

VII. Nachträgliche Angabe.

Das salzsaure Hydroxylamin habe ich zusammen mit J. Mai bereits 1893 in die Gewichtsanalyse eingeführt¹⁾. Die quantitativen Fällungen des Selens und des Tellurs mit Hydroxylamin, desgleichen die ersten Quecksilberreduktionen damit sind von mir schon im Frühjahr 1897 ausgeführt worden. Um mir die Priorität für die genannten Methoden zu sichern, theilte ich dieselben Ende Januar 1898 vortragsweise der Heidelberger chemischen Gesellschaft mit, worüber unmittelbar darauf die Chemiker-Zeitung ein kurzes Referat brachte²⁾. Ganz neuerdings wurde nun auch das Hydroxylaminverfahren von V. Lenher zur Atomgewichtsbestimmung des Selens benutzt³⁾. Demgegenüber möchte ich am Schluss meiner Mittheilungen nicht zu erwähnen versäumen, dass ich gegenwärtig mit einer Neubestimmung des Telluratomgewichtes nach der von mir zuerst angewendeten Hydroxylamin- und Hydrazin-Methode beschäftigt bin.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, Octbr. 1898.

403. A. Wohl: Synthese des γ -Glycerinaldehydes.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

In dem jüngst erschienenen Heft 11 dieser »Berichte«⁴⁾ habe ich einen Weg zur Darstellung des Acroleïnacetals und die Ueberführung desselben in das Acetal des Glycerinaldehydes beschrieben. Dieses Acetal ergab bei der Spaltung durch $\frac{1}{10}$ -normale Schwefelsäure annähernd quantitativ Alkohol und eine Lösung, die nach Entfernung der Schwefelsäure in vacuo verdampft den Glycerinaldehyd als farblosen Syrup hinterliess. Wird derselbe in absolutem Alkohol aufgenommen und mit dem dreifachen Volumen absoluten Aethers versetzt, so fallen nur sehr geringe Mengen von Verunreinigungen aus, und die klare Lösung liefert beim Verdampfen in vacuo bei gewöhnlicher Temperatur den Glycerinaldehyd wiederum als Syrup zurück, der im Vacuum über Schwefelsäure nicht erstarrte. Dagegen zeigte eine Probe, die verschlossen im Eisschrank aufbewahrt wurde, nach öfterem Umrühren beginnende Krystallisation. Dieselbe erfolgt wesentlich leichter, wenn der im Vacuum concentrirte Syrup mit einigen Tropfen

¹⁾ Diese Berichte 26, 1786.

²⁾ Chemiker-Zeitung vom 9. Februar 1898, S. 105.

³⁾ Dasselbst 10. Septbr. 1898, S. 236.

⁴⁾ 31, 1796.

Wasser verdünnt wird und schreitet, einmal begonnen, auch bei gewöhnlicher Temperatur schnell durch die ganze Masse fort.

Die Krystalle wurden durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge befreit, mit wenig Wasser angerührt, auf dem Filter mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und über Phosphorsäureanhydrid in vacuo bei ca. 90° getrocknet; sie sind dann rein und haben die Zusammensetzung des gesuchten

Glycerinaldehyd.

$C_3H_6O_3$. Ber. C 40.00, H 6.67.

Gef. „ 39.66, „ 6.98.

Der Glycerinaldehyd ist, so dargestellt, ein weisses Pulver von weniger süßem Geschmack als die Lösung und ganz dem Aussehen der bekannten Zucker; er ist nicht hygroskopisch, in Wasser langsam, in Aether und Alkohol kaum löslich und schmilzt unscharf gegen 132°. Bei der Zersetzung durch Erhitzen verbreitet er intensiv den Geruch nach verbranntem Zucker. Die Lösung reducirt Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Die Gefrierpunktserniedrigung der wässrigen Lösung ergab eine Stunde nach dem Mischen das Mol.-Gew. 164, nach eintägigem Stehen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur das Mol.-Gew. 102, nach weiteren zwei Tagen dasselbe, statt des berechneten Mol.-Gew. 90. Das lässt mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf schliessen, dass die Verbindung in krystallisirtem Zustande bimolekular ist, in wässriger Lösung jedoch allmählich wieder in den einfachen Glycerinaldehyd übergeht. Ob das eine Polymerisationserscheinung (Halbacetalbildung) ist, oder etwa mit der Racemie der Substanz zusammenhängt, soll näher verfolgt werden, insbesondere durch den Versuch, das Glycerinacetal mittels eines optisch activen Säurechlorids oder Säureanhydrids zu esterificiren, die Ester durch Krystallisation zu trennen und so zum *d*- oder *l*-Glycerinaldehyd zu gelangen.

Die vorstehende Ergänzung der oben citirten Arbeit wird so unabgeschlossen mitgetheilt, weil ich durch äussere Umstände im Augenblick an der Fortführung der Untersuchung behindert bin. Ich hoffe aber bald weiter darüber berichten zu können.