

Natronlauge unter den nöthigen Vorsichtsmassregeln entweder in überschüssige titrirte Säure oder reine Salzsäure abdestillirt und das Ammon auf volumetrischem Wege oder in Form von Ammoniumplatinchlorid oder Platin gewogen. Eine grosse Anzahl seither bei den Zürcher Wasseruntersuchungen auf diese Weise ausgeführter Bestimmungen haben durchaus befriedigende, namentlich so oft sie mit ein und demselben Objecte ausgeführt wurden, durchaus übereinstimmende Resultate ergeben.

VI. Theoretische und empirische Beiträge zur Constitution der Glycole und der ihnen entsprechenden Säuren.

von

Leander Dossios.

(Inaugural-Dissertation des Verfassers.)

1) Allgemeines über die Glycole und die ihnen entsprechenden Säuren.

In der Aethylreihe unterscheidet man zweierlei Arten von Alkoholen: die eigentlichen und die Pseudoalkohole, welche sich hauptsächlich durch ihre Oxydations-Produkte von einander unterscheiden: die ersteren geben durch Oxydation die entsprechenden Aldehyde und einbasischen Säuren; die Pseudoalkohole hingegen Ketone, Verbindungen des Carboxyls mit zwei Alkoholradicalen. Die Structurformel der er-

steren wäre im Allgemeinen $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \text{ } ^1) \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \end{array} \right.$; durch Oxydation werden sie in die Säuren $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \text{CO}(\text{OH}) \end{array} \right.$ übergeführt.

Wie schon zahlreiche Forscher gezeigt haben, sind die Säuren Alkoholradicalverbindungen des Carboxyls (CO), welches durch Vermittlung eines Sauerstoffatoms durch Metalle oder positive Radicale vertretbaren Wasserstoff bindet. Es müssen demnach, wenn aus einem Alkohol eine Säure entstehen soll, an dem Kohlenstoffatom, an welches der Wasserrest angelagert ist, noch ausserdem zwei Wasserstoffatome gebunden sein, welche durch das bivalente Sauerstoffatom substituirt werden: der Wasserrest muss an ein nur einseitig mit Kohlenstoff verbundenes ²⁾ Kohlenstoffatom angelagert sein. Den Pseudoalkoho-

¹⁾ Die gerade stehenden chemischen Zeichen bedeuten die Atomgewichte C = 12, O = 16 etc. — die cursiven hingegen die Aequivalentgewichte C = 6, O = 8.

Man kann sich sowohl bei den höheren Gliedern dieser Reihe als auch bei den später anzuführenden Reihen der Glycole etc. mehrere isomere denken; so z. B. beim eigentlichen Butylalkohol sind die zwei isomeren



denkbar u. s. w.

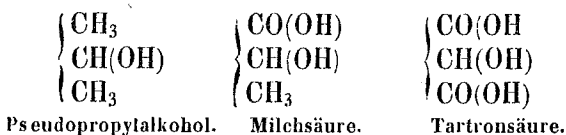
²⁾ Als einseitig gebundene Kohlenstoffatome können diejenigen bezeichnet werden, welche nur mit einer Valenz in der Kohlenstoffkette stehen, also mit den bleibenden drei Valenzen andere Elemente binden. Zweiseitig gebundene Kohlenstoffatome sind daher solche, welche entweder mit zwei anderen Kohlenstoffatomen je univalent, oder mit einem einzigen bivalent verbunden sind etc.

len dagegen wird die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_n\text{H}_{2n+1}^1) \\ \text{CH(OH)} \\ \text{C}_m\text{H}_{2m+1} \end{array} \right\}$ zukom-

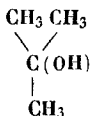
men. Sie können durch Oxydation keine Säuren geben, da das Hydroxyl nicht an ein einseitig gebundenes Kohlenstoffatom angelagert ist. Sie werden

vielmehr in die Ketone $\left. \begin{array}{l} \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \text{CO} \\ \text{C}_m\text{H}_{2m+1} \end{array} \right\}$ übergeführt. — Es

giebt nun in diesen Alkoholen wenigstens zwei nur einseitig gebundene Kohlenstoffatome, deren drei übrige Affinitäten durch Wasserstoff gesättigt sind. In Folge davon wäre es denkbar, dass diese drei Wasserstoffatome durch O'' und (OH) ersetzt würden, wodurch das Methyl CH₃ in Carboxylhydrat CO (OH) übergeführt und dadurch aus dem Pseudoalkohol eine Säure entstehen würde. Der Pseudopropylalkohol z. B. könnte auf diese Weise Milchsäure und später Tartronsäure liefern.

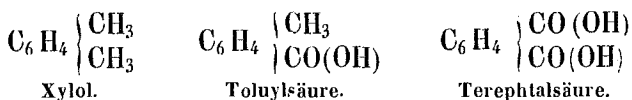
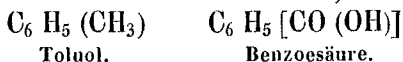


1) Ausserdem ist auch eine andere Klasse von Pseudoalkoholen denkbar, wo nämlich das Hydroxyl an einem dreiseitig gebundenen Kohlenstoffatom angelagert ist, so z. B. ein Pseudobutylalkohol.



Die Oxydation dieser Alkohole würde wahrscheinlich unter Spaltung des Molekuls Statt finden.

Diese Reaction (Umwandlung von Methyl durch Oxydation in Carboxylhydrat) ist, wenn auch nicht für die fetten, so doch für die aromatischen Körper ausgeführt worden; so geben z. B. Toluol und die höheren Glieder der Benzolreihe entsprechende Säuren, und zwar scheint die Basicität des letzten Oxydationsproductes gleich der Anzahl der einseitig gebundenen Kohlenstoffatome zu sein.¹⁾ Z. B.



Wenn dagegen der Wasserrest bereits an ein Kohlenstoffatom angelagert ist, so scheinen zunächst die an dasselbe gebundenen Wasserstoffatome von der Oxydation betroffen zu werden, so dass die directe Ueberführung der Pseudoalkohole in Säuren nicht stattzufinden vermag.

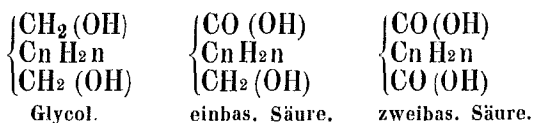
Aehnliche Verhältnisse finden meiner Ansicht nach auch bei den Reihen der mehraffinen Alkoholradicale statt, von welchen zunächst nur die der zweiatomigen Alkohole, der Glycole, näher ins Auge gefasst werden mögen.

Wie bei den Alkoholen der Aethylreihe zwei durch die Lagerung des Hydroxyls charakterisirte Reihen unterschieden werden müssen, so lassen sich jedenfalls auch die Glycole nach der Lagerung ihrer Hydroxyle in verschiedene Reihen bringen.

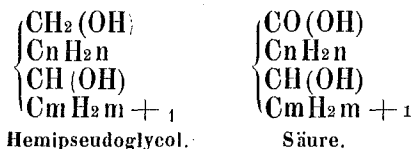
1) Beide Hydroxyle sind mit einseitig gebundenen

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. CXXXVII. 301.

