

des Erythrits mit Salpetersäure von Lamparter¹⁾ und mit Platinmohr von Sell²⁾ erhaltenen Erythroglucinsäure, sowie der Ausdehnung der angewandten Oxydationsmethode auf ähnliche Körper sind wir beschäftigt.

Erwähnenswerth dürfte auch noch der Umstand sein, dass wir durch die vorwiegende Bildung der höher constituirten Säure bei obigen Versuchen zu einer erneuten Prüfung der Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lävuloselösung geführt wurden, und dabei nach Entfernung der Ameisensäure und Glycolsäure das Vorhandensein ebenfalls einer höheren Säure nachweisen konnten, über deren Identität jedoch genügende Aufschlüsse noch ausstehen.

658. E. Börnstein: Ueber Oxydation des Glycerins in alkalischer Lösung und eine bequeme Methode zur Darstellung reiner Glycerinsäure.

(Eingegangen am 23. December.)

Die oben mitgetheilten Beobachtungen über Zerlegung der Lävulose durch Oxydation liessen es als eine wünschenswerthe Ergänzung erscheinen, zu untersuchen, in welcher Weise das dort angewandte Oxydationsmittel auf Verbindungen einwirken würde, deren gesammter Sauerstoff unzweifelhaft in Form von Hydroxylgruppen vorhanden ist. Dieser Bedingung wird Genüge geleistet durch die mehrwerthigen Alkohole und unter diesen bot sich das Glycerin als von allen am meisten geeignet dar. Als dasselbe daher einem Versuche der Oxydation durch Quecksilberoxyd und Baryhydrat unterworfen wurde, zeigte sich schon insofern sofort ein wesentlicher Unterschied von den bei der Lävulose beobachteten Erscheinungen, als jetzt eine Einwirkung überhaupt nur langsam und schwierig eintrat und auch wieder aufhörte, ohne sich auf die gesammte Menge des vorhandenen Materials zu erstrecken. Dabei entstand als einziges Product die durch einfache Sauerstoffzufuhr vom Glycerin, $C_3H_8O_3$, sich ableitende Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$, die zu Grunde liegende Kohlenstoffkette blieb also intact, wie es auch den in voriger Mittheilung entwickelten Anschauungen entspricht.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 134, 260.

²⁾ Zeitschr. für Chemie 1866, 12.

Trägt man Quecksilberoxyd und Baryhydrat in eine siedende wässrige Lösung von Glycerin ein, so geht eine Einwirkung erst vor sich, wenn die Flüssigkeit stark concentrirt und mit Baryhydrat ungefähr gesättigt ist; man fährt mit der Zugabe des Quecksilberoxyds sowie des — dauernd in grossem Ueberschusse zu erhaltenden — Baryhydrats fort, so lange ersteres noch verändert wird, filtrirt dann, fällt mit Kohlensäure und concentrirt auf dem Wasserbade. So erhält man einen dickflüssigen Rückstand, der durch Auswaschen mit starkem Alkohol von dem unangegriffen gebliebenen Glycerin zu befreien, auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen und nach einer in einem aliquoten Theile ausgeführten Baryumbestimmung durch die erforderliche Schwefelsäuremenge zu zersetzen ist. So hinterbleibt eine Lösung von fast völlig reiner Glycerinsäure. Das aus derselben mit kohlensaurem Kalk erhaltene Kalksalz krystallisirt vielleicht nicht sofort beim ersten Eindampfen, jedoch ein bis zwei Mal aus der concentrirten Lösung mit starkem Alkohol gefällt und damit ausgewaschen ist es so rein, dass es nun aus einer mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzten wässrigen Lösung sich alsbald in Gruppen glänzender weisser Krystallblättchen ausscheidet.

So dargestellt ergab das lufttrockne Salz einen Gehalt von 12.77 pCt. Wasser und 14.21 pCt. Calcium; die Formel $(C_3H_5O_4)_2Ca + 2H_2O$ fordert 12.58 pCt. Wasser und 13.99 pCt. Calcium.

In dem bei 130—140° getrockneten und dabei geschmolzenen Salze — welche Eigenschaft für dasselbe sehr charakteristisch ist — fanden sich 15.96 und 16.40 pCt. Calcium statt der für $(C_3H_5O_4)_2Ca$ erforderlichen 16.00 pCt. Calcium.

Die Ausbeute ist eine befriedigende, da man mit Leichtigkeit 45 pCt. des angewandten Glycerins an reiner Säure erzielen kann, so dass diese Methode ihrer Darstellung sich in allen den Fällen empfiehlt, wo es sich um Beschaffung kleinerer Mengen in kurzer Zeit handelt, und dann unbedingt den Vorzug vor der bisher allein üblichen Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure verdient, die bekanntlich sich nur langsam vollzieht, in ihrem Gelingen von äusseren Umständen abhängig ist und selbst im besten Falle zu kleineren Ausbeuten zu führen pflegt.