

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

52. Synthese einiger Glycerine mittelst unterchloriger Säure;

von

Sergius Reformatzky.

Vor dem Anfang meiner Untersuchungen im Bereiche der mehrwerthigen Alkohole¹⁾ wurden immer als Ausgangspunkt für die Synthese der Glycerine entweder die Bihaloidverbindungen der ungesättigten Alkohole, oder die Trihaloidsubstitute der Grenzkohlenwasserstoffe benutzt. Dabei wurden diese Haloidverbindungen entweder vorläufig in ihre Essigsäureäther nach der Wurtz'schen Methode verwandelt, oder sie wurden zur Gewinnung des Glycerins mit Wasser bei Gegenwart verschiedener Metalloxyde erhitzt. Schwerlich können diese Methoden für ganz befriedigend gelten; jedenfalls lassen sie vieles zu wünschen übrig.

Nachdem A. Eltekoff seine Aufmerksamkeit auf die Carius'sche Reaction der Aufnahme von HClO durch die ungesättigten Verbindungen gelenkt und aus den von ihm gewonnenen Chlorhydrinen eine Reihe Oxyde erhalten hatte, welche sich mit Wasser verbinden und hierbei Glycole zu bilden befähigt waren, erregte diese Reaction auch mein Interesse, und ich benutzte sie, um aus einigen ungesättigten Alkoholen mehrwerthige Alkohole zu erhalten.

Ehe ich zur Darlegung der von mir erzielten Resultate übergehe, erachte ich es für nicht überflüssig, zuerst die Bereitungsmethode der unterchlorigen Säure ausführlich zu beschreiben, da diejenigen Unbequemlichkeiten, welche gewöhnlich dabei hervorgehoben werden und sogar das Auftreten neuer Methoden hervorgerufen haben, von mir gänzlich beseitigt sein dürften.

Ich beginne mit der Beschreibung des Apparates. Im Abzug wird aus einem Kolben (von ca. 1,5 Lit. Inhalt) Chlor

¹⁾ Dies. Journ. [2] 31, 318.

aus einem Gemisch von $\text{HCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ durch eine Wasser enthaltende dreihalsige Flasche in einen Kolben (von ca. $\frac{1}{2}$ Lit. Inhalt), welcher 1 Vol. HgO und ca. 5 Vol. Wasser enthält, geleitet; dieser Kolben wird in ein Gemisch von Wasser und Schnee gestellt und mit einem zweifach durchbohrten Kork versehen; durch die eine Oeffnung geht die Chlor zuführende Röhre fast bis auf den Boden des Kolbens, durch die andere eine Glasröhre, welche die Gase in den Abzug leitet. Erst gegen Ende der Reaction bedarf es eines zeitweiligen Umschüttelns des Kolbeninhalts. Die Reaction ist beendet, sobald das HgO verschwunden ist. Die so erhaltene wässrige Lösung von HClO wird sodann, um die Säure von HgCl_2 zu trennen, der Destillation unterworfen. Bei der Destillation wird ebenfalls die Vorlage mit dem Abzuge, oder mit einer Reihe Aetzkalklösung enthaltender Flaschen verbunden.

Bei einer solchen Aufstellung des Apparates bietet die Bereitung von HClO selbst in grösseren Quantitäten nicht die geringsten Hindernisse. Da ein Theil der HClO bei der Destillation sich unter Bildung freien Chlors zersetzt, so erscheint die Entfernung des letzteren von besonderer Wichtigkeit; denn beim Hinzufügen des so erhaltenen Destillates zu einer ungesättigten Verbindung erhält man ausser dem Chlorhydrin noch eine Menge anderer Chlorprodukte. Um diese Unbequemlichkeit zu beseitigen, empfehle ich eine von mir wiederholt geprüfte Methode, das Chlor zu entfernen, dadurch dass man in das erhaltene Destillat einen starken Strom Kohlensäure leitet und denselben solange unterhält, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar wird; dass bei einem solchen Verfahren die Ausbeute an Chlorhydrin bedeutend vergrössert wird, liegt auf der Hand.

Glycerin aus Allyldimethylcarbinol.

Bereitung des Chlorhydrins: $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$. — Eine chlorfreie Lösung unterchloriger Säure wurde in kleinen Portionen in einen geräumigen Kolben, in welchen vorläufig 20 Grm. Allyldimethylcarbinol mit etwas Eiswasser gebracht waren, gegossen. Von aussen wurde der Kolben gleichfalls

398 Reformatzky: Synthese einiger Glycerine

mit Eiswasser abgekühlt. Beim Hinzugiessen der Lösung wurde der Kolben stark umgeschüttelt. Die HClO wurde so lange hinzugefügt, bis ihr Geruch nicht mehr verschwand. Die ganze Operation verlangte nicht mehr als eine Stunde Zeit. Um die überschüssige unterchlorige Säure zu zerstören, wurde eine geringe Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung hinzugesetzt, danach die Lösung durch ein nasses Filter zum Behufe der Trennung von den aufschwimmenden Oeltropfen (wahrscheinlich Chlorprodukte) filtrirt. Sodann wurde die Lösung mit Aether behandelt, nach dessen Verflüchtigung man 23 Grm. (statt der berechneten 30 Grm.) einer dicklichen Flüssigkeit erhielt. Die Bestimmung des Haloids zeigte, dass dies Produkt das Monochlorhydrin des Glycerins darstellt:

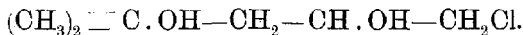
0,3850 Grm. der Substanz gaben 0,3438 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$:
Cl	22,09	23,27 %.

Was die Constitution dieses Monochlorhydrins betrifft, so ist anzunehmen, dass hier beide möglichen isomeren Verbindungen entstanden sind; nämlich



und



Gewinnung des Glycerins $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$.

Zur ätherischen Lösung des erhaltenen Chlorhydrins wurde in kleinen Portionen pulveriges Kalihydrat gebracht, bei welcher Operation ein Aufkochen der Flüssigkeit beobachtet wurde. Nach vollendeter Reaction wurde die ätherische Lösung vom Chlorkalium und dem überschüssigen Kalihydrat abfiltrirt, und der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt; im Rückstande wurden 13 Grm. eines flüssigen Productes erhalten. Beim Erhitzen desselben mit Wasser wurde dessen grösster Theil aufgelöst, die Lösung wurde, nachdem das Oel durch Filtriren getrennt war, concentrirt. Das so erhaltene Product enthielt noch immer Chlor. Um nun die beigemischte haloidhaltige Substanz zu entfernen, löste ich das Product in einer geringen Menge Alkohol auf und versetzte diese Lösung mit viel wasserfreiem Aether; hierbei setzte sich auf dem Boden

des Kolbens eine dicke Flüssigkeit ab; die darauf befindliche alkoholisch-ätherische Lösung wurde abgegossen. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation befreite ich das Produkt von der chlorhaltigen Substanz. Danach wurde das Produkt in Alkohol aufgelöst und auf dem Wasserbade concentrirt. Das völlige Trocknen des Produktes wurde durch sehr langes Aufbewahren desselben im Vacuum über H_2SO_4 erzielt. Beim Verbrennen wurden folgende Resultate erhalten:

1. 0,2145 Grm. der Substanz gaben 0,4265 Grm. CO_2 und 0,2025 Grm. H_2O .
2. 0,1630 Grm. der Substanz gaben 0,3235 Grm. CO_2 und 0,1565 Grm. H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für $C_6H_{14}O_3$:
	1.	2.	
C	54,22	54,12	53,73 %
H	10,49	10,66	10,45 „.

