schaft, einen mit Salzsäure befeuchteten und wieder getrockneten Fichtenspan blau zu färben, und mit Salpetersäure behandelt Pikrinsäure zu geben, als Phenylalkohol erkannt wurde. Auch hier, wie bei der Destillation der phenylschwefligen Säure, blieb in der Retorte ein kohligter Rückstand und es entwickelte sich schweflige Säure.

Der Hauptsache nach zerlegt sich demnach hierbei die Phenylschwefelsäure in Phenylalkohol und Schwefelsäure nach der Gleichung : $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{SO}_4\text{H}_2$.

Schweflige Säure und Kohle treten als secundäre Zersetzungsproducte auf.

Umwandlung des Glycerins in Propylenglycol und des Aethylenglycols in Aethylalkohol; von A. Lourenço *).

Vergleicht man die Formeln solcher Alkohole von verschiedener Atomigkeit, welche gleich viel Kohlenstoffatome enthalten, z. B. den Propylalkohol, das Propylenglycol und das Glycerin, so bemerkt man, daß sie aus demselben Kohlenwasserstoff C_3H_8 und einer wachsenden Anzahl von Sauerstoffatomen bestehen. Merkwürdiger Weise läßt das Zutreten von je einem weiteren Atom Sauerstoff je ein weiteres Atom Wasserstoff durch Radicale ersetzbar werden, wie diess durch folgende Zusammenstellung verdeutlicht wird **):

*) Compt. rend. LII, 1043. Vgl. A. W. Hofmann in diesen Annalen Suppl. I, 172. D. R.

**) Auf diese Beziehungen hat schon Wurtz aufmerksam gemacht; vgl. Compt. rend. XLIII, 481 (diese Annalen C, 120).

Aehnliche Thatsachen sind für eine große Zahl chemischer Verbindungen bekannt, so z. B. für die Essigsäure und die Glycolsäure, für die Propionsäure und die Milchsäure, für die Benzoësäure und die Oxybenzoësäure u. s. w. Das aus denselben Folgende läßt sich allgemein so aussprechen :

Das Zutreten oder das Wegtreten von 1 Atom Sauerstoff zu irgend einer Verbindung vermehrt oder vermindert die Atomigkeit derselben um eine Einheit *).

Wenn dieser Betrachtungsweise gemäß die Atomigkeit der Verbindungen das Resultat eines bestimmten Verhältnisses zwischen ihren Bestandtheilen ist, so muß die Atomigkeit mit diesem Verhältnisse selbst sich ändern; für die oben genannten Alkohole muß die Möglichkeit der Umwandlung des einen in einen anderen, durch Zusatz oder Wegnahme von Sauerstoff, vorhanden sein. Um durch neue Versuche diesen wichtigen Punkt der Theorie fester zu stützen, habe ich Untersuchungen in der Richtung unternommen, einmal das Glycerin zu Propylenglycol umzuwandeln, und dann, das Aethylenglycol in Aethylalkohol überzuführen; eine einfache Reaction liefs beide Resultate erzielen.

Der einfach-chlorwasserstoffsäure Glycerinäther ist von dem Propylenglycol nur dadurch in seiner Zusammensetzung unterschieden, daß in dem ersteren 1 At. Chlor an der Stelle von 1 At. Wasserstoff in dem letzteren enthalten ist; ähnliche Beziehungen finden statt zwischen den einfach-chlorwasserstoffsäuren Aetherarten der Glycole und den entsprechenden einatomigen Alkoholen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt :

*) Der Analogie nach läßt sich annehmen, daß für Schwefel, Selen und Tellur dasselbe gilt wie für Sauerstoff.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{ClO}_2$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$
Einfach-chlorwasserstoffs. Glycerinäther	Propylenglycol
$\text{C}_3\text{H}_7\text{ClO}$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
Einfach-chlorwasserstoffs. Propylenglycoläther	Propylalkohol
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Einfach-chlorwasserstoffs. Aethylenglycoläther.	Aethylalkohol.

Wenn man nun auf diese chlorwasserstoffsauen Aetherarten Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser einwirken läßt, so können sie durch umgekehrte Substitution, indem der Wasserstoff im Entstehungszustand an die Stelle des Chlors tritt, in die eben genannten Alkohole umgewandelt werden.