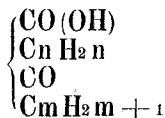
Kohlenstoffatomen verbunden. Diesen ächte Glycole zu nennenden Alkoholen entsprechen wirklich zwei Reihen von Säuren: eine von zweiatomig einbasischen und eine von zweiatomig zweibasischen. Die Allgemeinen Formeln derselben wären.



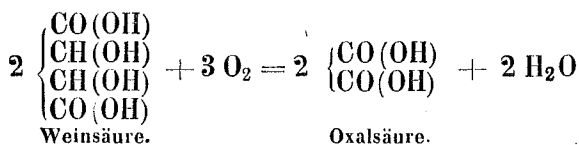
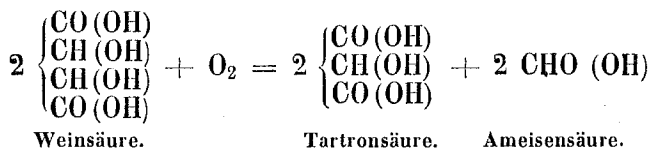
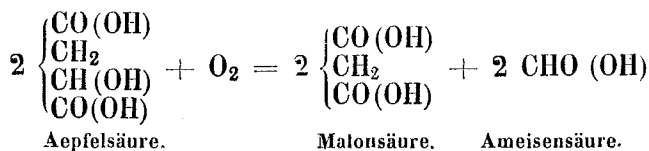
2) Das eine Hydroxyl befindet sich an einem einseitig gebundenen Kohlenstoffatom, das andere an einem zweiseitig, oder auch dreiseitig gebundenen. Diesen etwa Hemipseudoglycole zu nennenden Körpern entspricht bloss eine Reihe zweiatomig einbasischer Säuren. Die allgemeinen Formeln, für den Fall, dass das zweite Hydroxyl an einem zweiseitig gebundenen Kohlenstoffatom angelagert ist, sind folgende:



Was die weiteren Oxydations-Producte dieser Säuren anbelangt, so könnte man meinen, dass ähnlich wie aus den Pseudoalkoholen der Aethylreihe die Ketone, aus diesen Säuren durch Oxydation Körper entstanden, welche halb Säuren, halb Ketone wären:



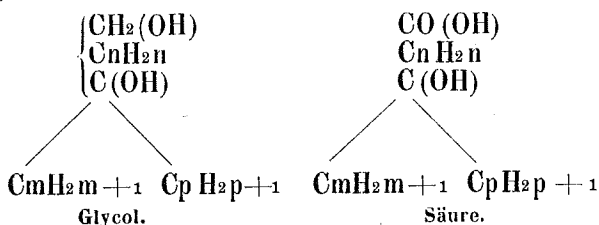
Es scheint sich dabei indessen das Molekül so zu spalten, dass die Molecularsumme der Producte sich von der erwarteten Ketonsäure durch ein Plus der Elemente des Wassers unterscheidet. An das Ketoncarboxyl¹⁾ lagert sich an eine durch die Abspaltung vom benachbarten Kohlenstoffatom frei gewordene Affinität Hydroxyl an. Als Beispiel mögen hier die Oxydationsproducte der Aepfelsäure und Weinsäure angeführt werden. Gehören die genannten Säuren auch nicht dieser Reihe an, so ist doch die Oxydation wegen der analogen Lage des Hydroxyls eine ganz entsprechende. Die Aepfelsäure zerfällt, wie Dessaignes²⁾ gezeigt hat, in Malonsäure und Ameisensäure, die Weinsäure in Tartronsäure und Ameisensäure oder auch nur in Oxalsäure.



¹⁾ Das zweiseitig gebundene Kohlenstoffatom, an das O angelagert ist.

²⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. CVII. 251.

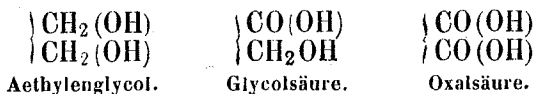
Für den Fall, wo das Hydroxyl an ein dreiseitig gebundenes Kohlenstoffatom angelagert ist, wäre die allgemeine Formel:



Wahrscheinlich werden sich derartige Säuren durch weitere Oxydation in drei Moleküle spalten; ähnlich wie die Citronensäure in Essigsäure und Oxalsäure zerfällt.

3) Es wären auch solche bivalente Alkohole denkbar, bei welchen keins von den beiden Hydroxylen an ein einseitig gebundenes Kohlenstoffatom angelagert ist. Aus diesen wären durch Oxydation ohne Spaltung des Moleküles keine Säuren abzuleiten. Man könnte sie als Pseudoglycole bezeichnen.

Einige Beispiele werden diese allgemeinen Betrachtungen besser erläutern: Von den der Reihe der eigentlichen Glycole angehörenden Gliedern ist das einzige mit Sicherheit bekannte das Athylenglycol. Durch Oxydationsmittel giebt es zunächst Glycolsäure und bei weiterer Einwirkung Oxalsäure



Diese Thatsache stützt die auch aus andern Grün-

den¹⁾ wahrscheinlichere Formel Kekulé's $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right.$ für
 das Aethylen gegen die Kolbe's oder Buff's²⁾ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{array} \right.$
 [Nach Kolbe's Schreibweise $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{C}_2$].

Ausserdem könnte man als Grund der Annahme dieser Constitution die Existenz des Aethylens im freien Zustande annehmen, während das Aethyliden genannte Radical beim Freiwerden in Aethylen übergeht.³⁾

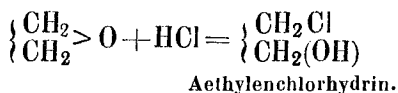
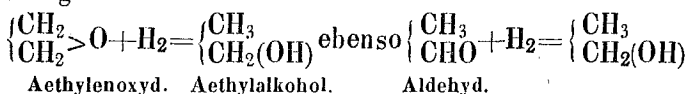
Ich glaube nämlich, dass in den sogenannten Radicalen in freiem Zustande (ungesättigten Atomen-complexen, welche, ohne Spaltung des Molekuls, weitere Atome an sich zu binden vermögen), die sogenannten freien Affinitätseinheiten nicht frei im eigentlichen Sinne des Wortes sind, sondern mit einander in Verbindung stehen. Die einzige Ausnahme würde dann das Kohlenoxyd machen. So wären z. B. in freiem Aethylen die Kohlenstoffatome durch je zwei Affinitäts-Einheiten mit einander verbunden $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array}$. Das Aethyliden geht beim Freiwerden auch

1) Schon Buttlorow (Zeitschr. VI, 521) begründet diese Formel durch die Verschiedenheit des Aldehydes, dessen Structur durch $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CHO} \end{array} \right.$ ausgedrückt werden muss, vom Aethylenoxyd. Dem Aethyliden kommt danach die Structurformel $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{array}$ zu, während für Aethylenoxyd keine andere als $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right. > \text{O}$, für das Aethylen nur $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right.$ übrig bleibt.

2) Ann. d. Ch. u. Ph. IV. Suppl.-Bd. 131.