Der etwas grössere Gehalt an Kohlenstoff ist wahrscheinlich durch die Beimischung geringer Quantitäten von Allyldimethylcarbinoloxyd bedingt; darauf deutet unter Anderem eine ganze Reihe von mir ausgeführter Analysen des Glycerins, die ich hier nicht anführe. Aus ihnen ersieht man, dass der Procentgehalt an Kohlenstoff allmählich mit dem Verflüchtigen der zu vermuthenden Beimischung geringer wird.

Der zweite Versuch, das Glycerin darzustellen, wurde etwas abgeändert und gab bessere Resultate. Ich verfuhr folgendermassen: nachdem ich in obiger Weise 31 Grm. Allyldimethylcarbinol mit einer wässrigen $HClO$ -Lösung vereinigt hatte, fügte ich, ohne das Chlorhydrin zu extrahiren, 25 Grm. Kalihydrat zu der Lösung hinzu und destillirte dieses Gemisch vorsichtig auf dem Sandbade. Als im Destillirkolben nur etwa $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Flüssigkeit enthalten war, wurde aufgehört zu destilliren. Der Rückstand wurde aus dem Destillirkolben in eine Porzellanschale gegossen und durch Verdampfen zuerst über freiem Feuer, zuletzt auf dem Wasserbade concentrirt. Sodann wurde das überschüssige Kali durch vorsichtiges Hinzugiessen schwacher Schwefelsäure neutralisirt, der Ueberschuss dieser durch trocknes kohlen-saures Natron gesättigt; anstatt der Schwefelsäure wurde zuweilen Kohlen-säuregas angewandt. Die nach der Neutralisation erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbade möglichst bis zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit 95 procentigem Alkohol

400 Reformatzky: Synthese einiger Glycerine

behandelt, um das Glycerin auszuziehen. Durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether wurden die meisten Salze gefällt, und die klare, von den Salzen abfiltrirte Lösung gab, nach Verflüchtigung des Aethers und Alkohols, 35 Grm. Glycerin (statt der berechneten 42,8 Grm.) mit sehr geringem Gehalt an Salzen, das heisst, die Ausbeute beträgt ca. 80% der theoretischen Menge.

Beim dritten Versuche wurde folgende Vereinfachung gemacht: die, Chlorhydrin und Aetzkali enthaltende Lösung wurde ohne vorläufiges Destilliren direct eingedampft, zuerst über freiem Feuer, später auf dem Wasserbade; die nachherige Bearbeitung war wie zuvor. Die Ausbeute war bedeutend geringer, nämlich aus 40 Grm. Allyldimethylcarbinol wurden nur 30 Grm. Glycerin erhalten. Dieser Verlust wird durch das Verflüchtigen des Glycerins beim schnellen Verdampfen seiner Lösung über freiem Feuer bedingt.

Jedenfalls übertrifft selbst bei diesem letzten Versuche die Ausbeute an Glycerin bei Weitem die Ausbeute des nämlichen Glycerins bei der Orloff'schen Methode¹⁾ (aus 40 Grm. erhielt er nur 12 Grm.). Also erscheint die von mir empfohlene Methode sehr vortheilhaft und als eine verhältnissmässig sehr rasche.

Das Glycerin wurde der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen, wobei es bei ca. 198° unter dem Drucke von 60—65 Mm. siedete. (Nach Orloff ist der Siedepunkt 164,5°—165,5° bei 17—18 Mm. und 190°—192° bei 48—50 Mm.).

Das destillirte Glycerin stellt eine farblose, dickliche Flüssigkeit dar, welche in Wasser und Alkohol löslich ist, sich in Aether dagegen sehr schwer auflöst; umgekehrt, in einem Gemisch von Alkohol und Aether, löst es sich ziemlich leicht. Der Geschmack ist süsslich.

Um mich zu überzeugen, ob das Glycerin beim Destilliren nicht eine Veränderung erleide, machte ich eine Analyse des überdestillirten Produktes.

0,1450 Grm. der Substanz gaben 0,2840 Grm. CO₂ u. 0,1370 Grm. H₂O.

¹⁾ Ann. Chem. 233, 359.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}O_3$:
C	53,41	53,73 %
H	10,49	10,45 „.

Somit wird beim Destilliren völlig reines Glycerin erhalten. Zum Beweise der alkoholischen und zumal dreierwerthigen Natur des gewonnenen Glycerins, untersuchte ich seinen Essigsäureäther.

Essigsäureäther des Glycerins. 3 Grm. reines Glycerin wurden mit 9 Grm. Essigsäureanhydrid in einer Röhre 10 Stunden lang auf 100° erhitzt; das Produkt wurde auf dem Wasserbade so lange verdampft, bis kein Geruch nach Essigsäureanhydrid mehr wahrnehmbar war. Das Auswaschen des Aethers mit Wasser vermied ich, um denselben nicht zu zersetzen. Nach langem Aufbewahren des Aethers im Vacuum über H_2SO_4 und CaO wurde derselbe verseift, um die Anzahl der Acetylgruppen zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde zu einer abgewogenen, in einem Kolben befindlichen Menge Aether eine alkoholische Aetzkalilösung von bestimmtem Gehalte hinzugegossen, und dieses Gemisch auf dem Wasserbade zwei¹⁾ Stunden lang erhitzt; hierauf wurde das überschüssige Kalihydrat mit einer titrirten H_2SO_4 -Lösung neutralisirt. Als Indicator diente Phenolphthalein.

Zu ihrer Verseifung verlangten 0,3975 Grm. Aether 5 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,0452756 Grm.), die 0,226378 Grm. KOH enthalten; diese Quantität KOH entspricht 0,17382 Grm. „ CH_3CO .“

	Gefunden:	Ber. f. $C_6H_{11}(CH_3COO)_3$:
CH_3CO	43,72	49,61 %.

Aus diesen Daten ersieht man, dass unter den obigen Bedingungen kein Triacetin entsteht; doch ist der Gehalt an Acetyl auch grösser, als dem Diacetin (39,45%) entspricht; folglich muss bei der Bereitung des Aethers die Dauer des Erhitzens vergrössert, oder die Temperatur erhöht werden. Da ich befürchtete, dass im letzten Falle der Aether sich zersetzen möchte, zog ich vor, länger zu erhitzen.

Zweiter Versuch. Der von der ersten Bereitung übrig-

¹⁾ Ein Zeitraum, der für vollständige Verseifung völlig genügend ist, wovon ich mich bei besonderen Versuchen, die ich später besprechen werde, überzeugt habe.

402 Reformatzky: Synthese einiger Glycerine

gebliebene Aether wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid noch 35 Stunden lang bei 100° erhitzt. Die Reinigung des Aethers wurde auf die oben beschriebene Weise ausgeführt.

0,2985 Grm. des Aethers verlangten zu ihrer Verseifung 4,34 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04566), die 0,1983228 Grm. KOH enthalten; diese Menge entspricht 0,1521619 Grm. „CH₃CO.“

Gefunden:	Ber. f. C ₆ H ₁₁ (CH ₃ COO) ₃ :
CH ₃ CO 50,97	49,61 %.