Umwandlung des Glycerins zu Propylenglycol. — Bringt man einfach-chlorwasserstoffsauen Glycerinäther, der mit seinem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, mit überschüssigem Natriumamalgam zusammen und läßt das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur, unter zeitweisem Umschütteln, in einem Kolben stehen, so zersetzt sich das Natriumamalgam langsam unter Entwicklung von etwas Wasserstoff und reichlicher Ausscheidung von Chlornatrium. Die Einwirkung ist nach zwei bis drei Tagen vollendet; dann erschöpft man den Inhalt des Kolbens mit starkem Alkohol, filtrirt, neutralisirt die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure und unterwirft sie der Destillation, erst im Wasserbad und dann im Oelbade. Wenn der Alkohol und das Wasser übergegangen sind, steigt das Thermometer rasch, und zwischen 180 und 190° destillirt eine klare ölige Flüssigkeit, welche geruchlos ist, süß schmeckt, mit Wasser und mit Alkohol sich nach jedem Verhältniß mischt, und in Aether etwas löslich ist. Die Analysen dieser Flüssigkeit führen zu der Formel $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}\right.$; dieselbe ist das Propylenglycol von Wurtz.

Es liefs sich hoffen, dafs der zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycerinäther in ganz entsprechender Weise Propylalkohol geben möge, gemäß der Gleichung :

aber einerseits erschwert die Unlöslichkeit dieses Aethers in Wasser die Einwirkung, und andererseits zersetzt das sich bildende Alkali den zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycerinäther schon in der Kälte unter Bildung von Epichlorhydrin, welches bei Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser Allylalkohol und andere Substanzen, auf die ich nächstens zurückzukommen denke, bildet.

Mit mehr Erfolg wird sich gewifs, wie man aus dem Folgenden schliessen kann, die Umwandlung des einfach-chlorwasserstoffs. Propylenglycoläthers zu Propylalkohol versuchen lassen.

Umwandlung des Aethylenglycols zu Aethylalkohol. — Diese Umwandlung geht in derselben Weise vor sich, wie die des Glycerins zu Propylenglycol. Wird einfach-chlorwasserstoffs. Glycoläther mit seinem halben Volum Wasser verdünnt und bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung eines Ueberschusses von Natriumamalgam überlassen, so geht er in Aethylalkohol über. (Bei höherer Temperatur ist der Verlauf der Reaction ein anderer und alsdann bildet sich vorzugsweise Aethylenoxyd.) Nach beendigter Einwirkung destillirt man das Product im Wasserbad; das Destillat zeigt nach Beseitigung des Wassers mittelst kohlen-sauren Kali's und Entwässern über Aetzbaryt die Eigenschaften und die Zusammensetzung des gewöhnlichen Alkohols, und um die Identität der aus dem einfach-chlorwasserstoffsauren Glycoläther erhaltenen Flüssigkeit mit Aethylalkohol aufser allen Zweifel zu setzen, wurde die erstere in äthylschwefelsauren Baryt und in gewöhnliches Aldehyd umgewandelt.

Die hier besprochene Reaction läßt eine große Zahl wichtiger Verbindungen voraussehen, aber sie bietet namentlich unter dem theoretischen Gesichtspunkt Interesse. Man kann in der That aus dem Vorhergehenden schließen, daß die jetzt in der Wissenschaft angenommenen Radicale, so bequem sie sind um die chemischen Functionen und die Metamorphosen der Körper ausdrücken zu lassen, in dem chemischen Molecul selbst keine reale Existenz haben, wie dieß schon Gerhardt hervorhob. So können einem und demselben Radical in zwei Verbindungen, je nach dem Kohlenwasserstoff von welchem es abstammt, verschiedene Atomigkeiten zukommen; das Radical C_3H_5 (Glyceryl) z. B. ist dreiatomig im Glycerin, welches sich von dem Kohlenwasserstoff C_3H_8 unter Zutritt von 3 At. Sauerstoff ableitet, während dieselbe Atomgruppe einatomig ist in dem Allylalkohol, welcher sich von dem Kohlenwasserstoff C_3H_6 unter Zutritt von 1 At. Sauerstoff ableitet. Die für die Ueberführung des Allylalkohols in Glycerin und umgekehrt angewendeten Reactionen unterstützen diese Betrachtungsweise.

Auf Grund der Analogieen kann man schon jetzt behaupten, daß von dem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2} an, welcher die obere Grenze zu sein scheint, eine Reihe von Kohlenwasserstoffen existirt, deren Glieder eine absteigende arithmetische Progression, mit der Differenz H_2 , bilden; jedes Glied der Reihe kann sicherlich durch Zutritt von 1, 2 oder 3 At. Sauerstoff einen Alkohol, ein Glycol und ein Glycerin bilden. Die physikalischen Eigenschaften einiger dieser Körper können ohne Zweifel der Isolirung derselben in den Weg treten, wenn sich dieselben auch der Analogie nach vorhersehen lassen.