

trirten, salzsauren Lösung mit Platinchlorid, besser unter Zusatz von Alkohol-Aether bildet kleine, gelbe Blättchen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgendes:

	Berechnet für $2(C_9H_{13}N_3O.HCl)PtCl_4$	Gefunden.
C	28.03	27.90
H	3.63	3.72
Pt	25.62	25.03.

Durch Erhitzen des Harnstoffs mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° zerfällt derselbe wieder in Kohlensäure und die freie Base. Sowohl der Mono- als der Diharnstoff geben in saurer Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt die rothe Farbenreaction der freien Base in schönster Weise.

143. R. Anschütz und L. P. Kinnicutt: Ueber Phenylglycerinsäure oder Stycerinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 22. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer ersten Abhandlung¹⁾ über einen Versuch zur Darstellung der Phenylglycerinsäure haben wir eine Substanz beschrieben, die unzweifelhaft als Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther betrachtet werden musste. Es soll nun kurz angegeben werden, wie man aus diesem Aether eine Säure gewinnen kann, die ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach als Phenylglycerinsäure anzusehen ist.

Vor der Beschreibung unsrer Versuche mögen einige Thatsachen Erwähnung finden, die unsere früheren Angaben in mancher Hinsicht ergänzen und erweitern. Es gelang durch Umkrystallisiren aus Chloroform von Phenylmono- und von Phenylbibrompropionsäure, sowie von Phenylbibrompropionsäuremethyläther aus Aether, von Phenylbibrompropionsäureäthyläther aus Alkohol messbare Krystalle von grosser Schönheit zu ziehen. Hr. Bodewig hatte die Güte alle diese Körper, sowie die später zu besprechenden Dibenzoylphenylglycerinsäureäther krystallographisch zu studiren. Den uns darüber gemachten Angaben entnehmen wir die Hauptmerkmale der Krystalle, die Detailbeschreibung wird ebenso wie das zu unserer Arbeit gehörige, analytische Beweismaterial an anderer Stelle gegeben werden.

Phenylmonobrompropionsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$, war erhalten worden durch Einwirkung einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig²⁾ auf Zimmtsäureäthyläther. Unter gleichzeitiger Verseifung fand Addition von Bromwasserstoff statt und allmählich schieden sich aus der klaren Lösung compacte Krystallkrusten aus.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1219.

²⁾ Ebendasselbst XI, 1221.

Allein die so erhaltenen Krystalle zeigten durchweg gekrümmte Flächen. Aus Chloroform umkrystallisirt, werden mühelos gut ausgebildete Krystalle gewonnen:

Schmelzp. 137° 5. Krystallsystem: monosymmetrisch,
 Axenverhältniss: $a : b : c = 1.3613 : 1 : 1.5962$
 $\beta = 69^\circ 14'$.

Phenylbibrompropionsäure, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$,
 Schmelzp. gegen 196°. Krystallsystem: monosymmetrisch,
 Axenverhältniss $a : b : c = 0.23916 : 1 : 0.346933$.
 $\beta = 78^\circ 38'$.

Phenylbibrompropionsäuremethyläther,
 Schmelzp. 117°. Krystallsystem: monosymmetrisch,
 Axenverhältniss $a : b : c = 0.930885 : 1 : 1.51683$
 $\beta = 82^\circ 38'$.

Phenylbibrompropionsäureäthyläther,
 Schmelzp. 69°. Krystallsystem: monosymmetrisch,
 Axenverhältniss $a : b : c = 1.15761 : 1 : 1.62549$.
 $\beta = 88^\circ 40'$.

Phenylbibrompropionsäurenormalpropyläther. Schmelzpunkt 23°. Bei unseren früheren Versuchen diesen Aether durch Addition von Brom an in Aether oder Schwefelkohlenstoff gelösten Zimmtsäurenormalpropyläther zu gewinnen, erhielten wir immer ein Oel mit zur Untersuchung wenig einladenden Eigenschaften. Eine bei Winterkälte angestellte Wiederholung des Additionsversuches lieferte gleichfalls einen sich nach fast völligem Verdunsten des als Lösungsmittel angewandten Aethers oder Schwefelkohlenstoffs ölförmig abscheidenden Körper, der jedoch alsbald zu einer weissgelben, krystallinischen Masse erstarrte. Durch Absaugen auf porösen Thontellern, wiederholtes Lösen und wiederholtes Absaugen ergab sich endlich der Phenylbibrompropionsäurenormalpropyläther in reinem Zustand.