Diese Resultate weisen ohne Zweifel auf die Bildung von Triacetin hin, welches aber noch nicht völlig von Essigsäure oder deren Anhydrid frei ist. Nach zwei Monate langem Aufbewahren des Aethers im Vacuum über H₂SO₄ und CaO wurde eine neue Verseifung vorgenommen, und dabei folgende Resultate erhalten.

0,4965 Grm. des Aethers verlangten zur Verseifung 7,14 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04566 Grm.), die 0,326023 Grm. KOH enthalten; diese Quantität KOH entspricht 0,2503392 Grm. „CH₃CO.“

Gefunden:	Ber. f. C ₆ H ₁₁ (CH ₃ COO) ₃ :
CH ₃ CO 50,42	49,61 %.

Ein solches Resultat überzeugt uns vollständig, dass wir es mit dem Dreifach-Essigsäureäther des Glycerins zu thun haben. Er stellt eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit dar, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser dagegen unlöslich ist.

Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure. — 10 Grm. des Glycerins C₆H₁₄O₃ wurden in 20 Grm. Wasser aufgelöst, und zu der Lösung 12 Grm. HNO₃ vom spec. Gew. 1,42 hinzugeben (statt der für die Bildung einer dreiatomig-einbasischen Säure mit 6 At. Kohlenstoff berechneten 9 Grm.). Das in einen Kolben gebrachte Gemisch wurde bei gewöhnlicher Temperatur in einem Gefäss mit Wasser stehen gelassen. Zunächst wurden keine sichtbaren Veränderungen beobachtet; in Folge dessen wurde der Kolben nach drei Tagen vorsichtig auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erwärmt; hierbei wurde die Bildung bedeutender Mengen von einem harzigen Produkte unter Entwicklung von Gasbläschen beobachtet. Danach wurde die Flüssigkeit, mit einem gleichen Volumen Wasser versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erscheinen von Gasbläschen wurde die Flüssigkeit nochmals mit

Wasser versetzt und so weiter drei Mal. Darauf wurde das Gemisch mit CaO längere Zeit bis zum Sieden erhitzt, und der Kalküberschuss mit Kohlensäuregas gefällt; das Filtrat wurde verdampft und zum Entfernen des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ mit Alkohol behandelt. Es gelang jedoch auf diese Weise nicht, die Lösung vom Salpeter zu befreien; darum wurde das Calciumsalz mit Schwefelsäure zersetzt, und das Produkt mit Aether extrahirt, wobei eine kleine Menge eines bräunlichen Oeles erhalten wurde; hieraus wurde wiederum das Calciumsalz bereitet. Kalk und nicht CaCO_3 wurde zur Sättigung genommen, weil die Bildung von Lacton bei der Oxydation möglich war. Das Salz wurde beim Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure zuerst gummiartig und zerbröckelte später nach allen Richtungen. Die Calciumbestimmung in demselben gab folgende Resultate:

1. 0,4255 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2660 Grm. CaSO_4 .
2. 0,4475 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2635 Grm. CaSO_4 .

	Gefunden:		Ber. f. das neutrale Salz	
			$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4)_2\text{Ca} :$	$(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Ca} :$
Ca	17,17	17,32	11,97	14,59 %.

Somit weisen die erhaltenen Resultate eher auf die Bildung von Oxyvaleriansäure hin, als auf die Bildung einer Säure mit 6 Atomen Kohlenstoff.

Beim zweiten Oxydationsversuche wurden 9 Grm. des Glycerins und 10 Grm. HNO_3 genommen; Wasser wurde dieses Mal nicht zugesetzt. Sofort nach dem Mischen des Glycerins mit HNO_3 schied sich eine krystallinische Substanz ab, und zu gleicher Zeit wurde ein ätherischer Geruch wahrnehmbar (vielleicht nach Salpetersäureäther?). Da im Verlaufe von einer Woche keine sichtbare Veränderung zu beobachten war, so wurden in den Kolben 10 Grm. Wasser hinzugegossen; dabei ging die krystallinische Substanz in die Lösung über.

Beim Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade wurde bald die Entwicklung von Gasbläschen bemerkt; um die Reaction zu mässigen, wurde der Kolben sofort in kaltes Wasser gestellt; wenn sich keine Bläschen mehr zeigten, wurde der Kolben von neuem erwärmt und so weiter einige Mal. Nach Zusatz von Wasser wurde das Oxydationsprodukt

404 Reformatzky: Synthese einiger Glycerine

mit Aether ausgezogen; die nach dem Behandeln mit Aether zurückgebliebene wässrige Flüssigkeit wurde aufs neue im Wasserbade erwärmt und, sobald sich beim Concentriren der Lösung Gasbläschen entwickelten, wurde das Erwärmen unterbrochen, und die Flüssigkeit wieder mit Aether behandelt. Diese Operation wurde ebenfalls einige Male wiederholt. Bei jeglichem Extrahiren wurden kleine Quantitäten einer dicklichen sauren Flüssigkeit von gelber Farbe erhalten, welche auch nach langem Stehen im Exsiccator über H_2SO_4 nicht krystallisirte. Das Calciumsalz der Säure wurde durch Sättigen derselben mit kohlensaurem Calcium bereitet. Es erwies sich aber, dass dem Salze $Ca(NO_3)_2$ beigemischt war. Um diese letztere Beimischung zu entfernen, wurde auf folgende Weise verfahren: nachdem ich von Neuem die Säure aus ihrem Calciumsalze ausgeschieden hatte, neutralisirte ich etwa die Hälfte mit Aetzkali in der Voraussetzung, dass die ganze HNO_3 in KNO_3 übergehen werde; die übrige nicht neutralisirte Säure zog ich mit Aether aus. Nach Verflüchtigung des letzteren bereitete ich das Calciumsalz durch Sättigen der Säure mit $CaCO_3$. Die Auflösung dieses Salzes gab mit $AgNO_3$ nicht den geringsten Niederschlag; folglich entsteht bei der Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure keine Oxvaleriansäure (das Silbersalz derselben ist in Wasser sehr schwer löslich).

Das bei 100° bis zu einem constanten Gewichte getrocknete Calciumsalz wurde analysirt:

0,4810 Grm. des trocknen Calciumsalzes gaben 0,1940 Grm. $CaSO_4$.	
Gefunden:	Ber. f. $(C_6H_{11}O_4)_2Ca$:
Ca	11,97 %.
11,86	

Somit stimmen die erhaltenen Zahlen vollkommen mit den für eine dreiatomig-einbasische Säure mit 6 Atomen Kohlenstoff berechneten überein.

Oxydation des Glycerins mit Kaliumpermanganat. Ausser der Oxydation des Glycerins vermittelt Salpetersäure, wurde dasselbe noch mit Kaliumpermanganat oxydirt. Die Quantität des letzteren war gleichfalls auf die Bildung einer dreiatomig-einbasischen Säure berechnet, auf 5 Grm. Glycerin wurden 8 Grm. $KMnO_4$ und 1500 Grm. Wasser genommen.