3) Ann. d. Ch. u. Ph. CXXXVII. 311.

in diesen Gleichgewichtszustand über. Beim Hinzutreten anderer Atome löst sich die Verkettung der Kohlenstoffatome unter sich theilweise auf, so dass sich die addirten Atome an die nun frei werdenden Affinitäten anlagern. Ein Analogon in gewissem Grade bieten hierfür auch das Aethylen- und Aethylenoxyd (so wie alle Aldehyde), das Aceton u. s. f. In diesen ist der Sauerstoff durch seine zwei Affinitätseinheiten mit dem Kohlenstoffkern verbunden, durch Hinzutreten von nascirendem Wasserstoff oder von Wasserstoffsäuren löst sich aber eine Sauerstoffaffinität vom Kohlenstoffatom-Complex ab, indem sie sich mit H verbindet, während die frei werdende Kohlenstoffaffinität sich ebenfalls durch H resp. Halogen sättigt:



Einen weiteren Grund für die Ansicht der Nichtexistenz von Kohlenwasserstoffatom-Complexen mit wirklich ungesättigten Affinitätseinheiten dürfte man darin erblicken, dass die sogenannten ungesättigten organischen Verbindungen, deren Natur mit einiger Sicherheit bekannt ist, in paariger Anzahl solche sogenannte freie Affinitätseinheiten zeigen und dass dieselben verschiedenen Kohlenstoffatomen angehören, wie ich dies weiter unten auch für die übrigen Glycolradicale werde nachzuweisen suchen. Auch das Verhalten vieler ungesättigter Verbindungen, z. B.

der Crotonsäure gegen nascirenden Wasserstoff, tritt hier noch hinzu. Hätte die Crotonsäure wirklich freie Kohlenstoffvalenzen, so sieht man nicht ein, warum dieselben die ihnen gebotenen einzelnen Wasserstoffatome nicht direkt aufnehmen sollten, um in Buttersäure überzugehen; denn wäre die Affinität auch noch so klein, so müsste trotzdem Wasserstoff addirt werden, weil in nascirendem Wasserstoff kein Verbindungs-Widerstand zu überwinden ist.

In diese Reihe der ächten Glycole werden auch alle andern den zweibasischen Säuren entsprechenden Glycole gehören, so das Aethylendicarbinol Kolbe's¹⁾ etc., welches er aus Bernsteinsäure darzustellen gedenkt. — Es mag hier erwähnt sein, dass die von Kolbe dieser Reihe gegebenen Formeln, indem er dieselben als Alkylendicarbinole betrachtet,

$$\left. \begin{array}{l} C_n H_n \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} (C_2O)_2 (HO)_2,$$
 den Uebelstand haben, das erste

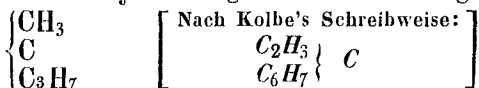
Glied derselben, das Aethylenglycol, auszuschliessen, welchem aber Kolbe, wie oben erwähnt, eine andere chemische Structur zuschreibt.

In die Reihe der Hemipseudoglycole gehört das Propylenglycol, wahrscheinlich das Butylenglycol, ausserdem noch Amylen- und Hexylenglycol. Die Gründe dieser Annahme für Propylenglycol werden weiter unten ausführlicher auseinander gesetzt werden.

Was das Amylenglycol anbetrifft, so haben

¹⁾ Zeitschrift f. Chem. 1866. p. 118.

Kolbe¹⁾ und später Erlenmeyer²⁾ für die Constitution des Amylens folgende Formel aufgestellt:



Kolbe geht von einer der oben ausgesprochenen Vermuthung ganz entgegengesetzten Annahme aus, indem er die zwei freien Affinitäts-Einheiten bei den Glycolradicalen an demselben Kohlenstoffatom annimmt.

Das Amylen verbindet sich mit Jodwasserstoff, wie Wurtz gezeigt hat, zu einem mit Amyljodür insomeren Körper, dem jodwasserstoffsäuren Amylen³⁾. In diesem kann das Jod durch den Wasserrest ersetzt und so ein dem Amylalkohol insomeres Körper, das Amylenhydrat, dargestellt werden. Wurtz giebt ihm die Formel $\text{C}_5\text{H}_{10} \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{H} \end{array} \right.$ und glaubt, der Unterschied vom Amylalkohol bestehe darin, dass das elfte Wasserstoffatom im Amylenhydrat weniger stark festgehalten werde, als das entsprechende Atom in Amyl C_5H_{11} ⁴⁾. Dieses elfte Wasserstoffatom sei dasjenige, welches die Jodwasserstoffsäure bei ihrer Verbindung mit dem Amylen an dieses treten lasse: $\text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{HJ}$. In dem Hydrat $\text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{H}(\text{OH})$ macht dieses elfte Wasserstoffatom ebenfalls einen Theil des Radikals aus; es trägt zur Sättigung der Affinitäten eines gewissen Kohlenstoffatoms bei, aber da es sich leicht davon abtrennt,

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. CXXXII. 102.

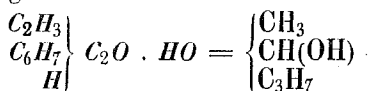
²⁾ Verhandl. der Heidelberger naturforsch. u. medic. Gesellschaft 3. (1865). 197. Zeitschr. für Chemie. Achter Jahrg. 362.

³⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. CXXV. 114.

⁴⁾ Zeitschrift V. 568.

viel leichter als das entsprechende Wasserstoffatom im Amyl, so gehen die Erscheinungen so vor sich, wie wenn dieses elfte Wasserstoffatom zu der ganzen Amylengruppe nur in loserer Beziehung stünde, während allerdings durch dessen Bindung die Atomigkeit des Radikales sich um eine Einheit verringert.

Entgegengesetzt dieser Ansicht Wurtz's bemerkte schon Erlenmeyer ¹⁾, die Formeln des Ersteren seien nicht im Stande, die Isomerien zu erklären; viel eher müsse man die Verschiedenheit des Amylenhydrats und Amylenalkohols der verschiedenen Stellung des Wasserrestes in diesen zwei Verbindungen zuschreiben. Der Amylalkohol ist ein eigentlicher Alkohol; für das Amylenhydrat wies Kolbe ²⁾ die Natur eines Pseudoamylalkoholes nach, denn durch Oxydation erhielt er aus demselben ein Keton. Aus der Lage des Siedepunktes u. s. f. schloss er weiter, dass von den für Pseudoamylalkohol möglichen Formeln dem Amylenhydrat folgende zukommt:



Da er nun annahm, die beiden freien Valenzen im Amylen fänden sich an einem und demselben Kohlenstoffatom, da aber ferner die eine von beiden an demjenigen sein müsste, an welches im Amylenhydrat der Wasserrest angelagert ist, so bliebe für das Amylen nur die Formel

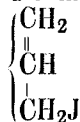


¹⁾ Zeitschrift V. 568.

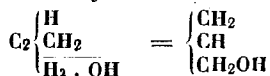
²⁾ loc. cit.

