

corr.) schmelzen, und bei den Analysen 22.49 pCt. Pt und 22.78 pCt. Pt finden liessen, während die Formel:



22.72 pCt. Pt erfordert.

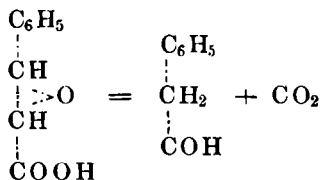
Gleichzeitig mit der vorstehenden Untersuchung hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Zieger die Oxydation des Chinolinäthylbromids ausgeführt, und auch dabei denselben Verlauf der Reaktion constatirt. Leider wurde Hr. Zieger der vollständigen Beendigung seiner Arbeit durch einen schnellen Tod entrissen. Die von demselben zur Definirung der von ihm entdeckten Formyläthylamido-benzoësäure und Aethylamidobenzoësäure ausgeführten Analysen und Bestimmungen sollen in der nächsten Zeit zur ausführlichen Veröffentlichung gebracht werden.

Freiburg i. B., im Mai 1883.

252. A. Lipp: Ueber Phenylglycerinsäure.

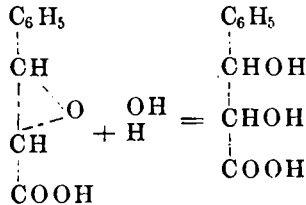
(Eingegangen am 23. Mai.)

Zur Darstellung des Phenyläthylaldehyds aus Phenylchlormilchsäure fanden Erlenmeyer und ich es am zweckmässigsten, wenn 1 Molekulargewicht Phenylchlormilchsäure mit 2 Molekulargewicht Natriumhydroxyd in wässriger Lösung schwach erwärmt und hierauf gleich mit der entsprechenden Menge angesäuert wird. Die gebildete Phenoxacrylsäure zersetzt sich dann zum Theil im Sinne folgender Gleichung:



Durch Destillation mit Wasserdampf wird der entstandene Aldehyd von den übrigen Produkten entfernt. Auf diese Weise erhielten wir etwa 55^o des theoretisch zu erwartenden Aldehyds. Nicht grösser ist die Ausbeute, wenn man reines phenoxacrylsaures Natrium in Wasser löst und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Wasserdampf destillirt. Es muss daher die Phenoxacrylsäure hierbei noch nach einer anderen Richtung hin zersetzt werden.

Der Gedanke, dass sie durch Aufnahme der Wasserbestandtheile in Phenylglycerinsäure übergehe, lag um so näher, als Erlenmeyer und Kinkelin¹⁾ bei der analogen Oxypropionsäure (Glycidsäure) unter gleichen Verhältnissen nur wenig Aethylaldehyd der Hauptsache nach aber Glycerinsäure erhielten.



In der That gelingt es leicht, aus den Destillationsrückständen eine Säure zu isoliren, welche die Zusammensetzung und Eigenschaften der Phenylglycerinsäure besitzt.

Wird nach dem Abtreiben des Phenyläthylaldehyds der Retortinhalt auf dem Wasserbade möglichst weit eingeeengt, so erhält man daraus durch Ausziehen mit Aether und Abdestilliren desselben einen stark sauren, etwas bräunlich gefärbten Syrup, der sich in Wasser grösstentheils unter Zurücklassung eines braunen Oels auflöst. Wird diese fast farblose Lösung bis zur Syrupsconsistenz auf dem Wasserbade eingeeengt, so erstarrt sie nach längerem Stehen über Schwefelsäure vollständig zu einer krystallinischen Masse von unreiner Phenylglycerinsäure.