Die Chamäleonlösung wurde in kleinen Mengen unter Abkühlen zur Lösung des Glycerins hinzugegossen. Das Entfärben der Flüssigkeit ging ziemlich langsam vor sich, und am andern Tag bedurfte es eines Erwärmens des Gemisches auf dem Wasserbade zur Vollendung der Reaction. Die von den Manganoxiden abfiltrirte Lösung wurde concentrirt, und Silbernitrat hinzugegossen, wobei sich ein Niederschlag des Silbersalzes bildete, welches mit H_2SO_4 zersetzt wurde; Aether extrahirte eine geringe Quantität einer dicklichen Säure, die mit $CaCO_3$ gesättigt wurde. Das anfangs gummiartige Salz zerfiel beim Aufbewahren im Exsiccator in ein feinkrystallinisches Produkt. Die Analyse dieses Salzes lieferte nachstehende Resultate:

0,2245 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1140 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Ber. f. $(C_5H_9O_3)_2Ca$:
Ca	14,93	14,59 %.

Folglich bildet sich bei der Oxydation des Glycerins mit $KMnO_4$ eine Oxyvaleriansäure, wovon uns sowohl die eben angeführte Analyse des Calciumsalzes, als auch die physikalischen Eigenschaften derselben überzeugen; auch sind die physikalischen Eigenschaften des Silbersalzes die nämlichen, wie sie von M. und A. Saytzeff's¹⁾ für das oxyvaleriansaure Silber beschrieben worden sind. Aus der vom Silbersalze abfiltrirten Flüssigkeit wurde gleichfalls die Säure frei erhalten, und das Calciumsalz derselben bereitet. Dieses war den physikalischen Eigenschaften nach völlig dem oben beschriebenen gleich. Die Analyse gab folgendes:

0,2575 Grm. des trocknen Salzes gaben 0,1365 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Ber. f. $(C_5H_9O_3)_2Ca$:
Ca	15,59	14,59 %.

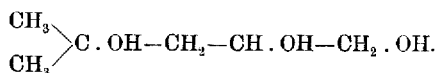
Das Resultat der Analyse kommt auch hier dem für oxyvaleriansaures Calcium berechneten nahe; der grössere Gehalt an Calcium wird wahrscheinlich durch eine geringe Beimischung ameisensauren Salzes bedingt.

Also weisen sowohl die Gewinnungsmethode, als auch die Resultate meiner Untersuchungen nothwendig darauf hin, dass

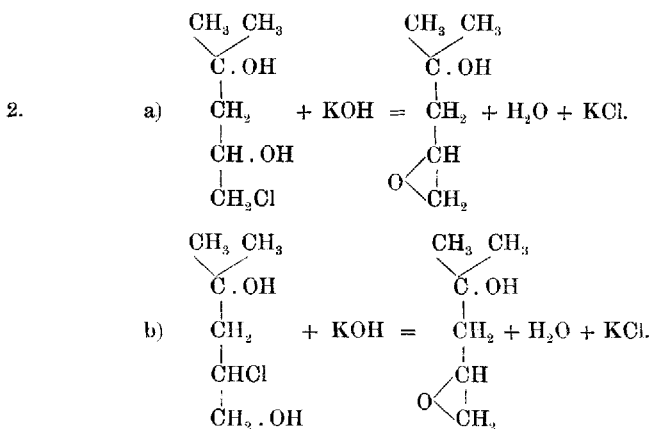
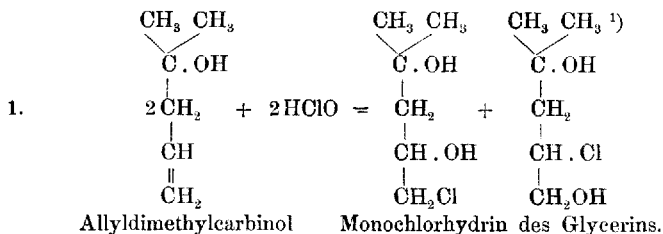
¹⁾ Ann. Chem. 185, 163 und 165.

406 Reformatzky: Synthese einiger Glycerine

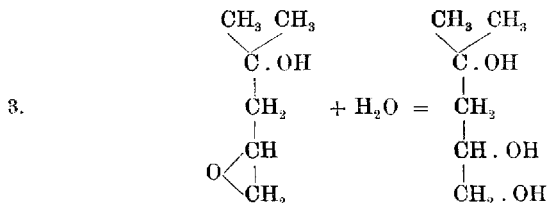
bei der Einwirkung von Kalihydrat auf eine wässrige Chlorhydrinlösung sich ein Glycerin von der nachstehenden Constitution bildet:



Die bei der Gewinnung des Glycerins vollzogenen Reactionen können durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

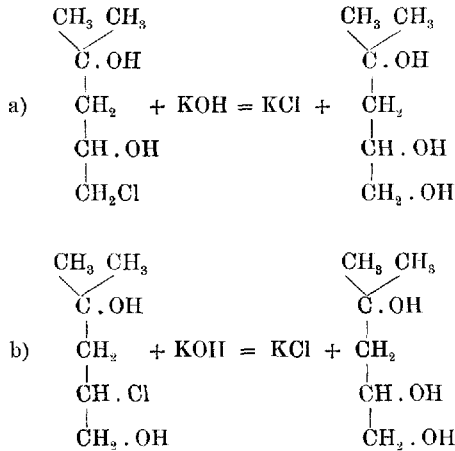


Das heisst, das eine wie das andere Chlorhydrin giebt mit Kalihydrat das nämliche Allyldimethylcarbinoloxyd.



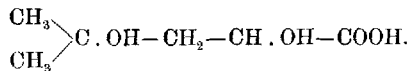
¹⁾ Ich nehme an, dass hierbei beide möglichen Isomere entstehen.

Durch diese drei Gleichungen kann die Reaction der Bildung des Glycerins im Falle der Zersetzung des Monochlorhydrins in ätherischer Lösung mit trockenem Kalihydrat ausgedrückt werden; die Einwirkung des Kalis auf die wässrige Chlorhydrinlösung kann wahrscheinlich durch nachstehende Gleichungen ausgedrückt werden:



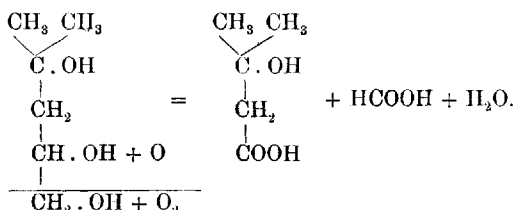
D. h. das Glycerin bildet sich direct ohne vorläufige Bildung des Oxyds.

Obgleich die bei der Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumpermanganat erhaltenen Produkte verschieden waren, so ist doch ihre Entstehung ganz begreiflich. Von der Salpetersäure wird nur die primäre Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ zu Carboxyl oxydirt, und somit resultirt eine dreiatomig-einbasische Säure mit 6 At. Kohlenstoff in ihrer Zusammensetzung:



Das Kaliumpermanganat hat dagegen eine tiefere Einwirkung auf das Glycerin ausgeübt, hier wurde sowohl die primäre Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, wie die secundäre $\text{CH} \cdot \text{OH}$ oxydirt; hierbei hat sich die erstere wesentlich zu Ameisensäure oxydirt, während die zweite bei der Oxydation in Carboxyl übergegangen ist. So bildete sich die β -Oxyisovaleriansäure:

408 Reformatzky: Synthese einiger Glycerine



Glycerin aus Allyldiäthylcarbinol.

