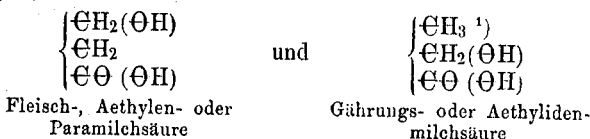


Theoretische und empirische Beiträge zur Constitution der Glycole und der ihnen entsprechenden Säuren.

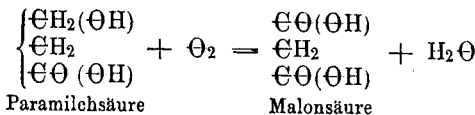
Von Leander Dossios aus Athen.

(Zürich, bei Zürcher u. Furrer, 1866.)

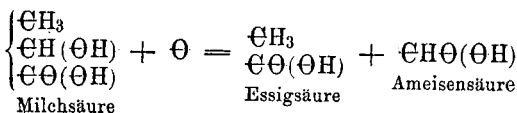
Der Verf. giebt zunächst eine ausführliche Darlegung seiner Ansichten über den betreffenden Gegenstand. Wir müssen für diesen ersten sehr ausführlichen Theil auf die Abhandlung selbst verweisen. Hierauf untersucht er die Unterschiede, die sich bei der Oxydation der beiden Milchsäuren ergeben und giebt dadurch eine schöne Bestätigung der von Wislicenus (Ann. Ch. Pharm. 128, 1) begründeten Formeln.



Die eine giebt:



die zweite:



Der Verf. versuchte zunächst die Paramilchsäure nach Strecker's Vorschrift aus Schweinegalle darzustellen, 20 Maas Schweinegalle gaben aber nur 8—9 Grm. Säure. Bessere Ausbeute wurde aus 50 Pfund

1) Giebt man der *Brompropionsäure* die Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO.HO} \end{array} \right.$, so sollte man bei der Zersetzung derselben mit Silberoxyd die Bildung der *Paramilchsäure* erwarten. Friedel und Machuca (Ann. Ch. Pharm. 120, 286) erhielten nun bei dieser Reaction eine Säure, deren *Zinksalz* mit dem der gewöhnlichen Milchsäure genau übereinstimmte. Aber das aus der Säure bereitete *Calciumsalz* zeigte den Wassergehalt des *paramilchsäuren Calciums*. Wahrscheinlich entstehen also bei genannter Reaction, ähnlich wie bei den Versuchen von Wislicenus, *beide Milchsäuren* nebeneinander. Bekanntlich ist milchsäures Zink weniger löslich als paramilchsäures, aber umgekehrt milchsäures Calcium leichter löslich als paramilchsäures Calcium. — Auch Würtz spricht sich nicht ganz entschieden über die Natur seiner durch Oxydation des Propylenglycols erhaltenen *Milchsäure* aus. B.

Rindfleisch erhalten, nämlich 35 Grm. Paramilchsäure. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Calciumsalz dieser Säure wurde mit einer unzureichenden Menge Oxalsäure zersetzt, so dass im Filtrat keine Oxalsäure nachzuweisen war. Sehr leicht lässt sich die Oxydation der Paramilchsäure durch Kaliumbichromat ausführen, indem man ihre verdünnte Lösung nach und nach mit so viel chromsauren Salz versetzt, dass der freiwerdende Sauerstoff ein Molecül auf ein Molecül der Säure beträgt. Die Einwirkung ging bei äusserer Abkühlung des Kölbchens durch Wasser langsam und ohne merkliche Gasentwicklung vor sich, wobei sich die Flüssigkeit nach und nach grünlich-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. Um die Oxydation weiter zu treiben, wurden kleine Mengen Salpetersäure zugesetzt, bis das Kaliumdichromat ganz in Auflösung übergegangen war, auch diese weitere Oxydation fand ziemlich ruhig und ohne bedeutende Gasentwicklung statt. Aus der so erhaltenen braunen Lösung wurde nach dem Verfahren von Des-saignes die Malonsäure gewonnen. Die Lösung wurde mit überschüssiger Kalkmilch gefällt, vom Kalk- und Chromoxyd durch wiederholtes Auskochen und Abfiltriren getrennt. Das Filtrat mit Bleiacetat gefällt und vom gleichzeitig gefällten Bleichromat das organische Bleisalz durch verdünnte Salpetersäure ausgezogen und aus dieser Lösung das organische Bleisalz durch annähernde Sättigung mit Ammoniak in weissen, beim Stehen krystallinisch werdenden Flocken gefällt (vergl. Finkelstein, diese Zeitschrift. N. F. 1, 344). Nach Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhielt man eine krystallinische Säure, die noch durch Chromoxyd verunreinigt war. Um das mühsame Ausziehen des Kalkniederschlages zu vermeiden, wurde die durch Oxydation erhaltene Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak versetzt und dies letztere verdampft, dann vom abgeschiedenen Chromoxyd abfiltrirt und mit Bleiacetat gefällt, hierauf der Niederschlag ausgewaschen und mit Essigsäure ausgezogen. Chromsaurer und etwas oxalsaurer Blei blieben zurück und aus dem Filtrat schied sich Bleimalonat ab. Die fast ganz eingedampfte Flüssigkeit wurde später mit Wasser verdünnt und durch Neutralisiren mit Ammoniak das Bleisalz vollständig abgeschieden. Durch Schwefelwasserstoff erhielt man aus dem Salz die Malonsäure immer noch mit Chromoxyd verunreinigt. Zur Reinigung wurde sie mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium versetzt und so ein grosser Theil des Chromoxyds abgeschieden, dann wurde das abfiltrirte Ammoniaksalz wieder mit Bleiacetat gefällt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt und diese Behandlungsweise wiederholt und endlich die fast farblose Säure durch Umkrystallisiren aus Alkohol gänzlich gereinigt. Man kann auch das Calciumparalactat mit Salpetersäure in Malonsäure überführen. Das Salz wurde zu diesem Zweck in Wasser gelöst und mit verdünnter