übrig. Diese Annahme erscheint mir sehr unwahrscheinlich; viel eher dürften die zwei sogenannten freien Affinitäts-Einheiten an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen, welche dadurch verkettet sind, liegen. Allerdings kann man die Existenz solcher Glycole, wo die beiden Hydroxyle an dasselbe Kohlenstoffatom angelagert wären, nicht von vorneherein für unmöglich erklären; denn wir kennen bereits im Propylphycit einen Alkohol, in welchem zwei Hydroxyle mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sein müssen, jedoch ist es bis jetzt noch nicht gelungen, das Aethylidenglycol $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH(OH)}_2 \end{array} \right\}$ darzustellen.

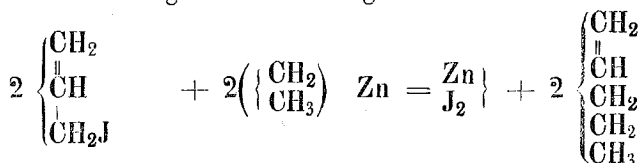
Für das Amylenglycol liegen indessen Thatsachen vor, welche uns einen bestimmten Schluss über seine Constitution zu machen erlauben: Der Uebergang der Amyl- $\left(\begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)$ verbindungen in die Amylenderivate deutet durchaus darauf hin, dass die eine freie Valenz im Amylen an einem einseitig gebundenen Kohlenstoffatom liegt. Ausserdem haben wir eine Synthese des Amylens, welche uns klaren Aufschluss über seine Struktur giebt: Dasselbe entsteht nämlich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl. Dem Jodallyl kommt nun nach den Untersuchungen von Frankland und Duppa¹⁾ die Formel



¹⁾ Ann. d. Ch. u. Ph, CXXXVI. 29. Nach der Schreibweise dieser Chemiker wäre der Allylalkohol:



zu. Die oben angeführte Bildung des Amylens wäre also durch folgende Gleichung auszudrücken:



Das Amylenglycol wäre also ein Hemipseudoglycol.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2(\text{OH}) \\ \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right.$ Nicht ganz in Einklang hiermit steht aller-

dings die Thatsache, dass aus dem Amylenglycol durch Oxydation nicht eine Säure $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$, sondern Butolactinsäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ entsteht, indem ein Kohlenstoffatom sich abspaltet. Man könnte daraus vermuthen,

dass dem Amylenglycol vielleicht die Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$

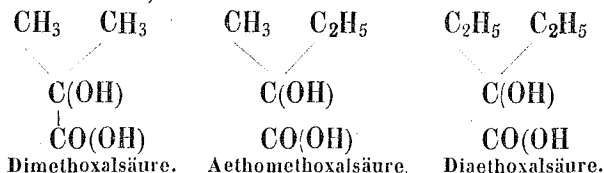
zukommt; nach den oben angeführten Gründen bleibt jedoch die vorher aufgestellte Formel wahrscheinlicher.

Aus ähnlichen Gründen wäre auch das Hexylenglycol als ein dieser Reihe angehörendes Glied zu betrachten.

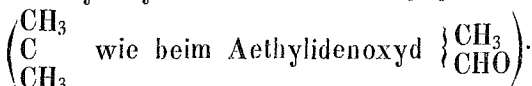
Den Hemipseudoglycolen entsprechende einbasische Säuren wären unter anderen die gewöhnliche Milchsäure (siehe unten), und wahrscheinlich die Butolactinsäure aus Amylenglycol, während die aus Monobrombuttersäure vielleicht der Fleischmilchsäure entspricht.

Ausserdem sind auch Säuren bekannt, die den noch nicht dargestellten Hemipseudoglycolen entsprechen würden, in denen das zweite Hydroxyl an ein

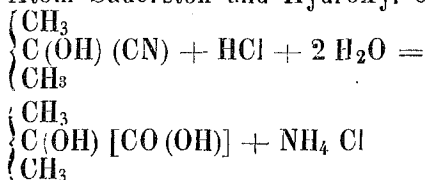
dreifach gebundenes Kohlenstoffatom angelagert ist. So z. B. die von Frankland und Duppa¹⁾ durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Oxalsäureaether erhaltenen Säuren; z. B.:



Ihrer Synthese nach muss auch Städeler's²⁾ Acetonsäure dieser Reihe angehören und identisch mit Dimethoxalsäure sein: durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Aecton entsteht gewissermaassen das Cyanhydrin des Radicals C₃H₆



Durch Behandeln mit Salzsäure wird Stickstoff durch ein Atom Sauerstoff und Hydroxyl ersetzt:



Acetonsäure.

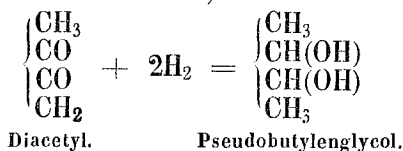
Die oben angeführte Formel der Dimethoxalsäure ist mit der eben entwickelten vollkommen identisch.

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. CXXXIII 80. u. CXXXV. 25.

²⁾ Ibid. CXI. 320.

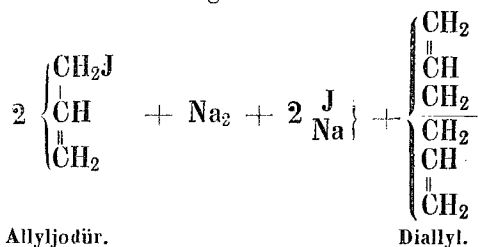
Sie drücken beide aus, dass von den vier Affinitäts-Einheiten eines Kohlenstoffatoms zwei durch Methyl, eine durch Hydroxyl und eine durch Carboxylhydrat gesättigt sind. In der That stimmen die Eigenschaften dieser zwei Säuren, insofern dieselben angegeben sind, mit einander überein.

Körper der Pseudoglycolreihe würden vielleicht, ähnlich wie die Pseudoalkohole aus Ketonen, aus den noch nicht dargestellten¹⁾ Diradikalen der Essigsäurereihe durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi entstehen, so z. B.:



Vielleicht ist das von Wurtz dargestellte Diallyldihydrat als ein dieser Reihe angehörendes Glycol anzusehen.

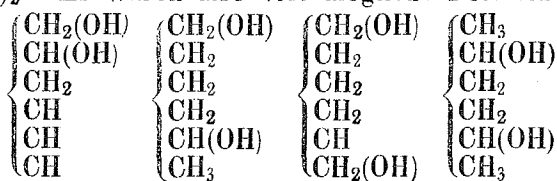
Durch Behandeln des Allyljodürs mit Natrium erhielten Berthelot und de Lucca das Diallyl. Nach der weiter oben erwähnten Constitution des Allyls wäre dieser Process folgendermaassen zu formuliren:



¹⁾ Mit Ausnahme des Dibutyryls von Freund.

Durch Behandeln mit Jodwasserstoff erhielt Wurtz ¹⁾ daraus das sogenannte zweifach jodwasserstoffsäure Diallyl $C_6H_{12}J_2$. Dasselbe kann als das Jodür eines Glycolradikales C_6H_{12} angesehen werden und in der That hat Wurtz daraus nach seiner allgemeinen Darstellungsweise der Glycole einen Körper dieser Zusammensetzung erhalten, welchen er als Diallyldihydrat bezeichnet und dem er aus ähnlichen Betrachtungen, wie beim Amylenhydrat, die Formel $C_6H_{10} \left\{ \begin{array}{l} H_2 \\ (OH)_2 \end{array} \right.$ beilegt ²⁾. Derselbe ist verschieden von dem aus Hexylen dargestellten Hexylglycol. Wie schon Wurtz bemerkt, zeigt dieser Körper ³⁾ grosse Analogie mit dem von ihm dargestellten Amylenhydrat (Pseudoamylalkohol). Ebenso wie dort müssen wir auch hier den Grund der Verschiedenheit vom Hexylenglycol in dem Unterschied der chemischen Struktur dieser Verbindung suchen.