Um aus Allyldiäthylcarbinol ein Glycerin zu erhalten, wandte ich die nämliche Methode wie bei der Gewinnung des obigen Glycerins an. Es wurde nämlich zu 22 Grm. Allyldiäthylcarbinol HClO gegossen. Eine kleine Quantität Chlorhydrin wurde mit Aether ausgezogen, um darin den Chlorgehalt zu bestimmen.

Dabei gaben 0,4170 Grm. der Substanz 0,3605 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClO}_2$:
Cl	21,38	19,66 %.

Der grössere Gehalt an Chlor wird wahrscheinlich durch eine geringe Beimischung von höheren Chlorprodukten bedingt. Dieses extrahirte Chlorhydrin, sowie das in der Lösung enthaltene, wurden mit überschüssigem Kali vermischt. Die alkalische Lösung wurde danach zuerst über freiem Feuer eingedampft; hierauf wurde das Abdampfen, nachdem die Lösung mit H_2SO_4 und der Ueberschuss der letzteren mit Na_2CO_3 neutralisirt worden waren, auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Dann wurde das Glycerin mit Alkohol ausgezogen, die Mineralsalze durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether gefällt und, nach Verdampfen des Alkohols und Aethers aus der filtrirten Lösung, nur 10 Grm. (statt der berechneten 27 Grm.) eines Productes erhalten, welches fast völlig frei von Chlor war. Der Verlust war wahrscheinlich durch das Eindampfen der Chlorhydrinlösung mit dem Aetzkali über freiem Feuer verursacht. Die Gewinnung des Glycerins unter anderen Umständen ist nicht versucht worden. Nach langem Aufbewahren des Glycerins im Exsiccator über H_2SO_4 wurde es analysirt.

0,1795 Grm. der Substanz gaben 0,3430 Grm. CO_2 u. 0,1600 Grm. H_2O .

	Gefunden:	Ber. f. $C_8H_{15}(OH)_3$:
C	52,11	59,25 %
H	9,90	11,11 „.

Das grosse Deficit an C und H war, wie sich zeigte, durch die dem Glycerin beigemenkten Salze verursacht. In Folge dessen versuchte ich, das Glycerin in trockenem Aether aufzulösen; zu meiner Verwunderung erwies sich das Produkt ziemlich leicht in Aether löslich; dabei blieb eine geringe Quantität Salz unauflöst. Die Lösung wurde abfiltrirt, und nach Verdampfen des Aethers wieder das Glycerin erhalten, welches, nachdem es im Exsiccator getrocknet worden war, analysirt wurde.

1. 0,1785 Grm. der Subst. gaben 0,3625 Grm. CO_2 u. 0,1675 Grm. H_2O .
2. 0,1655 Grm. der Subst. gaben 0,3380 Grm. CO_2 u. 0,1570 Grm. H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_8H_{15}(OH)_3$:
C	55,38	55,69	59,25 %
H	10,42	10,54	11,11 „.

Somit weisen auch diesmal die erhaltenen Resultate auf eine Beimischung hin und zwar, aller Wahrscheinlichkeit nach, schon keine mechanischen.

Die wahrscheinlichste Annahme ist die, dass bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Glycerin theilweise Kaliumalkoholat entsteht, welches in Aether löslich ist. Das Verbrennen einer Probe zeigte in der That die Gegenwart eines leicht schmelzbaren mineralischen Rückstandes. Jetzt nahm ich behufs völliger Reinigung des Glycerins das Destilliren desselben im Vacuum vor. Der Siedepunkt des Glycerins war bei 204° — 207° unter 55—60 Mm. Druck.

Das übergegangene Produkt wurde mit Wasser behandelt, um die Gegenwart von Glycid zu vermeiden, welches sich beim Destilliren des Glycerins bilden konnte, und dann die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Nach langem Trocknen des Glycerins im Vacuum über H_2SO_4 wurde es analysirt.

- 0,1540 Grm. der Substanz gaben 0,3210 Grm. CO_2 u. 0,1500 Grm. H_2O .

	Gefunden:	Ber. f. $C_8H_{15}(OH)_3$:
C	56,84	59,25 %
H	10,82	11,11 „.

Wiederum sehen wir einen Mangel an C und H, obgleich diese Zahlen den berechneten schon näher stehen. Nach

410 Reformatzky: Synthese einiger Glycerine

einem nochmaligen Destilliren gab die Analyse des Glycerins nunmehr schon ziemlich zufriedenstellende Resultate.

0,1690 Grm. der Substanz gaben 0,3635 Grm. CO_2 u. 0,1705 Grm. H_2O .

	Gefunden:	Ber. f. $\text{C}_8\text{H}_{15}(\text{OH})_3$:
C	58,66	59,25 %
H	11,20	11,11 „

Das reine Glycerin stellt eine völlig farblose, dickliche Flüssigkeit von sehr bitterem Geschmack dar, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist.

Essigsäureäther des Glycerins. — Zur Herstellung des Essigsäureäthers wurden 4 Grm. des Glycerins und 10 Grm. Essigsäureanhydrid genommen, und dieses Gemisch in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130° 8 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erhitzen wurde der Ueberschuss von Essigsäure und deren Anhydrid durch Verdampfen auf dem Wasserbade entfernt; zur völligen Reinigung wurde der Aether mit Wasser behandelt, und zu diesem Gemisch gewöhnlicher Aether und ein wenig Na_2CO_3 -Lösung hinzugegossen. Nach sorgfältigem Umschütteln wurde der Aether getrennt, und nach Abdampfen desselben 4 Grm. eines flüssigen, in Wasser unlöslichen, in Aether und Alkohol dagegen leicht löslichen Produktes erhalten. Dasselbe wurde im Vacuum über H_2SO_4 und CaO getrocknet und verseift.

0,5555 Grm. Aether verlangten zum Verseifen 6,53 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04476 Grm.), die 0,292538 Grm. KOH enthalten; diese Quantität KOH entspricht 0,224627 Grm. „ CH_3CO “.

	Gefunden:	Ber. f. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3(\text{CH}_3\text{CO})_3$:
CH_3CO	40,43	44,79 %

Das Deficit wurde vielleicht durch den Verlust der Essigsäure beim Auswaschen des Aethers mit Na_2CO_3 veranlasst, da die Essigäther der Alkohole mit der tertiären Gruppe C.OH , wie dies hier der Fall ist, sehr leicht zersetzbar sind; möglicher Weise hat auch das Erhitzen des Aethers bis 130° schon an sich den Verlust eines Theiles CH_3COOH bedingt. Aus diesem Grunde wurde der zurückgebliebene Aether wieder in eine Röhre mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eingeschlossen und auf 100° erhitzt. Hierauf wurde das Entfernen des Ueberschusses von CH_3COOH und $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{O}$ ohne Auswaschen des Aethers mit Alkali, bloss durch Abdampfen des

Aethers auf dem Wasserbade und langes Aufbewahren desselben im Vacuum über H_2SO_4 und CaO ausgeführt. Beim Verseifen des in dieser Weise erhaltenen Aethers wurden nachstehende Resultate erhalten.

1. 0,4820 Grm. Aether verlangten zur Verseifung 5,8 Ccm. Aetzkali (dessen Titer = 0,04417 Grm.), die 0,25623 Grm. KOH enthalten, was 0,19674 Grm. „ CH_3CO “ entspricht.