Salpetersäure so lange erhitzt, als noch stark rothe Dämpfe auftreten, dann wurde mit Ammoniak neutralisirt und das gallertartige niederfallende Kalksalz erst mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit kochendem Wasser von etwas oxalsaurem Kalk getrennt, darauf die Lösung mit Bleiacetat versetzt und der Niederschlag des malonsauren Bleis mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so auf verschiedene Weise erhaltene Malonsäure zeigte alle Eigenschaften der von Finkelstein besonders untersuchten Säure, ebenso ihre Salze. Ihre Zusammensetzung wurde ferner durch eine Silberbestimmung des Silbersalzes und 2 vollständige Analysen des Bleisalzes festgestellt. Aber auch durch schmelzendes Kalihydrat kann die Paramilchsäure in Malonsäure übergeführt werden, wenn man ihr Natronsalz mit Kalihydrat erhitzt, so lange noch Gasentwicklung stattfindet. Um die Säure zu erhalten, sättigt man mit Salzsäure und zieht die Malonsäure mit Alkohol aus, bildet dann ihr Bleisalz, reinigt dies durch Lösen in Essigsäure und lässt es auskrystallisiren und zersetzt es mit Schwefelwasserstoff. Mit dem Bleisalz dieser Säure wurde eine Bleibestimmung ausgeführt.

Die gewöhnliche Gährungsmilchsäure, genau wie oben für die Fleischmilchsäure angegeben ist, mit Kaliumbichromat behandelt und die Flüssigkeit mit Ammoniak gekocht, schied nur wenig Chromoxyd ab und die Flüssigkeit blieb tief grün gefärbt¹⁾. Mit Bleiacetat entstand kein Niederschlag. Das Nichtauftreten von Bleichromat ist bei dem Vorhandensein der leicht oxydirbaren Ameisensäure erklärlich. Es zeigte sich, dass nur flüchtige Oxydationsproducte entstanden waren, die sich in grösserer Menge gewinnen liessen, wenn man nach und nach in ein kochendes Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumbichromat Milchsäure fliessen liess. Das Destillat roch nach Essigsäure und Ameisensäure und zuweilen nach Aldehyd. Dies saure Destillat wurde mit kohlensaurem Zink neutralisirt, erst schied sich milchsaures Zink ab, dann konnte in der Lauge Essigsäure und Ameisensäure nachgewiesen werden. Da Aldehyd in der Mutterlauge nicht mehr sein konnte, begnügte man sich, die Ameisensäure durch Reduction des salpetersauren Silbers unter Gasentwicklung und Bildung von Quecksilberchlorür aus Quecksilberchlorid nachzuweisen. Die Mutterlauge des mit salpetersaurem Silber versetzten Destillats mit kochendem Wasser vom Silber ausgezogen, gab platte Nadeln, die nochmals umkrystallisirt, durch eine Verbrennung als essigsaures Silber erkannt wurden.

1) Auch mit gewöhnlicher Milchsäure versetzte Kupfersulfatlösung wird durch überschüssiges Alkali nicht gefällt, die Flüssigkeit färbt sich tief blau. Dagegen wird bei Gegenwart von Paramilchsäure das Kupferoxyd fast vollständig gefällt.