Eine Schmelzpunktregelmässigkeit ist selbst bei homologen Körpern bis jetzt selten beobachtet worden; wenn nicht Zufall, so liegt vielleicht bei den drei eben beschriebenen Aethern eine solche vor, indem die Differenz der Schmelzpunkte je zwei aufeinander folgender Körper nahezu dieselbe ist, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Schmp.	Diff.
Phenylbibrompropionsäuremethyläther . . .	117°	48°
Phenylbibrompropionsäureäthyläther : . .	69°	46°
Phenylbibrompropionsäurenormalpropyläther .	23°	

Dibenzoylphenylglycerinsäuremethyläther,
 $C_6H_5 \cdot CH(OC_6H_5CO) \cdot CH(O \cdot C_6H_5CO) \cdot COOCH_3$.

Ehe wir den Dibenzoyläthyläther darstellten, versuchten wir den Methyläther aus dem Phenylbibrompropionsäuremethyläther in Toluol-

Lösung mit Silberbenzoat zu bereiten, allein in Folge von Umständen, über die erneuten Versuche erst die nöthige Aufklärung bringen müssen, war die Ausbeute ungemein wenig befriedigend. Wir konnten zu den Analysen nicht einmal ganz reines Material verwenden, weshalb die Prozentzahlen für Kohlenstoff nur annähernd stimmen. Neben den zur Analyse verwandten Krystalldrüsen schieden sich allmählig aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes kleine, glänzende, sehr wohl ausgebildete Krystalle aus, die genau bei 113.5° schmolzen. Ein Vergleich der Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung mit den beim Dibenzoyläthyläther beobachteten Formen spricht dafür, dass in der bei 113.5° schmelzenden Substanz thatsächlich der reine Dibenzoylphenylglycerinsäuremethyläther vorliegt:

Krystallsystem: monosymmetrisch,

$$a : b : c = 0.96569 : 1 : 0.9008.$$

$$\beta = 82^{\circ} 14'.$$

Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther. Schmp. 109° . Aus Toluol in einzelnen, ausgezeichnet ausgebildeten Krystallen zu erhalten:

Krystallsystem: monosymmetrisch,

$$a : b : c = 1.19882 : 1 : 0.87261.$$

$$\beta = 83^{\circ} 4'.$$

Vergleicht man die Krystalle des Methyläthers mit denen des Aethyläthers, so ergibt sich: „Die Axen c, ebenso die Axenschiefen sind nahezu gleich geblieben, während die Axen a verschieden sind. Die beiden Aether zeigen also ausgesprochene morphotrope Beziehungen.“

Phenylglycerinsäure, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$.

Da der Dibenzoylphenylglycerinsäuremethyläther schwieriger darzustellen war als der Aethyläther, der in Folge seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol mühelos vollkommen rein erhalten werden kann, so unterwarfen wir letzteren unter folgenden Bedingungen der Verseifung. Zu dem Aether wurde die berechnete Menge alkoholisches Kali gegeben um alle Aethergruppen wegzunehmen. Die Reduction tritt sofort ein und es macht sich gleichzeitig ein eigenthümlicher, aromatischer, ätherartiger Geruch bemerklich. Durch Erhitzen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad unter Rückflusskühlung wird die Reaction beschleunigt. Es wird filtrirt, das Filtrat um den Alkohol zu beseitigen zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit dem Abfiltrirten vereinigt und die weisse, krystallinische Masse in Wasser gelöst. Von einer geringen Menge eines in Wasser unlöslichen Oeles wird die wässrige Lösung durch Aether befreit. Von dem Oel wurde noch nicht genug gewonnen um es genau untersuchen zu können. Die wässrige Lösung von benzoësaurem und phenylglycerinsäurem Kalium wird mit Salzsäure vorsichtig angesäuert, die gefällte Benzoësäure abfiltrirt, das

Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aether gekocht und heiss filtrirt. Die so resultirende, ätherische Lösung wird dann mit Wasser ausgeschüttelt, bis das Wasser nur noch eine schwach saure Reaction besitzt. Die wässrige Lösung, zur Syrupconsistenz eingedampft, überlässt man im Exsiccator über Schwefelsäure sich selbst. Allmähig scheiden sich nadelförmige Krystalle ab, und wenn die Substanz wasserfrei wird, erstarrt schliesslich alles zu einer faserig krystallinischen Masse. Scharf stimmende Analysen der so erhaltenen festen Säure sowohl, als ihres Silbersalzes, ferner das chemische Verhalten führen nothwendig zu dem Schlusse, dass dieselbe die gesuchte Phenylglycerinsäure ist und zwar diejenige der beiden denkbaren, der die oben aufgestellte Formel entspricht. Der Schmelzpunkt der Säure liegt etwa bei 117° , allein schon bei 100° beginnt sehr allmähig eine Zersetzung, die bei längerem Erhitzen auf 110° recht merkbare Dimensionen annimmt. Die freie Säure ist löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Aether, nahezu unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, dagegen in jedem Verhältniss löslich in Wasser. Letztere Eigenschaft verhalf uns zu einer einfachen Trennungsmethode der Phenylglycerinsäure von der immer in grosser Menge gleichzeitig anwesenden Benzoëssäure. Der verdünnten ätherischen Lösung eines Gemisches von Benzoëssäure und Phenylglycerinsäure wird durch Wasser keine Benzoëssäure, wohl aber alle Phenylglycerinsäure entzogen.

Phenylglycerinsaures Kalium, dargestellt durch Eintragen von Kaliumcarbonat in eine wässrige Lösung der Säure, liess sich nicht in einer zur Analyse geeigneten Form erhalten.

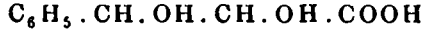
Phenylglycerinsaures Barium, bereitet durch Schütteln einer wässrigen Lösung der Säure mit Bariumcarbonat, ist in Wasser, aus dem es sich als Oel abscheidet, das beim Stehen über Schwefelsäure zu einer gummiartigen Masse erhärtet, ziemlich löslich.

Phenylglycerinsaures Silber, $C_6H_5.CH.OH.CH.OH.COOAg$, scheidet sich als amorpher, weisser, lichtempfindlicher Niederschlag aus, wenn die sehr concentrirte, mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung der Phenylglycerinsäure mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat vorsichtig versetzt wird. Das Silbersalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in ihm wurde endlich ein analysirbares Salz der Phenylglycerinsäure erhalten, das mit der angegebenen Formel gut stimmende Zahlen gab.

Bei der Zersetzung des Silbersalzes durch Erhitzen im Porzellantiegel verflüchtigt sich nach anscheinend glatter Reaction ein hellgelbes Oel von styrolartigem Geruch. Der Zerfall des Silbersalzes soll genau studirt werden.

Umwandlung der Phenylglycerinsäure in Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther.

Wenn der von uns auf die beschriebene Weise aus Zimmtsäure dargestellten Säure thatsächlich die Formel



zukam, wofür ausser der Entstehungsweise, auch die Analysen der freien Säure und des Silbersalzes sprachen, so musste sich dieses in dem chemischen Verhalten gegen geeignet gewählte Reagentien documentiren. Das Einfachste und für unsere Formel Beweisendste schien zu sein, durch successive Aetherisirung wieder den Dibenzoyläthyläther aus der Säure zu bereiten durch dessen Verseifung die Säure gewonnen worden war. Zu diesem Zwecke behandelten wir 2 g der reinen Säure mit 5 g Benzoylchlorid bei 150° im Oelbad bis keine Salzsäure mehr entwich. Die Flüssigkeit besass alsdann einen Geruch, der sehr an den Geruch des Oeles erinnerte, dessen Auftreten bei der Verseifung des Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther oben erwähnt wurde. Zu dieser Flüssigkeit wurde ein gleiches Volum absoluten Alkohols gesetzt und durch die so entstandene Lösung ein kräftiger Salzsäurestrom bis zur vollkommenen Sättigung getrieben. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte nahm die Menge der an den Gefässwänden angeschiedenen Krystalle nicht mehr zu; dieselben erwiesen sich nach dem Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol als völlig identisch mit dem aus Phenylbibrompropionsäureäthyläther durch Behandlung mit Silberbenzoat dargestellten Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther. Sie schmolzen bei 109°, zeigten gleiche Löslichkeitsverhältnisse, und die Analyse gab zu den berechneten Werthen scharf stimmende Zahlen. Nach dem Ausfall dieses Experimentes schwand für uns jede Unsicherheit, die wir in Betreff der oben für Phenylglycerinsäure gegebenen Formel noch hegten. Die Säure verhält sich also zum Phenylglycerin oder Stycerin genau so wie die Glycerinsäure zum Glycerin, wesshalb wir für sie ausser dem Namen Phenylglycerinsäure auch den Namen Stycerinsäure vorschlagen.