2. 0,4010 Grm. Aether verlangten zur Verseifung 4,8 Ccm. Aetzkali (das Titer war wie zuvor), die 0,21266 Grm. KOH enthalten, was 0,16329 Grm. „ CH_3CO “ entspricht.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$C_8H_{15}O_3(CH_3CO)_3$:
CH_3CO 40,82	40,72	44,79 %.

Somit sehen wir, dass die Resultate fast die nämlichen waren, wie im vorhergehenden Versuche; also liegt der Mangel an „ CH_3CO “ nicht in dem Auswaschen des Aethers mit Alkali. Um die andere Frage zu lösen: ob nicht bei der hohen Temperatur der Aether einen Theil der Essigsäure verliert, erhitzte ich den erhaltenen Aether (mit Zusatz von Glycerin) mit Essigsäureanhydrid 7 Stunden lang auf 150° , d. h. bei einer noch höheren Temperatur, als im ersten Versuche, unter der Voraussetzung, dass, falls die hohe Temperatur den Aether theilweise zersetzt, ein Aether mit einem noch geringeren Acetylgehalte resultiren musste; im anderen Falle dagegen sollte der Gehalt an Acetyl steigen. Das Produkt bräunte sich dabei ziemlich stark. Das Reinigen des Aethers wurde ohne Auswaschen desselben mit Alkali ausgeführt.

Verseifen des Aethers. 0,3280 Grm. Aether verlangten zur Verseifung 3,94 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04566 Grm.), die 0,1799 Grm. KOH enthalten; diese Quantität entspricht 0,138137 Grm. „ CH_3CO “.

Gefunden:		Ber. f. $C_8H_{15}O_3(CH_3CO)_3$:
CH_3CO 42,76		44,79 %.

Aus diesem Resultat geht hervor, dass erhöhtes Erhitzen die Umwandlung des Glycerins in das Triacetin begünstigt; da das Produkt selbst sich stark bräunte, verlängerte ich im folgenden Versuche die Dauer des Erhitzens; das Glycerin wurde mit Essigsäureanhydrid 53 Stunden lang auf 100° erwärmt. — Die Reinigung des Aethers wurde wie im vorherigen Falle ausgeführt.

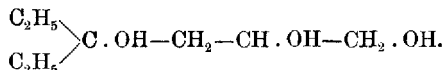
412 Reformatzky: Synthese einiger Glycerine

0,1810 Grm. des Aethers verlangten zur Verseifung 2,3 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04566 Grm.), die 0,105018 Grm. KOH enthalten; diese Quantität KOH entspricht 0,080639 Grm. „CH₃CO“.

	Gefunden:	Ber. f. C ₈ H ₁₅ O ₃ (CH ₃ CO) ₃ :
CH ₃ CO	44,55	44,79 %.

Dieses Resultat zeigt deutlich, dass das Glycerin aus Allyldiäthylcarbinol einen Dreifachessigsäureäther zu bilden vermag.

Auf solche Weise, wenn wir einerseits die Entstehung des Glycerins aus einem Alkohol von bestimmter Constitutionsformel, andererseits seine Befähigung, Triacetin zu geben, berücksichtigen, kommen wir zu dem Schlusse, dass das untersuchte Produkt ein primär-secundär-tertiäres Glycerin von nachstehender Constitution ist:



Glycerin aus Allylmethylpropylcarbinol.

Um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich die Gewinnungsmethode dieses Glycerins nicht beschreiben; sie ist die nämliche wie im vorhergehenden Falle; ich gebe hier nur die Resultate der Analyse des erhalten Chlorhydrins.

0,2365 Grm. Chlorhydrin gaben	0,2066 Grm. AgCl.
Cl	Gefunden: Ber. f. C ₈ H ₁₅ (OH) ₂ Cl: 19,66 %.

Die gefundene Quantität Chlor übertrifft fast um 2% die berechnete, wahrscheinlich wegen Beimischung von höheren Chlorprodukten des Allylmethylpropylcarbinols.

Das Chlorhydrin ist eine ziemlich dickliche Flüssigkeit, welche beim Aufbewahren im Exsiccator bald dunkel wird.

Ausserdem erwähne ich noch, dass nach dem Zersetzen der wässrigen Chlorhydrinlösung mit Kalihydrat dieselbe theilweise auf dem Sandbade abdestillirt wurde, nach welcher Operation im Destillate sowohl auf der Oberfläche des Wassers, als auch auf dem Boden sich ein Oel befand. Das chlorhaltige Oel ist nicht untersucht worden. Aus 25 Grm. Allylmethylpropylcarbinol wurden 17 Grm. fast von Salzen freies Glycerin erhalten; dies letztere war braun gefärbt. Um das

Glycerin zu entfärben, habe ich die wässrige Lösung desselben mit Kohle entfärbt. Zur Analyse wurde ein Theil des Glycerins auf folgende Weise gereinigt: dasselbe wurde in einer kleinen Menge Alkohol aufgelöst; nachdem zu dieser Lösung trockner Aether hinzugesetzt war, setzte sich ein Theil des Glycerins zu Boden nieder; auch der alkoholisch-ätherischen Lösung wurde durch Verdampfen der Lösungsmittel völlig reines Glycerin erhalten, welches nach langem Trocknen im Vacuum über H_2SO_4 analysirt wurde.

1. 0,1830 Grm. der Subst. gaben 0,3920 Grm. CO_2 u. 0,1835 Grm. H_2O .
2. $\frac{1}{2}$ 0,1355 Grm. der Subst. gaben 0,2920 Grm. CO_2 u. 0,1385 Grm. H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_8H_{15}(OH)_3$:
C	58,42	58,77	59,25 %
H	11,14	11,35	11,11 „.

Somit beweisen die Resultate der Analyse die Reinheit des Produktes.

Das erhaltene Glycerin ist eine dickliche, farblose Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen schwer löslich; in einer Mischung von Alkohol und Aether löst es sich ziemlich leicht. Beim Destilliren des Glycerins im Vacuum siedet es bei 210° untdr 60 Mm. Druck, d. h. bei einer etwas höheren Temperatur, als das ihm isomere Glycerin aus Allyldiäthylcarbinol. Dasselbe wurde auch beobachtet bei den ungesättigten Alkoholen, welche als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Glycerins dienen: so siedet das Allyldiäthylcarbinol bei 156° ¹⁾, während der Siedepunkt des Allylmethylpropylcarbinols bei 159° — 160° ²⁾ liegt.

Essigsäureäther des Glycerins. Zur Darstellung des Essigsäureäthers wurden 4 Grm. des Glycerins und 10 Grm. Essigsäureanhydrid (statt der berechneten 7,5 Grm.) in einer Röhre auf 130° 8 Stunden lang erhitzt. Das Reinigen des Aethers wurde ohne Auswaschen des Aethers mit Alkali, durch directes Abdampfen auf dem Wasserbade bewerkstelligt. Der gereinigte und getrocknete Aether wurde behufs Bestimmung der Acetylenzahl mit $Ba(OH)_2$ verseift.

¹⁾ A. Schirokoff u. A. Saytzeff, Ann. Chem. **196**, 114.

²⁾ A. Semljanitzin, dies. Journ. [2] **23**, 263.