Zur weiteren Reinigung wird die über Schwefelsäure vollständig getrocknete Masse mit wasser- und alkoholfreiem Aether behandelt, welcher zunächst die Verunreinigungen auflöst und die Phenylglycerinsäure, welche ziemlich schwer in absolutem Aether löslich ist, als weisses Pulver zurücklässt. Durch Umkrystallisiren aus warmem Aether wird sie dann in durchsichtigen, glänzenden Blättchen erhalten, welche nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Prof. K. Haushofer dem monoklinen System angehören. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	f. C ₆ H ₅ .CHOH.CHOH.COOH
C	58.96	59.39	59.34 pCt.
H	5.63	5.60	5.49 »

Die Phenylglycerinsäure löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in absolutem Aether. Einer ätherischen Lösung kann sie durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser fast vollständig entzogen werden. In Benzol und Chloroform ist sie in

¹⁾ Diese Berichte XIII, 457.

der Kälte fast unlöslich, löst sich dagegen in etwas grösserer Menge beim Kochen darin auf. Am besten krystallisirt sie aus der ätherischen Lösung. Sie schmilzt bei 143—144^o, wobei schwache Zersetzung stattfindet. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird dieser Schmelzpunkt nicht verändert; wird sie höher erhitzt, so tritt bei etwa 160^o eine ziemlich glatte Zersetzung in Phenyläthylaldehyd, Kohlendioxyd und Wasser ein.

Eine concentrirte wässrige Lösung der Phenylglycerinsäure, mit Ammoniak neutralisirt, giebt mit salpetersaurem Silber versetzt einen flockigen, weissen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen reines phenylglycerinsaures Silber von der Zusammensetzung $C_8H_5CHOH \cdot CHOH \cdot COO Ag$ darstellt. Beim Erhitzen desselben tritt der stechende Geruch des Phenyläthylaldehyds auf.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9O_4 Ag$
Ag	37.00	37.37 pCt.

Glaser¹⁾, welcher zuerst über eine Phenyl-dihydroxypropionsäure berichtet, beschreibt dieselbe als ein mit den Wasserdämpfen flüchtiges Oel; demnach hatte er jedenfalls keine Phenylglycerinsäure unter den Händen.

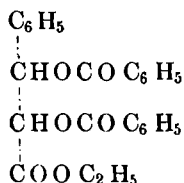
Später stellten dann Anschütz und Kinnicutt²⁾ Phenylglycerinsäure dar, indem sie Bibromzimmtsäureäthylester durch Erhitzen mit Silberbenzoat in die entsprechende Benzoylverbindung und diese durch Zersetzung mit Kaliumhydroxyd in die Säure überführten. Letztere stimmt bis auf den Schmelzpunkt in allen Eigenschaften mit der oben beschriebenen Phenylglycerinsäure überein. Den Schmelzpunkt geben sie bei 117^o an. Ich glaube indessen, dass diese Differenz nur von einer kleinen Verunreinigung herrührt, denn es ist ziemlich schwer die Phenylglycerinsäure in ganz reinem Zustande zu erhalten, wenn man nicht mit grösseren Mengen arbeitet. Die volle Identität beider Säuren ist aber sicher gestellt durch das ganz gleiche Verhalten der Dibenzoylphenylglycerinsäureäthylester.

Wird der Aethylester der Phenylglycerinsäure, den man leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure erhalten kann, mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid im Oelbad auf 150^o erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, so erstarrt das Reaktionsprodukt beim Erkalten krystallinisch und kann mit Alkohol, worin der Dibenzoylphenylglycerinsäureäthylester schwer löslich ist, gewaschen werden. Durch Umkrystallisiren aus Toluol wird er in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Die

¹⁾ Zeitschr. f. Chemie 1867, 63.

²⁾ Diese Berichte XII, 537.

Analyse derselben ergab Zahlen, die gut für Dibenzoylphenylglycerin-säureäthylester

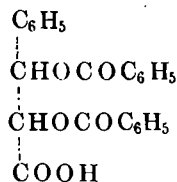


stimmen.

