 pCt. seines Gewichtes Anthranilsäure nur Ameisensäure als wohlcharakterisirte Substanz liefert, so dass die Aufstellung der Gleichung:

$\text{C}_8\text{H}_5\text{NO} + \text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_5(\text{NH}_2)\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2$   
 wohlberechtigt erscheint. Derselbe Versuch lehrt, dass das achte Kohlenstoffatom des Indigo direct an ein Wasserstoffatom gebunden ist.

und weiter ist nur die Voraussetzung betreffs der 8 Kohlenstoffatome richtig, dass man die Constitution dieses Farbstoffs durch das Schema:



auszudrücken vermag. Ebenfalls erscheint der Schluss nicht unstatthaft die Körper:



als Generatoren des Indigo zu betrachten. Die angeführte Formel ist bereits von Baeyer in Betracht gezogen worden.

Bonn, 11. Februar 1877.

#### 74. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber die Chlorderivate des Benzols.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Werden im Benzol 2, 3 oder 4 Atome Wasserstoff durch einerlei Stoff vertreten, so sind bekanntlich je 3 Isomere möglich, die man als symmetrisch, unsymmetrisch und benachbart bezeichnen kann. Die drei Formen des Dichlorbenzols haben wir eingehend beschrieben<sup>1)</sup>. Vom Tri- und Tetrachlorbenzol sind nur zwei Formen, die symmetrische und die unsymmetrische bekannt. Körner<sup>2)</sup> ist es gelungen alle drei isomeren Trichlorbenzole darzustellen. Nach einem sehr viel einfacheren Verfahren haben wir die fehlenden Chlorderivate des Benzols erhalten.

##### Trichlorbenzole.

Unsymmetrisches (gewöhnliches; 1, 3, 4). Von Jungfleisch zuerst rein dargestellt, durch Chloriren von Benzol. Wir erhielten es beim Behandeln von Dichlorphenol (Schmelzp. 42—43°) mit  $\text{PCl}_5$ ; aus *p-m*-Dichloranilin (Schmelzp. 71,5°) und aus gewöhnlichem *p-o*-Dichloranilin (Schmelzp. 63°) beim Ersetzen der Amidogruppe durch Chlor (Schmelzp. 16°; Siedep. 213°, Thermometer im Dampf).

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. 176, 27, 182, 34.

<sup>2)</sup> Journ. chem. soc. 14, 204, Jahresber. 1875, 299. Das Original ist uns leider nicht zugänglich gewesen und konnten wir daher beim Niederschreiben unserer Arbeit, Körner's früher angestellte Beobachtungen nicht anführen. Es ist zu bedauern, dass Körner seine bedeutende Leistung nicht auch in einer verbreiteteren Zeitschrift zum Abdruck gebracht hat.