414 Reformatzky: Synthese einiger Glycerine

Zur Verseifung von 0,6090 Grm. wurden 3 Grm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (statt der berechneten 2,4 Grm.) genommen, und zum Gemische 30 Grm. Wasser hinzugefügt. Die erhaltene Lösung wurde mit einem Rückflusskühler 12 Stunden lang zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit ich das Reactionsprodukt mit Wasser versetzte und den Ueberschuss von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit Kohlensäure fällte; das BaCO_3 wurde abfiltrirt und zum Filtrate H_2SO_4 zur Fällung des BaSO_4 hinzugesetzt. Vom BaSO_4 wurden 1,7185 Grm. erhalten, was 0,6343 Grm. „ CH_3CO “ entspricht.

Gefunden:	Ber. f. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4(\text{CH}_3\text{CO})_3$:
CH_3CO 39,42	44,79 %.

Zur Controle dieser Verseifungsmethode unternahm ich einen zweiten Versuch, wobei ich anstatt $\text{Ba}(\text{OH})_2$ alkoholisches Kali anwandte.

0,5060 Grm. Aether verlangten 5,8 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04476 Grm.), die 0,259608 Grm. KOH enthalten, was 0,199341 Grm. „ CH_3CO “ entspricht.

Gefunden:	Ber. f. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3(\text{CH}_3\text{CO})_3$:
CH_3CO 39,39	44,79 %.

Somit stimmen die Resultate der beiden Verseifungsmethoden vollkommen überein. Nachdem ich mich von der Brauchbarkeit der zweiten Methode überzeugt hatte, bewies ich auch, dass ein zweistündiges Sieden des Aethers mit KOH zu seiner Verseifung ganz hinreichend ist; zu diesem Zwecke kochte ich bei einem neuen Verseifungsversuche des nämlichen Aethers denselben 8 Stunden lang mit KOH und habe dabei folgende Resultate erhalten.

0,4495 Grm. Aether verlangten zu ihrer Verseifung 5,15 Ccm. alkoholischer Aetzkallilösung (deren Titer = 0,04476 Grm.), die 0,230514 Grm. KOH enthalten, was 0,17701 Grm. „ CH_3CO “ entspricht.

Gefunden:	Ber. f. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3(\text{CH}_3\text{CO})_3$:
CH_3CO 39,37	44,79 %.

Vergleicht man diese erhaltenen Resultate mit den vorhergehenden, so sieht man, dass ein anhaltenderes Erhitzen des Aethers mit Kalihydrat die Resultate des Verseifens gar nicht beeinflusst, somit kann ich diese Methode als eine schnelle und einfache empfehlen; dagegen hat die früher von mir angewandte Methode mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mir oftmals unrichtige Resultate gegeben.

Ich komme auf den von mir untersuchten Aether zurück. Alle diese Analysen deuten darauf hin, dass bei den oben beschriebenen Umständen kein Triacetin erhalten wurde. Beim Wiederholen der Darstellung des Aethers erhitzte ich das

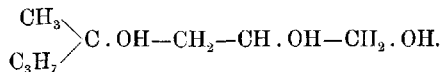
Glycerin mit Essigsäureanhydrid 53 Stunden lang auf 100°, und erhielt in diesem Falle den Dreifachessigsäureäther des Glycerins.

0,3085 Grm. Aether verlangten zur Verseifung 3,93 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04603), die 0,1809090 Grm. KOH enthalten; diese Quantität KOH entspricht 0,138912 Grm. „CH₃CO.“

Gefunden:	Ber. C ₅ H ₁₅ O ₃ (CH ₃ CO) ₃ :
CH ₃ CO 45,02	44,79 %.

Der Aether ist eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist.

Somit ist der in Rede stehende Alkohol dreiwertig; berücksichtigt man ausserdem seine Entstehung aus Allylmethylpropylcarbinol, einem Alkohol von bestimmter Constitution, so muss man dem Glycerin folgende Formel zuschreiben:



Ausser den oben besprochenen dreiwertigen Glycerinen habe ich noch versucht ein Decyl-Glycerin aus Allyldipropylcarbinol zu erhalten, jedoch ohne endgültiges Resultat. Bei Hinzuzugabe von HClO zu Allyldipropylcarbinol entstand ein Monochlorhydrin.

0,2640 Grm. der Substanz gaben 0,2066 Grm. AgCl.	
Gefunden:	Ber. f. C ₁₀ H ₂₁ O ₂ Cl:
Cl 19,35	17,02 %.

Der Ueberschuss an Chlor kann durch Beimischung von höheren Chlorprodukten zu dem Allyldipropylcarbinol erklärt werden. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung des Chlorhydrins mit KOH gelang es nicht, alles Chlor zu entziehen, das Produkt enthielt noch 10,81 % Cl. Nur ein 12 stündiges Erhitzen desselben mit alkoholischem Kali bei 180°—185° gab die Möglichkeit, ein chlorfreies Produkt zu erhalten. Nach Entfernen des Alkohols wurde das Oel der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei der grössere Theil davon im Destillirkolben zurückblieb. Dieses Oel wurde von der Flüssigkeit getrennt und in den Exsiccator über H₂SO₄ gestellt. Nach dem Trocknen war es eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit von bräunlicher Farbe, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether löslich.

416 Reformatzky: Synthese einiger Glycerine

- 0,1740 Grm. der Subst. gaben 0,4225 Grm. CO_2 u. 0,1825 Grm. H_2O .
- 0,1375 Grm. der Subst. gaben 0,3380 Grm. CO_2 u. 0,1445 Grm. H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für		
	1.	2.	Glycerin $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_8$:	Oxyd $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8$:	Polyglycerin $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}_8$:
C	66,22	67,04	63,15	69,76	66,29 %
H	11,65	11,67	11,58	11,62	11,60 „

Ogleich die Daten der Analyse den für das Polyglycerin berechneten ziemlich nahe kommen, so ist doch schwerlich das erhaltene Produkt als Polyglycerin anzusehen, denn es ist ziemlich beweglich und in Aether löslich, dagegen in Wasser unlöslich. Wahrscheinlich hat man es mit einem Oxyd zu thun. Um die Frage zu lösen, ob die Substanz Oxyd oder Glycerin ist, suchte ich den Essigsäureäther zu gewinnen.

2 Grm. des oben beschriebenen Produktes wurden mit einem grossen Ueberschuss Essigsäureanhydrid bei 100° 18 Stunden lang erhitzt. Das Reinigen des erhaltenen Aethers wurde durch Verdampfen der CH_3COOH und des $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ und durch Aufbewahren im Vacuum über H_2SO_4 und CaO ausgeführt. Der Aether ist in Wasser nicht löslich.

0,2245 Grm. Aether verlangten zur Verseifung 1,56 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04566 Grm.), die 0,0712296 Grm. KOH enthalten; diese Quantität KOH entspricht 0,054694 Grm. „ CH_3CO “.

Gefunden:		
CH_3CO	24,36	%.
Berechnet für		
$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3(\text{CH}_3\text{CO})_3$:	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2(\text{CH}_3\text{CO})$:	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_5(\text{CH}_3\text{CO})_4$:
40,82	20,09	32,45 %.

Um mich zu überzeugen, dass der Aether nicht freies Essigsäureanhydrid enthält, nahm ich ein neues Verseifen des Aethers vor, nachdem er noch eine Zeit lang im Exsiccator über H_2SO_4 und CaO aufbewahrt worden war.

0,2625 Grm. Aether verlangten zur Verseifung 1,8 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04568 Grm.), die 0,082228 Grm. KOH enthalten; diese Quantität KOH entspricht 0,0631363 Grm. „ CH_3CO “.

