

293. Erwin Herter: Ueber die Einwirkung schmelzenden Kalis auf Glycerin.

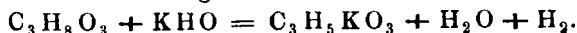
[Aus dem physiol. chem. Institut zu Strassburg i. E.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Baumann.)

Wird Glycerin mit Kalihydrat bis zum Schmelzen der Masse erhitzt, so findet eine reichliche Entwicklung von Wasserstoff statt. Der mit Schwefelsäure übersättigte Rückstand liefert bei der Destillation ein Gemenge flüchtiger Säuren, unter denen Dumas und Stas¹⁾ Essigsäure und Ameisensäure nachwiesen. Nach Redtenbacher entsteht zuerst Acrylsäure, welche nach Erlenmeyer und Fischer²⁾ beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Ameisensäure zerfällt.

Ausser letzteren beiden Verbindungen fand sich in meinen Versuchen eine andere flüchtige Säure, welche sich beim Sättigen der wässerigen Lösung mit Chlorcalcium in öligen Tropfen abschied und durch den Geruch mit grosser Wahrscheinlichkeit als Buttersäure erkannt wurde. Zu einer genaueren Untersuchung derselben fehlte es mir bisher an Material.

Ferner liess sich aus der erhaltenen Schmelze eine nicht flüchtige Säure gewinnen, welche aus dem von den flüchtigen Säuren befreiten Destillationsrückstand mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verjagen des Aethers blieb ein stark saurer Syrup zurück, der, in heisser wässriger Lösung mit überschüssigem Zinkoxydhydrat resp. mit Calciumcarbonat behandelt, gut krystallisirende Salze lieferte. 0.0955 Gr. des bei 130^o getrockneten Kalksalzes hinterliess beim Glühen 0.0242 Gr. CaO, entsprechend 18.08 pCt. Ca. (Milchsaurer Kalk verlangt 18.35 pCt.) 0.8444 Gr. Zinksalz (exsiccator-trocken) von einer anderen Darstellung verlor bei 110^o 0.1535 Gr. Wasser (18.18 pCt.) und gab 0.2778 Gr. Schwefelzink, entsprechend 26.95 pCt. Zn. (Gährungsmilchsäures Zink verlangt 18.18 pCt. = 3 Moleküle Krystallwasser und 26.77 pCt. Zn.) Aequivalente Mengen von Zink- und Calciumsalz, in concentrirter Lösung zusammengemischt, gaben kein schwerlösliches Doppelsalz, wie es die Hydracrylsäure charakterisirt; das aus der Mischung nach einiger Zeit ausgeschiedene Salz war ein Gemenge der Zink- und Calciumverbindung mit Vorwiegen der ersteren. Es kann nach obigem die Identität unserer Säure mit Gährungsmilchsäure nicht zweifelhaft sein.

Die Entstehung der Milchsäure aus Glycerin lässt sich durch folgende einfache Gleichung darstellen:



¹⁾ Ann. de chim. et de phys. 73, 148.

²⁾ Ann. der Chem. u. Pharm. 191, 376.

Die Bildung der Buttersäure ist wahrscheinlich ein secundärer Vorgang, denn durch Erhitzen von Milchsäure mit kaustischen Alkalien wird Buttersäure erhalten¹⁾. Ueber die näheren Bedingungen, unter welchen die verschiedenen oben erwähnten Produkte aus dem Glycerin entstehen, müssen weitere Untersuchungen Aufschluss geben, welche ich auch auf andere mehratomige Alkohole auszudehnen beabsichtige.

Strassburg i. E., 24. Mai 1878.

294. E. B. Schmidt: Einwirkung der Halogenschwefel-Verbindungen auf Anilin; von Chlorschwefel auf Acetanilid und auf Benzol.
(Eingegangen am 27. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Anknüpfend an eine frühere, kurze Notiz in diesen Berichten (IX, 1050) über die Einwirkung von Jodschwefel auf Anilin, erlaube ich mir, die Resultate der Versuche mitzuthemen, welche ich, veranlasst durch die Herren Merz und Weith, in der Hoffnung angestellt habe, ein bequemes Verfahren der Darstellung einfach geschwefelter Basen der aromatischen Reihe ausfindig zu machen, und daran die Ergebnisse einiger, in Beziehung dazu stehender Versuche anzuschliessen.

Wie die vorläufige Mittheilung anzeigte, beabsichtigte ich zu dem angestrebten Verfahren die Halogensulfide zu verwenden. Ich lasse also deren Reactionsverhältnisse ihrer Hauptsache nach hier zunächst folgen.

Jodschwefel und Anilin.

Bei der Behandlung von Anilin mit Jodschwefel im Oelbade bei 160—170° hatte sich, wie schon früher erwähnt worden, zum Theil ein einfach geschwefelter Körper gebildet, der in seinem Schmelzpunkt 105—106° und allen sonstigen Eigenschaften mit dem bekannten Thioanilin übereinstimmte. Allein die Ausbeute an diesem Körper war nur sehr gering, indem nebenbei beträchtliche Mengen dunkler, harziger Substanzen entstanden waren, deren Bildung einer tiefer greifenden Schwefelung zuzuschreiben ist. Wenigstens sprach die Analyse eines noch nicht genügend reinen Sulfats für das Vorhandensein eines zweifachgeschwefelten Anilins.

Bromschwefel und Anilin.

Anstatt des auf das Anilin zu träge einwirkenden Jodschwefels habe ich dann Bromsulfid angewandt. Dieses reagirt mit Anilin selbst bei guter Abkühlung sehr heftig, doch lässt sich ein ruhiger Verlauf der Reaction durch starke Verdünnung mit Benzol herbeiführen.

¹⁾ Hoppe Seyler, Zeitschrift f. physiol. Chemie 2, 14.