Das Diallyldihydrat entsteht durch Sättigung der vier freien Affinitäts-Einheiten des Diallyls mit H_2 und $(OH)_2$. Es wären also vier mögliche Formeln:



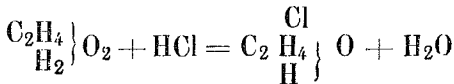
Die zwei ersten entsprechen zwei verschiedenen Hemipseudoglycolen, die dritte einem eigentlichen, die vierte einem Pseudoglycol. — Schon wegen der ana-

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. CXXXI. 344.

²⁾ CXXXIII. 217.

³⁾ CXXXI. 346.

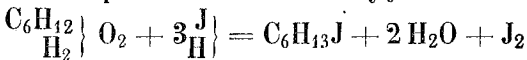
logon Entstehungsweise mit dem Amylenhydrat ist die vierte Formel wahrscheinlicher: Im Amylen werden die freien Affinitäts-Einheiten derart gesättigt, dass Wasserstoff sich an das einseitig gebundene, J hingegen (und durch Substitution OH) an das zweiseitig gebundene Kohlenstoffatom anlagert. In der von Wurtz nachgewiesenen Analogie des Verhaltens dieser zwei Körper dürfte man einen Beweis für diese Constitution des Diallyldihydrats finden. Namentlich aber wird sie durch das Verhalten gegen Chlor- und Jodwasserstoffsäure durchaus bestätigt. Dasselbe ist verschieden von dem der eigentlichen und von dem der Hemipseudoglycole. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure sowohl auf die eigentlichen als auf die Hemipseudoglycole entstehen die entsprechenden Chlorhydrine:



Aethylen glycol.

Aethylenchlorhydrin.

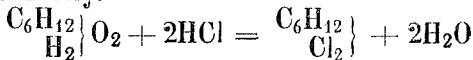
Die Hemipseudoglycole geben mit Jodwasserstoffsäure die entsprechende Pseudoalkyljodüre:



Hexylenglycol.

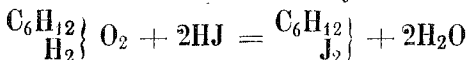
Pseudohexyljodür.

Das Diallyldihydrat giebt mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure das zweifach chlor- oder jodwasserstoffsäure Diallyl:

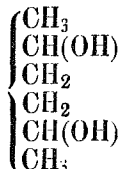


Diallyldihydrat.

Zweifach chlorwasserstoffsäures Diallyl.

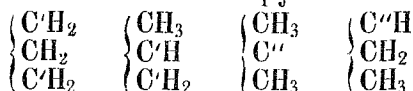


Es wäre also das Diallyldihydrat als ein Pseudo-glycol zu betrachten; seine Formel wäre :



2) Ueber das Propylenglycol und die ihm entsprechenden Säuren.

Buttlerow ¹⁾ stellte folgende vier Formeln für die theoretisch denkbaren Propylene auf:



Aus den früher entwickelten Gründen erscheint es unwahrscheinlich, dass den zwei letztern Formeln, in welchen die zwei freien Affinitäts-Einheiten demselben Kohlenstoffatom angehören, wirklich Alkohole entsprechen. Das erste Radikal würde das des eigentlichen, das zweite das des Hemipseudoglycoles sein.

Kekulé betrachtet das bekannte Propylen als $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}'\text{H}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{C}'\text{H}_2 \end{array} \right.$

Kolbe hingegen giebt ihm die Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}''\text{H}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$ und nach

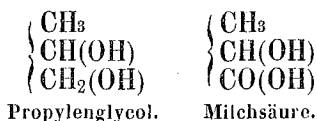
¹⁾ Zeitschrift für Chemie. VI. 528.

²⁾ Nach seiner Schreibweise: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{C}_2$, indem er es als homolog seinem Aethylen $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{C}_2$ ansieht.

Erlenmeyer ¹⁾ soll es $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}'' \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$ sein. Ich glaube viel eher

dass demselben die oben als zweite aufgestellte Formel $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array} \right.$ zukommt. Ein Grund dafür wäre schon die

Identität des Propylenbromürs mit dem einfach gebromten Isopropylbromür ²⁾ und die Ueberführung der Propylenverbindungen durch Jodwasserstoff in Isopropyljodür. Es folgt daraus, dass ein Brom- oder Jodatome im Bromür oder Jodür, und folglich im Propylenglycolalkohol ein Hydroxylcomplex an das zweiseitig gebundene Kohlenstoffatom angelagert ist. Andererseits geht aber das Propylenglycol bei der Oxydation in Milchsäure über, enthält also auch ein Hydroxyl, welches an ein einseitig gebundenes Kohlenstoffatom angelagert ist. Die Formeln des Propylenglycols und der daraus entstehenden Milchsäure wären danach:



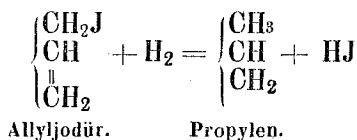
Für diese Ansicht über die Constitution des Propylens spricht anserdem noch seine Entstehung bei der Einwirkung von Quecksilber und Salzsäure auf Allyljodür ³⁾, also durch Substitution des Jods im

¹⁾ Verhandl. der Heidelberger naturforsch. u. medicin. Gesellschaft. 3. (1865). S. 205.

²⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. CXXXVI. 37.

³⁾ Berthelot und de Lucca, Comptes rend. XXXIX. 745.

Allyljodür durch Wasserstoff. Nach der mehrfach erwähnten Constitution des Allyls wäre also:



Das Auftreten des Propylens neben Amylen etc. beim Zusammenbringen von Chloroform mit Zinkäthyl könnte allerdings vielleicht als ein Beweis für

die Formel Kolbe's $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{C}''\text{H} \end{array} \right\}$ erscheinen, indem Aethyl

$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\}$ sich mit dem Chloroformrest CH verbinde.

Einerseits aber scheint die Reaktion nicht derart vor sich zu gehen, dass sie eine glatte genannt werden könnte; es treten zu gleicher Zeit Amylen etc. auf. Andererseits möchte ich im Allgemeinen hier bemerken, dass aus solchen synthetischen Bildungen, bei denen man von gesättigten Verbindungen aus, durch Wegnahme von Atomen zu ungesättigten gelangt, kein Schluss auf die Constitution der entstandenen Körper gezogen werden kann. Beim Freiwerden derselben kann sehr leicht eine Verschiebung der Atome zu einer stabileren Gleichgewichtslage stattfinden, indem, wie ich glaube, die Atome dabei sich so gruppieren, dass das Molekul keine freien Affinitäts-Einheiten im eigentlichen Sinne des Wortes behält, vielmehr die freien Affinitäten, an verschiedenen Kohlenstoffatomen auftretend, sich mit einander verketteten. Ein sehr charakteristisches Beispiel für diese Ansicht

wäre das von Fittig, Borsche und Pfeffer¹⁾ beobachtete Entstehen des Allylens beim Behandeln der zwei völlig verschiedenen Verbindungen $C_3H_4Cl_4$ mit Natrium: nämlich aus dem Tetrachlorglycid und dem Dichloracetonchlorid. Wollte man daraus auf die Constitution des Allylens schliessen, so würde man auf zwei verschiedene Constitutionsformeln für einen und denselben Körper gelangen. Ein zweiter, einfacherer und daher wohl noch durchsichtigerer Fall ist das schon erwähnte Freiwerden von Aethylen aus Aethylidenverbindungen. Ganz anderen theoretischen Werth als solche Synthesen haben natürlich die oben erwähnten des Amylens und Propylens, bei welchen ungesättigte Verbindungen durch doppelten Austausch wieder in ungesättigte übergehen.