Mit der Darstellung der Stycerinsäure ist der erste Theil der Aufgabe gelöst, die wir uns gestellt hatten und diese Lösung ermöglicht die Inangriffnahme des zweiten Theiles. Eine fühlbare Lücke in den monophenylirten Fettsäuren, als welche wir die aromatischen einbasischen Säuren betrachten können, ist ausgefüllt, und es handelt sich darum, die hierdurch gewährten Vortheile auszunutzen.

Wir werden versuchen aus dem Stycerin die Stycerinsäure durch geeignet gewählte Oxydationsmittel zu erhalten. Mit der Phenylglycerinsäure selbst soll zunächst das Studium der Reactionen begonnen werden, die für die gewöhnliche Glycerinsäure besonders charakteristisch sind. Da im Allgemeinen die aromatischen Säuren

sich leichter handhaben als die entsprechenden Fettsäuren, da sie glattere Zersetzungen, leichter fassbare Zersetzungsprodukte geben, so darf man wohl hoffen, dass das Studium der Phenylglycerinsäure den Reactionsmechanismus mancher bis jetzt unverständlich gebliebenen Glycerinsäurereaction aufhellen wird. Nöthig erscheint es uns auch, die gewöhnliche Glycerinsäure auf analogem Wege darzustellen, wie die Phenylglycerinsäure resp. z. B. die Dibenzoylglycerinsäureäthyläther aus Glycerinsäure und Bibrompropionsäure miteinander zu vergleichen.

Bonn, den 20. März.

144. Heinrich Brunner: Ueber Desoxalsäure und deren Zersetzung in Tartronsäure.

(Eingegangen am 22. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine erste in diesen Berichten ¹⁾ gemachte Mittheilung über Desoxalsäure bedurfte nach mancher Richtung hin der Correctur und des weiteren Ausbaues. Erlaubte es meine geringe freie Zeit auch noch nicht, völlige Klarheit in die Untersuchung zu bringen, so bin ich doch im Stande Einiges zu ergänzen und weitere Eigenschaften genannter Säure beizufügen.

Abweichend von Löwig fand ich, dass nicht $C_5H_6O_8$ sondern $C_6H_8O_9$ die Formel der Desoxalsäure ist, und dass dieselbe mit drei und vier Aequivalenten Metall Salze bildet. Im weiteren Verlauf der Arbeit machten mich einige noch unklare Punkte zuweilen an meiner Ansicht zweifeln, im Allgemeinen muss ich jedoch an der bisherigen Auffassung festhalten. Die Schwierigkeit, aus der Desoxalsäure gut characterisirte, chemische Individuen darzustellen ist oft keine geringe. Die Säure, wie auch die meisten ihrer Derivate zersetzen sich auf das Leichteste, und sind die letzteren nicht syrpförmig, so bilden sie meistens fahle, amorphe, schwierig zu reinigende Massen, deren Analyse in vielen Fällen mehrere Interpretationen gestatten, so dass es einer grossen Anzahl analytischer und vergleichender Operationen bedarf, um zu einer Schlussfolgerung gelangen zu können. So ergab seinerzeit das Silbersalz Zahlen, welche zu der Annahme führten, das dasselbe 4 Atome Silber enthielt, während der Aether und das Ammonsalz, aus welchem es dargestellt ward, nur drei NH_4 - und C_2H_5 -Gruppen enthalten. Wiederholte Versuche lieferten ein anderes Resultat, ich erhielt ein Silbersalz mit drei Atomen Silber $C_6H_5Ag_3O_9$:

	Theorie	Gefunden
Ag	59.44	60.00.

¹⁾ Diese Berichte X, 975.