Gefunden:	
CH_3CO	24,05 %.

Das Resultat ist fast das nämliche, wie beim ersten Verseifen und stimmt am besten mit dem für Einfachessigsäureäther des Oxydes (20,09 %) berechneten überein. Wahr-

scheinlich hat ein Theil des letzteren, unter dem Einflusse des Essigsäureanhydrides, Dreifachessigäther gegeben. Wenn dieses der Fall war, so musste bei noch längerer Einwirkung des Essigsäureanhydrids ein Produkt mit noch grösserem Acetylgehalte resultiren. Diese Muthmassung wurde durch den Versuch bestätigt. Nach 83 stündigem Erhitzen des Produktes mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100° resultirte ein Aether, dessen Verseifung nachstehende Resultate lieferte.

0,1935 Grm. Aether verlangten 1,66 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04568 Grm.), die 0,0757188 Grm. KOH enthalten, welcher Quantität 0,0581412 Grm. „ CH_3CO “ entsprechen.

Gefunden:

CH_3CO 30,04 %.

Fernere Versuche zur Darstellung des Aethers stellte ich aus dem Grunde nicht an, weil schon im letzten Falle der gewonnene Aether eine stark gebräunte Flüssigkeit darstellte.

Die von mir ausgeführten Versuche, zu dem erhaltenen Produkte Wasser zu addiren, hatten keinen Erfolg.

Bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Chlorhydrin wurden auch in Wasser lösliche Produkte erhalten, die, wie es sich erwies, Salze einer unbekanntten Säure waren; dieselben wurden wegen Mangels an Material nicht näher untersucht.

Ich erwähne hier noch einen Versuch, ein Glycerin durch Hydratation des Diallylcarbinols zu erhalten. Zu letzterem wird unter starkem Abkühlen tropfenweise das doppelte Volum H_2SO_4 (55° B.) gebracht. Das Gemisch, welches sich braun färbte, wurde 48 Stunden in der Kälte stehen gelassen; danach wurde das Gemisch mit Wasser zersetzt, und die Lösung behufs Trennung der entstandenen harzigen Produkte filtrirt. Der Ueberschuss an Schwefelsäure wurde zuerst mit PbO , danach mit BaCO_3 und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ gesättigt, die erhaltene alkalische Flüssigkeit auf ein kleines Volum eingedampft und durch Filtriren vom BaSO_4 getrennt; nach diesem Verfahren war jedoch noch ein Theil H_2SO_4 im gewonnenen Produkte geblieben, und zur Entfernung desselben musste die alkalische Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre bei der Temperatur 150° — 160° erhitzt werden. Nach dem Erhitzen wurde eine neue Ausscheidung von BaSO_4 beobachtet, wobei die Flüssig-

418 Reformatzky: Synthese einiger Glycerine etc.

keit jedoch alkalisch blieb; deshalb wurde mit Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt, und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt. Das erhaltene Produkt wurde mit Alkohol ausgezogen. Durch Zusatz von Aether zu dieser Lösung wurden die mineralischen Beimengungen gefällt und, nach Verdampfen des Alkohols und Aethers, im Rückstande eine dickliche Flüssigkeit erhalten, welche in Wasser und Alkohol sich löste, in Aether dagegen unlöslich war.

Bei Anwendung von verdünnterer H_2SO_4 ($52,5^\circ B.$) geht die Reaction bedeutend langsamer vor sich; das Diallylcarbinol wird nur theilweise hydratisirt, wodurch die Ausbeute an dem Produkte geringer wird.¹⁾

Der Versuch, das erhaltene Produkt im Vacuum überzudestilliren, war ohne Erfolg, weshalb ich zur Analyse des nicht destillirten Productes überging.

1. 0,1725 Grm. der Subst. gaben 0,4000 Grm. CO_2 u. 0,1740 Grm. H_2O .
2. 0,1755 Grm. der Subst. gaben 0,4070 Grm. CO_2 u. 0,1765 Grm. H_2O .
3. 0,1435 Grm. der Subst. gaben 0,3330 Grm. CO_2 u. 0,1460 Grm. H_2O .

	Gefunden :			Berechnet für	
	1.	2.	3.	$C_7H_{16}O_3$:	$C_7H_{14}O_2$:
C	63,24	63,24	63,28	56,74	64,61 %
H	11,20	11,16	11,31	10,81	10,77 „

Aus diesen Analysen geht hervor, dass durch Hydratation des Diallylcarbinols kein Glycerin, sondern das Oxyd desselben resultirt: über den Charakter dieses Oxydes werde ich später berichten.

Das fragliche Glycerin, vielleicht auch ein demselben isomeres, suchte ich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf ein Chlorhydrin, welches sich aus Diallylcarbinol durch Addiren von $HClO$ bildet, zu erhalten. Dieses Chlorhydrin hat die Zusammensetzung: $C_7H_{11}(OH)_3Cl_2$. Ich hoffte, dass bei der Reduction desselben das Glycerin $C_7H_{13}(OH)_3$ entstehen werde; dies war wichtig, erstens zum Vergleiche desselben mit dem Hydratationsprodukte des Diallylcarbinols, zweitens, um die Bedingungen der Addition von $HClO$ durch das Diallylcarbinol ins Klare zu bringen; jedoch blieb dieser

¹⁾ Die Bedingungen der Hydratation des Diallylcarbinols wurden mir von P. Bulitsch mitgetheilt, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

Versuch ohne Erfolg. Zur Reduction wandte ich im ersten Versuche Natriumamalgam in schwach saurer Lösung, im zweiten Zink und Schwefelsäure an, wobei gegen Ende der Reaction zum Gemische CuSO_4 gefügt wurde, um ein galvanisches Zink-Kupfer-Paar zu bilden. Die Reaction dauerte einen ganzen Monat; dessen ungeachtet enthielt das Produkt noch immer Cl (ca. 5,5 $\frac{0}{0}$).

Antwort auf die Entgegnung von K. Hazura;

von

Alexander Saytzeff.

Zur richtigen Beurtheilung der Entgegnung von K. Hazura¹⁾ auf meine Notiz²⁾ genügt schon eine kurze Erwägung seiner Hauptschlüsse nebst einer Prüfung der Authenticität seiner dieselben stützenden Literaturangaben.

In seiner Entgegnung sagt K. Hazura, dass meine Untersuchung über die Oxydation von Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung seine Arbeit über die Oxydation der Hanfölsäure mit demselben Reagens nicht angeregt haben könnte, weil er die erste Mittheilung über diese Arbeit schon am 9. Februar 1886, und die erste Analyse des Oxydationsproduktes, der Sativinsäure, aber schon den 13. Januar 1886 gemacht hätte, während meine Mittheilung erst in dem am 11. März 1886 geschlossenen Hefte des Journals für praktische Chemie veröffentlicht sei.

Diese Literaturangabe von K. Hazura, nämlich die Zeitbestimmung der Veröffentlichung meiner Mittheilung ist wohl umständlich, aber nicht genau: während meine vom 6. Juni 1885 datirte Arbeit thatsächlich schon im Jahre 1885 abgedruckt wurde³⁾, lässt K. Hazura sie erst den 11. März 1886, also fast ein Jahr später, im Druck erscheinen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 190.

²⁾ Das. 39, 346.

³⁾ Das. 31, 541. (1885).