Kehren wir nun zu unseren Betrachtungen über das Propylen zurück.

Die aus dem Propylenglycol durch Oxydation entstandene Säure ist nach Wurtz²⁾ die gewöhnliche Gährungs-Milchsäure; diese Beobachtung stimmt ganz überein mit der über die Constitution des Propylens ausgesprochenen Ansicht und dürfte schon an und für sich als beweisend für dieselbe angesehen werden.

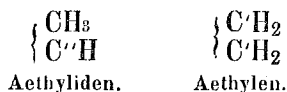
Wislicenus³⁾ hat durch seine Synthesen der beiden Milchsäuren, der einen aus verschiedenen Aethylidenverbindungen, der anderen aus Aethylenchlorhydrin, sowie durch die Arbeiten Strecker's bewiesen, dass der Unterschied der beiden Säuren

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. CXXXIII. 11. und CXXXV. 357.

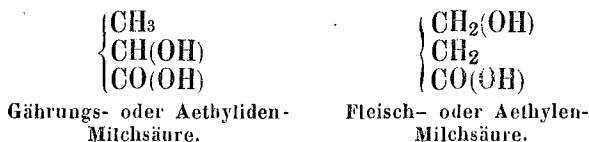
²⁾ Dasselbst, CVII. 192.

³⁾ Ann. d. Ch. und Ph. CXXVIII. 1.

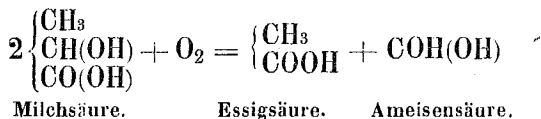
darin besteht, dass die eine die Gruppe Aethyliden, die andere dagegen Aethylen enthält; die Gährungsmilchsäure wäre als Verbindung des bivalenten Aethylidens mit Hydroxyl und Carboxylhydrat, die Paramilchsäure als Verbindung des Aethylens mit denselben Atomcomplexen anzusehen. Wie nun oben erörtert wurde, ist die chemische Struktur des Aethylidens und Aethylens durch folgende Formeln ausdrückbar:



Die Formeln der Milchsäuren wären demnach:

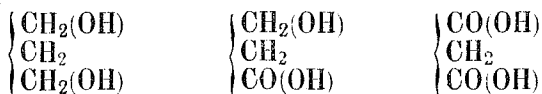


Die Aethylidenmilchsäure ist also eine dem Hemi-pseudopropylglycol entsprechende Säure und wurde in der That, wie oben ausgeführt, durch Oxydation des Propylenglycols $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \end{array} \right.$ erhalten. — Durch weitere Oxydation muss sie sich, nach den oben entwickelten Analogien, in Essigsäure und Ameisensäure spalten:



Die Fleischmilchsäure entspricht hingegen einem noch nicht dargestellten eigentlichen Propylenglycol.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2(\text{OH}) \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \end{array} \right.$ würde also durch Oxydation in eine zwei-
 basische Säure, in die Malonsäure von Dessaignes,
 übergehen müssen.



Noch nicht dargestelltes Paramilchsäure. Malonsäure.
 ächtes Propylenglycol.

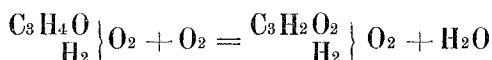
In der That bestätigen von mir in dieser Richtung angestellte Versuche beide Hypothesen vollkommen.

3) Oxydation der Paramilchsäure.

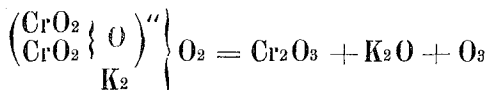
Zu diesem Zweck bereitete ich zunächst die Fleischmilchsäure nach Strecker's Angaben aus Schweinegalle. Die dabei erhaltene Ausbeute war aber so gering, dass ich damit zu keinen bestimmten Resultaten gelangen konnte (aus 20 Maass Schweinegalle erhielt ich 8—9 gm. der Säure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). Da nun diese Darstellungsmethode auch viel Zeit in Anspruch nahm, versuchte ich die Paramilchsäure aus der Fleischflüssigkeit zu gewinnen, wodurch ich befriedigendere Resultate erhielt. Aus 50 Pfund Rindfleisch wurden über 35 gm. Fleischmilchsäure gewonnen. Ihr Calciumsalz wurde durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und dann mit einer zur Zersetzung nicht ganz genügenden Menge Oxalsäure vermischt, so dass sich im Filtrat die totale Abwesenheit von Oxalsäure nachweisen liess.

Sehr leicht lässt sich die Oxydation der Para-

milchsäure durch Kaliumbichromat ausführen, indem man ihre verdünnte Lösung nach und nach mit so viel chromsaurem Salz versetzt, dass der durch Reduction des letzteren disponibel werdende Sauerstoff ein Molekul auf ein Molekul der Säure beträgt, so dass die Oxydation in folgender Weise verlaufen kann :



Die Einwirkung ging bei äusserer Abkühlung des Kölbchens durch Wasser langsam und ohne merkliche Gas-Entwicklung vor sich, wobei sich die Flüssigkeit nach und nach gründlich grau färbte, ohne dass selbst bei längerem Stehen eine Chromoxydabscheidung stattgefunden hätte. Die Oxydation hörte schon auf, ehe noch die ganze Menge des Oxydationsmittels gelöst und umgewandelt worden war, was, wie man voraussehen konnte, von dem Mangel an freier Säure herrührt. Wie aus der Gleichung



ersichtlich ist, entstehen aus einem Molekul Kaliumdichromat 8 Aequivalente Basis $\left(\begin{array}{l} \text{Cr}_2 \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \text{O}_6 + 2 \left(\begin{array}{l} \text{K} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O} \right)$ und bloss anderthalb Molekule Sauerstoff zur Oxydation, welche anderthalb Molekule Paramilchsäure zu Malonsäure oxydiren würden, entsprechend drei, um so zu sagen, Aequivalenten Säure. Um nun die Oxydation etwas weiter zu treiben, setzte ich nach und nach kleine Mengen Salpetersäure zu, bis das Kaliumdichromat ganz in Auflösung übergegangen war; auch