	Gefunden	Berechnet
C	71.35	71.76 pCt.
H	5.54	5.26 »

Er löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol, viel leichter in heissem; in Aether ist er leicht löslich, ebenso löst er sich unschwer in Toluol; von Wasser wird er dagegen nicht aufgenommen. Bei 109° schmilzt er glatt zu einer farblosen Flüssigkeit. Wie in diesen Eigenschaften, so stimmt er auch in seiner Krystallform nach den Untersuchungen des Hrn. Prof. K. Haushofer vollständig mit dem von Anschütz und Kinnicutt dargestellten Ester überein. Es ist demnach die als Nebenprodukt bei der Darstellung des Phenyläthylaldehyds erhaltene Säure identisch mit der von letzteren dargestellten Phenylglycerinsäure und kann in der von mir beschriebenen Weise leicht in grösserer Menge erhalten werden.

Als ich behufs Darstellung des Dibenzoylphenylglycerinsäureesters genau so verfuhr, wie es Anschütz und Kinnicutt angeben, nämlich 2 g Säure mit 5 g Benzoylchlorid im Oelbade auf 150° erhitze, so lange sich noch Chlorwasserstoff entwickelte, hierauf mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols verdünnte und trockene Salzsäure einleitete, erhielt ich beim Erkalten eine krystallinische Ausscheidung, die nicht den erwarteten Ester, sondern die freie Dibenzoylglycerinsäure darstellte. Durch Waschen mit wenig Alkohol und Umkrystallisiren aus Benzol wird sie rein erhalten. Die Analyse gab für die Formel



stimmende Zahlen.

	Gefunden	Berechnet
C	70.90	70.79 pCt.
H	4.81	4.61 »

In kaltem Wasser ist sie unlöslich, äusserst schwer löslich in kochendem, Alkohol löst sie nicht besonders leicht auf, die Lösung reagirt stark sauer; Benzol löst sie in der Kälte sehr schwer, leichter hingegen beim Kochen, beim Erkalten scheidet sie sich aus dieser Lösung in weissen Nadelchen aus.

Alkalien und deren Carbonate lösen die Dibenzoylphenylglycerinsäure leicht auf; durch Säuren wird sie aus dieser Lösung wieder unverändert abgeschieden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 187°, wobei sie sich unter Gasentwicklung zersetzt. Die Ueberführung der Dibenzoylphenylglycerinsäure in den Aethylester durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung ist mir nicht gelungen.

Noch möge bemerkt werden, dass die Phenylglycerinsäure bei der Einwirkung rauchenden Bromwasserstoffs schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine Phenylbrommilchsäure übergeht, welche mit der zuerst von Erlenmeyer¹⁾ sowie von Schmitt²⁾ als Zersetzungsprodukt der Bibrompropionsäure beobachteten, von Glaser³⁾ hernach genauer untersuchten isomer, also Phenyl- β -brom- α -hydroxypropionsäure ist. Ueber diese wird Hr. Leschhorn, der mit der genaueren Untersuchung der Phenylglycerinsäure im hiesigen Laboratorium beschäftigt ist, seinerzeit Näheres mittheilen.

München, den 17. Mai. Laboratorium der techn. Hochschule.

253. J. Plöchl und F. Blümlein: Beitrag zur Constitution des Benzoylcarbinols.

(Eingegangen am 23. Mai.)

Aldehyde wie Ketone haben bekanntlich die Fähigkeit, Blausäure anzulagern und in die sogenannten Cyanhydrine, resp. Hydroxycarbonsäuren überzugehen. Diese allgemeine Reaktion ist namentlich in den letzten Jahren auf die verschiedensten Aldehyde und Ketone der Fettreihe und der aromatischen Reihe mit gutem Erfolge angewendet und auf diese Weise eine grosse Zahl von Hydroxysäuren dargestellt worden.

Eine neue Klasse von Körpern, die sich in ihrem Verhalten eng an die Aldehyde und Ketone anschliessen, ist mit der Darstellung der sogenannten Ketonalkohole bekannt geworden. Wir kennen bis jetzt mit Sicherheit nur zwei Repräsentanten dieser interessanten Verbindungen; es sind dies der Acetonalkohol (Acetol)⁴⁾ von Emmerling

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1864, 545.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 127, 319.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 83.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 27.