

Zweifellos lassen sich auf dem angegebenen Weg die mit der Aethyloxalsäure homologen Alkyloxalsäuren darstellen. Weitere Versuche werden zeigen, ob uns nicht vielleicht in der entwässerten Oxalsäure ein Mittel zur Verfügung steht, mit dessen Hülfe man die Aethersäuren anderer mehrbasischer Säuren aus den entsprechenden neutralen Aethern gewinnen kann. Jedenfalls möchte ich versuchen, die Aethylmalonsäure darzustellen, weil nach Analogie der Zersetzung der Aethyloxalsäure es denkbar wäre, dass bei der Destillation der Aethylmalonsäure unter gewöhnlichem Druck neben Essigäther auch Bernsteinsäureäther entstände.

Ich will noch beifügen, dass es nach Versuchen, die Hr. Marsh auf meine Veranlassung ausführte, möglich ist, den Oxaläther direkt aus krystallisirter, nicht vorher entwässerter Oxalsäure und Alkohol quantitativ darzustellen, wenn man sich des früher von Amé Pictet und mir zur Darstellung der Weinsäureäther ausgearbeiteten Verfahrens bedient.

Bonn, den 8. September.

437. Heinrich Kiliani: Oxydation des Glycerins durch Silberoxyd (Darstellung von Glycolsäure).

(Eingegangen am 15. Sept.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch frühere Versuche habe ich gezeigt, dass aus verschiedenen Glycosen (Dextrose¹⁾, Lävulose²⁾ und Galactose³⁾, sowie aus mehreren Derivaten derselben (Gluconsäure⁴⁾, Saccharin⁵⁾ und Lactonsäure⁶⁾ bei der Oxydation mit Silberoxyd Glycolsäure entsteht. Hiernach war es wahrscheinlich geworden, dass alle jenen Glycosen ähnlich construirten Verbindungen bei der Oxydation mit Silberoxyd Glycolsäure liefern, wenn sie das Radical CH₂OH enthalten und von Silberoxyd überhaupt angegriffen werden.

Diesen Bedingungen entspricht nun auch das Glycerin; dasselbe ist ein mehrsauriger Alkohol von ähnlicher Constitution, wie wir sie für die Kohlehydrate anzunehmen pflegen, es enthält das Radical

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 187.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 181.

³⁾ Diese Berichte XIII, 2307.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 188.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 701.

⁶⁾ Diese Berichte XIII, 2307.

CH_2OH , und dass es von Silberoxyd, wenigstens bei Gegenwart von ätzendem Alkali, angegriffen wird, ergibt sich aus einer Mittheilung von Donath¹⁾, welcher gerade auf das Reduktionsvermögen des Glycerins eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Silbers gründet. Wenn das Glycerin bei dieser Oxydation Glycolsäure in grösserer Menge liefert, muss es ein weit besseres Material zur Darstellung derselben sein als der früher zu diesem Zweck von mir empfohlene²⁾ Invertzucker; denn vom Glycerin können der Formel entsprechend $\frac{2}{3}$, von der im Invertzucker enthaltenen Dextrose dagegen im günstigsten Falle nur $\frac{1}{3}$ des Kohlenstoffs in Form von Glycolsäure erhalten werden.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend stellte ich mehrere Versuche über die Oxydation des Glycerins durch Silberoxyd an.

Zunächst erhitzte ich eine verdünnte wässrige Lösung von Glycerin mit Silberoxyd mehrere Tage im Wasserbade auf 60° . Hierbei fand nur relativ geringe Reduktion des Oxydes statt und in der abfiltrirten, vom gelösten Silber befreiten Flüssigkeit war nur sehr wenig Glycolsäure enthalten.

Diese Säure entsteht dagegen in reichlicher Menge, wenn man die Oxydation in alkalischer Lösung vornimmt. Eine Lösung von 10 g käuflichen Glycerins (vom spec. Gew. 1.226 entsprechend circa 85 pCt. Glycerin) in 200 ccm Wasser wurde mit 6 g Kalkhydrat, vermischt, dann das aus 60 g Silbernitrat bereitete Silberoxyd zugegeben und diese Mischung im Wasserbade langsam auf 60° erwärmt. Nach 4 stündiger Digestion bei dieser Temperatur war sämtliches Oxyd reducirt. Die Flüssigkeit wurde dann filtrirt, mit Kohlensäure gesättigt, zum Kochen erhitzt und nach abermaliger Filtration durch Eindampfen concentrirt. Sie wurde hierbei ganz schwach gelb und erstarrte nach dem Erkalten zu einem dicken Brei von asbestglänzenden, aus sehr feinen Nadeln zusammengesetzten Warzen, welche abgepresst, einmal umkrystallisirt und dann analysirt wurden.

0.1288 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 120° 0.0288 g H_2O .

0.1887 g bei 120° getrocknetes Salz lieferten 0.0553 g CaO .

Ber. für $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O 22.13	22.36 pCt.
Ber. für $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Ca}$	Gefunden
CaO 29.47	29.30 pCt.

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1, 789.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 191.

Das Salz ist also glycolsaurer Kalk. Aus der Mutterlauge schieden sich bei freiwilliger Verdunstung derselben kleine, dicktafelförmige, stark glänzende Krystalle von ameisensaurem Kalk aus.

0.2555 g lufttrockenes Salz hinterliessen beim Glühen 0.1096 g CaO.

	Ber. für $(\text{HCO}_2)_2\text{Ca}$	Gefunden
CaO	43.07	42.89 pCt.

Die Ausbeute an lufttrockenem, glycolsaurem Kalk betrug 4.6 g. Demnach ist in der That das oben beschriebene Verfahren zur Darstellung von Glycolsäure weit geeigneter als das früher angegebene. Verschiedene Versuche, welche unter abgeänderten Bedingungen durchgeführt wurden, zeigten, dass bei Einhaltung der oben angegebenen Vorschrift die beste Ausbeute erzielt wird.

Behufs Regeneration des verwendeten Silberoxyds darf man nur das ausgeschiedene metallische Silber durch Auswaschen mit Salzsäure und Wasser von dem in demselben enthaltenen, kohlen-sauren bezw. oxalsaurer Kalk befreien, um dann durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Barythydrat oder Kalilauge Silberoxyd zu einer neuen Oxydation zu gewinnen.

München, im September 1883.

438. Francis B. Japp und N. H. J. Miller: Ueber Hydrocyanide der Diketone und deren Verseifung.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Septbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Eine im 11. Heft der diesjährigen Berichte S. 2232 erschienene Notiz des Hrn. B. S. Burton, worin der Verfasser seine Versuche über Verseifung des Zinin'schen Benzilhydrocyanids beschreibt, veranlasst uns folgende, auf diesem Gebiete erhaltene Resultate mitzutheilen. Diese Resultate weichen von denen des Hrn. Burton ab, indem wir auch unter anderen Bedingungen arbeiteten.

Benzilhydrocyanid.

Diese von Zinin zuerst erhaltene Verbindung stellten wir zu unserem Zweck nicht rein dar, statt dessen lösten wir das Benzil in soviel 96-procentigen Alkohol, dass sich das Hydrocyanid bei dessen Bildung nicht ausscheiden konnte, setzten einen bedeutenden Ueberschuss von wasserfreier Blausäure zu und sättigten die kalt gehaltene Lösung mit gasförmiger Salzsäure. Das Ganze wurde einige Wochen stehen gelassen, darauf in Wasser gegossen und zur Verflüchtigung des überschüssigen Alkohols, welcher die Substanzen zum Theil in