diese weitere Oxydation fand ziemlich ruhig und ohne bedeutende Gasentwicklung statt. Aus der jetzt gewonnenen braunen Flüssigkeit suchte ich zunächst die Malonsäure nach der schon von Dessaignes zur Isolirung derselben aus den Oxydationsprodukten der Aepfelsäure angewandten Methode zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung mit überschüssiger Kalkmilch gefällt, vom Kalk und abgeschiedenen Chromoxyd abfiltrirt, und der Niederschlag oft mit siedendem Wasser ausgezogen.¹⁾ Die verschiedenen Filtrate wurden mit Bleiacetat gefällt und zur Trennung des Bleisalzes der organischen Säure von gleichzeitig gefälltem Bleichromat die Niederschläge mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen: das Bleisalz der organischen Säure war in das Filtrat übergegangen und wurde durch annäherndes Neutralisiren mit Ammoniak in weisslichen Flocken, welche beim Stehen krystallinisch wurden, abgeschieden. Ganz ähnliche Beobachtungen hat Finkelstein beim malonsauren Bleioxyd gemacht. Nach der Zersetzung dieses Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates erhielt ich eine krystallinische Säure, welche noch immer durch eine beträchtliche Menge von anhängendem Chromoxyd verunreinigt war. Um das mühsame Ausziehen des Kalkniederschlages zu vermeiden, wandte ich mit einer anderen Portion eine einfachere Methode an: die durch Oxydation erhaltene Flüssigkeit wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt und so lange

¹⁾ Das Calciumsalz der Malonsäure ist sehr schwer in kaltem und ziemlich schwer in heissem Wasser löslich. (Finkelstein. Ueber die Salze der Malonsäure, Ann. d. Ch. u. Ph. CXXXIII. 338.)

zum Sieden erhitzt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war, vom abgeschiedenen Chromoxyd darauf abfiltrirt und das Filtrat mit Bleiacetat gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde ausgewaschen und frisch mit Essigsäure ausgezogen. Chromsaures und etwa vorhandenes oxalsaures Bleioxyd blieben zurück; aus dem Filtrate schied sich beim Eindampfen krystallinisches Bleimalonat aus; die fast ganz eingedampfte Flüssigkeit wurde später mit Wasser verdünnt und durch Neutralisiren mit Ammoniak das Bleisalz vollständig abgeschieden. Durch Schwefelwasserstoff erhielt ich daraus wiederum die krystallinische Säure, welche indessen auch noch durch Chromoxyd verunreinigt war.

Um diese Säure zu reinigen, neutralisirte ich sie mit Ammoniak und versetzte mit Schwefelammonium. Dadurch wurde ein grosser Theil des Chromoxyds abgeschieden und beim Eindampfen des Filtrats eine schwächer gefärbte sauer reagirende¹⁾ Ammonsalzlösung erhalten. Um nun weiter von Chromoxyd zu befreien, wurde das Ammonsalz in viel Wasser gelöst, mit Bleiacetat niedergeschlagen und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die so erhaltene freie Säure wiederum in verdünnter Lösung in Bleisalz umgewandelt u. s. f. Nach öfterer Wiederholung dieser Behandlungsweise wurde sie fast ganz farblos erhalten und nun durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht völlig gereinigt.

¹⁾ Dass die mit Ammon neutralisirte Malonsäurelösung beim Eindampfen unter Ammoniakabgabe saures Ammonmalonat hinterlässt, hat schon Finkelstein beobachtet.

Durch Salpetersäure kann die Paramilchsäure ebenfalls zu Malonsäure oxydirt werden. Diese Methode hat den Vorzug, gleich einigermassen reine Malonsäure zu liefern, wodurch die zeitraubende Abscheidung des Chromoxydes und die damit verbundenen Verluste vermieden werden. Auch auf diesem Wege erhielt ich bei Weitem nicht die ganze theoretische Malonsäuremenge, was indessen wohl nicht auffallen kann, da bei allen durch so energische Mittel hervorgerufenen Oxydationen andere Umsetzungen nehenher gehen.

Zur Oxydation mittelst Salpetersäure konnte direct das vorhandene Calciumparalactat angewendet werden. Es wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, bis die Entwicklung der rothen Dämpfe abnahm; hierauf wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und dadurch ein gelatinöser Niederschlag eines Kalksalzes hervorgebracht; derselbe wurde auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Zur Trennung von etwa vorhandenem oxalsaurem Kalk wurde der Niederschlag so lange mit kochendem Wasser ausgezogen, als noch im Filtrat durch Bleiacetat ein Niederschlag entstand, welche Operation im Verhältniss zur geringen Menge des Niederschlages ziemlich lange Zeit in Anspruch nahm. Die gesammelten Bleiniederschläge wurden darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und durch Verdampfen des Filtrates die krystallinische Säure erhalten. Sie stimmte in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ganz mit der nach der vorher beschriebenen Methode erhaltenen Säuren überein.

Die Säure wurde nun nahezu mit Ammon neutralisirt und durch Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz der Säure gefällt. Dasselbe verpuffte, wie auch Finkelstein am Silbermalonat bemerkte, beim Erhitzen und konnte demnach eine Verbrennung nicht mit Sicherheit ausgeführt werden. Eine Silberbestimmung konnte indessen vorgenommen werden und ergab mit den für Malonsäure berechneten ganz übereinstimmende Zahlen:

0,2721 grm. des Salzes liefert durch Erwärmen mit Salpetersäure und etwas Salzsäure 0,2452 grm. Chlorsilber. Es berechnet sich daraus ein Silbergehalt von 67,82 p. C., während die Formel des malonsauren Silbers 67,92 p. C. verlangt.

Das durch Fällen des Ammonsalzes mit Bleiacetat dargestellte Bleisalz wurde einer vollständigen Analyse unterworfen.

I. 0,2671 grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,1141 CO_2 , 0,0206 H_2O und 0,2623 PbSO_4 .

II. 0,2434 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,1035 CO_2 , 0,0149 H_2O und 0,2380 PbSO_4 .

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
C	11,65	11,60	11,65
H	0,86	0,68	0,64
Pb	67,09	66,80	66,99

Nach der Uebereinstimmung sowohl der durch die Analysen gefundenen Zahlen, sowie auch der Eigenschaften der dargestellten Salze ist jedenfalls der sichere Nachweis geführt, dass die vorliegende durch Oxydation der Paramilchsäure entstandene Säure Malonsäure war.

4) Einwirkung von schmelzendem Kali auf Paramilchsäure.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird ebenfalls die Fleischmilchsäure in Malonsäure übergeführt.

Zu den in dieser Richtung angestellten Versuchen lag mir leider nur noch eine kleine Quantität Fleischmilchsäure vor.

In schmelzendes Kali wurde das Natriumparalactat nach und nach unter Umrühren eingetragen und so lange mässig erhitzt, als noch Gasentwicklung stattfand.

Die Masse wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt, zur Trockene eingedampft und der Rückstand darauf mit Alkohol ausgezogen; der sauer reagirende Auszug wurde durch etwas Ammon beinahe neutralisirt und mit Bleiacetat gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und zur Trennung des malonsauren Bleies von Chlorblei und etwa vorhandenem oxalsaurem Blei mit Essigsäure ausgezogen. Beim Eindampfen der Lösung erhielt ich krystallinisches Bleimalonat. Durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff wurde die krystallinische Säure erhalten.

In allen beobachteten Eigenschaften dieser Säure und ihrer Salze stimmte dieselbe mit der Malonsäure überein. Da sie schon auf anderem Wege aus der Fleischmilchsäure erhalten wurde, konnte die Identität der durch schmelzendes Aetzkali aus Paramilchsäure dargestellten Säure mit Malonsäure nicht mehr zweifelhaft sein. Leider lag nicht genug Substanz zu einer vollständigen Analyse vor, jedoch wurde nach annäherndem Neutralisiren mit Ammon durch Bleiacetat

eine kleine Quantität des Bleisalzes gefällt, mit welcher ich eine Bleibestimmung ausführte.

0,0318 grm. Substanz wurden mit etwas Salpetersäure und Schwefelsäure im Porcellantiegel zur Trockene eingedampft und geglüht; trotz der geringen angewandten Menge wurden mit der Theorie sehr gut übereinstimmende Resultate erhalten: es blieben 0,0313 grm. Bleisulfat zurück, entsprechend 67,24 p. C. Pb; die Formel des Bleimalonats verlangt 66,99 p. C.

5) Oxydation der gewöhnlichen Milchsäure.

Um zunächst den Unterschied zwischen den Oxydationsprodukten der beiden Milchsäuren festzustellen, wurde eine geringe Menge der gewöhnlichen Milchsäure, genau wie oben für die Fleischmilchsäure angegeben, mit Kaliumbichromat behandelt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde mit Ammoniak gekocht; es schied sich nur sehr wenig Chromoxyd ab und die Flüssigkeit blieb tief grün gefärbt. ¹⁾ Mit Bleiacetat

¹⁾ Die Chromoxydfällung war wahrscheinlich durch überschüssige Milchsäure verhindert. Merkwürdiger Weise hielt die Fleischmilchsäure keine, oder nur Spuren von Chromoxyd in Lösung. Dieses Verhalten veranlasste mich zu prüfen, ob die Paramilchsäure die Fällung von Kupfersalzen verhindert oder nicht. Bei mit den beiden Milchsäuren parallel angestellten Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, dass die mit gewöhnlicher Milchsäure versetzte Kupfersulfatlösung durch überschüssige Alkalien nicht gefällt wurde; die Flüssigkeit färbte sich vielmehr intensiv blau. Aus der mit Paramilchsäure versetzten Kupfersulfatlösung wurde dagegen durch Alkalien Kupferoxydhydrat gefällt, und die überstehende Lösung wurde farblos; beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Filtrat

erhielt ich keinen Niederschlag. Das Nichtauftreten von Bleichromat ist bei dem Vorhandensein der leicht zu Kohlensäure und Wasser oxydirbaren Ameisensäure durchaus erklärlich: beim Kochen konnte dadurch die gesammte überschüssige Chromsäure reducirt worden sein.

Bei genauer Prüfung zeigte sich, dass bloss flüchtige Oxydationsprodukte entstanden waren. Um dieselben in grösserer Menge zu gewinnen und zu untersuchen, wurde in einer tubulirten Retorte ein Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und durch den Tubulus der Retorte mittelst eines ausgezogenen Glasrohres nach und nach Milchsäurelösung eingetropft; das übergehende Destillat wurde unter guter Kühlung aufgefangen. Dasselbe hatte deutlich den Geruch nach Essigsäure und Ameisensäure, einige Mal erinnerte derselbe auch etwas an Aldehyd. Das sauer reagirende Destillat wurde mit Zinkcarbonat neutralisirt und die Lösung der Zinksalze eingedampft. Es schieden sich zunächst Krystalle von Zinklactat aus, da mit den Wasserdämpfen Milchsäure übergegangen sein musste. In der Mutterlauge wurden Ameisensäure und Essigsäure nachgewiesen. Da man auf die Abwesenheit von Aldehyd bei der zu dickem Syrup eingedampften Zinksalzlösung mit Bestimmtheit schliessen durfte, wurde die Ameisensäure, deren grösste Menge zu Kohlensäure und Wasser weiter oxydirt worden

fand nur eine schwache Braunfärbung statt, so dass also bloss Spuren von Kupfer in Auflösung gehalten worden waren. Die Verhinderung der Kupferoxydfällung durch organische Substanzen muss also abhängig von ihrer Konstitution sein.

war, bloss durch ihre Reactionen nachgewiesen: Silbernitrat wurde nämlich unter Gasentwicklung zu Silber, Quecksilberchlorid zu Chlorür reducirt. Zur Abscheidung der Essigsäure wurde die Mutterlauge mit Silbernitrat versetzt, der grauweisse Niederschlag, welcher sich bald durch Abscheidung von vermittelst des Zinkformiates reducirtem Silber schwärzte, mit heissem Wasser ausgezogen und filtrirt. Beim Erkalten des Filtrates schied sich ein Silbersalz in seidglänzenden weissen platten Nadeln aus, augenscheinlich Silberacetat. Um dasselbe von etwa vorhandenem Silberlactat zu befreien, wurde es nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Der Analyse unterworfen, gab dieses Silbersalz Zahlen, die mit den für Silberacetat berechneten genügend übereinstimmen.

0,2816 grm. Substanz gaben 0,0506 grm. H_2O , 0,1473 CO_2 und 0,1823 Ag.

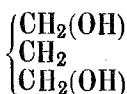
Daraus berechnet sich

	$C_2H_3O_2Ag$	gefunden
C	14,37 p. C.	14,27
H	1,80	2,00
Ag	64,67	64,74

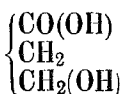
Die Oxydationsprodukte der gewöhnlichen Milchsäure sind also, wie vorausgesehen, Essigsäure und Ameisensäure.

Durch die eben angeführten Thatsachen kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die Fleischmilchsäure die der Malonsäure und einem noch nicht

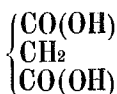
dargestellten ächten Propylenglycol entsprechende Säure ist, während die Gährungs - Milchsäure ihrer Constitution nach auf das gewöhnliche Propylenglycol, das Hemipseudopropylenglycol zurückführbar ist. Diese Thatsachen bestätigen andererseits die oben von mir aufgestellte Formel des Propylenglycols und stimmen mit der von Wislicenus festgestellten Constitution der Milchsäuren überein.



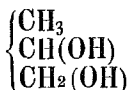
noch nicht dargestelltes
ächtres Propylenglycol.



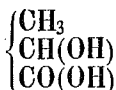
Paramilchsäure.



Malonsäure.



(Hemipseudo)Propylenglycol.



Milchsäure.

Juli 1866.

N o t i z e n.

Mittheilung über eine Erdbebenperiode. — In einer Mittheilung über einige zu Janina vom Herbste 1856 bis Frühling 1858 beobachteter Erdbeben macht A. Schläfli (in der Vierteljahrschrift der zürcherischen naturforschenden Gesellschaft, Jahrg. III) darauf aufmerksam, dass von 17 durch grosse Intervalle von $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunden getrennten Stössen, die auf 10 verschiedene Tage fielen, der grösste Theil kurz vor oder nach Sonnenuntergang stattfand. Diese 17 Stösse vertheilen sich folgendermassen: