Zur Kenntniss des Glycerinäthers ;

von *Victor von Zotta*.

(Eingelaufen den 31. Juli 1874.)

In einer früheren Abhandlung *) haben Prof. Linnemann und ich angegeben, dass bei der wasserentziehenden Wirkung des Chlorcalciums auf Glycerin unter den hochsiedenden Reactionsproducten ein Körper von der Zusammensetzung des Glycerinäthers und Phenol entstehe. Dieser dem Glycerinäther gleich zusammengesetzte Körper wurde von uns ferner unter den Reactionsproducten von Oxalsäure auf Glycerin aufgefunden und diese Thatsache später durch v. Geyerselt **) und Tollens ***) bestätigt. Die in beiden Fällen erhaltenen Substanzen scheinen der Hauptsache nach mit einander identisch zu sein, und sind die etwas abweichenden Reactionen verschiedenenartigen Beimengungen zuzuschreiben.

Ich habe nun die hochsiedenden Producte der Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin von Neuem eingehender untersucht und nicht nur die Natur der vorläufig als Glycerinäther bezeichnet gewesenen Substanz festgestellt, sondern auch auf diese Weise grössere Mengen reinen Phenols erhalten.

In Bezug auf die Darstellung des Glycerinäthers hebe ich Folgendes hervor :

300 Grm. Glycerin, das vorher in einer Abdampfschale bis 190° erhitzt worden war, wurden mit 45 Grm. Chlorcalcium aus einem Kolben von ungefähr 900 CC. Inhalt abdestillirt, bis der Kolbeninhalt dickflüssig wurde und überzusteigen begann. Beim Destilliren des Glycerins mit Chlorcalcium tritt zwar schon ein Schäumen ein, nachdem das Wasser über-

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. 8, 254.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 919.

***) Dasselbst 5, 68.

destillirt ist, ein Uebersteigen des Kolbeninhaltes ist aber bei den angegebenen Verhältnissen nicht zu besorgen. Aus dem Destillate wurden die flüchtigeren Antheile durch vorsichtiges Erhitzen über freiem Feuer größtentheils abgeschieden, der Rückstand wurde mit Aether geschüttelt und dadurch eine ätherische Lösung von Glycerinäther, Phenol und anderen hochsiedenden Körpern erhalten. Die Aetherlösung wurde abgehoben und hinterließ nach dem Abdestilliren des Aethers 35 Grm. Rückstand, davon ungefähr 22 Grm. bei 150 bis 240° siedend.

Beim Destilliren des Glycerins mit Chlorcalcium gehen auch unzersetztes Glycerin und wohl auch durch Aether nicht ausziehbare Polyglycerine über. Wurde das ursprüngliche Destillat nach dem Ausziehen der in Aether löslichen Antheile durch Erhitzen bis 190° eingedampft, so lieferten 300 Grm. der syrupdicken Masse mit 45 Grm. Chlorcalcium ein Destillat, das an Aether ungefähr 52 Grm. abgab, davon 29 Grm. zwischen 150 bis 240° siedend; die Ausbeute ist also in diesem Falle etwas beträchtlicher als bei der Anwendung von reinem Glycerin.

Auf die angegebene Weise wurden aus 14,8 Kilo Glycerin und 4 Kilo Destillationsproduct, welches an Aether nichts mehr abgab, 2370 Grm. Rohproduct erhalten, womit hier der Rückstand der ätherischen Lösung, nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade, bezeichnet wird. Derselbe enthielt noch immer etwas Aether und in der Nähe von 100° flüchtige Producte. Ein Theil des Rohproductes wurde nun unter Einhaltung folgender Fractionen destillirt:

bis 160°; 160 bis 210°; 210 bis 280°.

Aus 800 Grm. Rohproduct wurden nach einigen Destillationen 200 Grm. bei 160 bis 210° siedend erhalten. Die Fraction über 210° zersetzte sich zum großen Theil beim Destilliren unter Bildung einer flüchtigeren Substanz und Hin-

terlassung eines schmierigen Rückstandes, der bis ungefähr 300° erhitzt, nach dem Erkalten ganz fest und spröde wurde. Wurde bei vermindertem Luftdruck (430 bis 480 MM.) destillirt, so war die Zersetzung dieser Fraction ebenfalls bedeutend. Versuche, durch fractionirte Destillation der über 210° siedenden Antheile zu Substanzen von einigermaßen constantem Siedepunkt zu gelangen, führten nicht zu dem gewünschten Resultate, dagegen wurden beträchtliche Mengen von harzigen Rückständen erhalten.

Die Fraction 160 bis 210° wurde zur Abscheidung des Phenols mit einer concentrirten Aetzkalkilösung anhaltend geschüttelt, die oben aufschwimmende Schichte wurde abgehoben und die kalische Flüssigkeit mit Aether behandelt; der ätherische Auszug wurde schliesslich mit der abgehobenen Flüssigkeit vereinigt und mit Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieben 108 Grm. Rückstand zwischen 165 bis 230° siedend. Aus diesem Rückstande wurde nach zahlreichen fractionirten Destillationen eine bei 168 bis 175° ziemlich constant siedende Fraction erhalten, welche den Glycerinäther in nicht ganz reinem Zustande vorstellte. Die Menge desselben betrug 70 Grm.

Die Fraction 210 bis 260° (63 Grm.) auf gleiche Weise wie die vorhergehende mit Kali behandelt, gab nur etwa ein Fünftel an Aether ab; dieser durch Aether ausziehbare Theil ging gleichfalls bei 210 bis 260° über.

Der übrige Theil des Rohproductes wurde nur einige Male fractionirt und die Fraction 150 bis 280°, welche etwas mehr als die Hälfte des genommenen Rohproductes ausmachte, mit Aetzkali behandelt. Nach dieser Behandlung verminderte sich diese Fraction ebenfalls um die Hälfte. Aus derselben wurde nach häufigen fractionirten Destillationen eine bei 168 bis 175° siedende Fraction erhalten, welche mit der entsprechenden früher erhaltenen vereinigt wurde. Aus den

vereinigten Mengen dieser Fraction erhielt ich schliesslich durch Fractionirung den Glycerinäther bei 171 bis 173° siedend. Hierbei wurden folgende Fractionen eingehalten :

bis 168°; 168 bis 170°; 170 bis 171°; 171 bis 172°; 172 bis 173°; 173 bis 175° und über 175°.

Die erhaltene Menge betrug 250 Grm. Die Hauptmenge ging unter einem Drucke von 742 MM. bei 171 bis 172° über. Der Quecksilberfaden war dabei bis + 80° im Dampf.

Die vereinigten kalischen Lösungen, die von der Behandlung der oben angegebenen Fractionen mit Aetzkali herührten, wurden mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt und hierauf mit Aether geschüttelt. Es wurde hierbei, ausser dem Phenol und einer im Verhältnisse zu diesem nicht unbedeutenden Menge höher siedender Substanzen, eine schmierige Masse von dem Aether aufgenommen. Letztere blieb aber bei dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche zum grossen Theil bei dieser zurück. Nach dem Abheben und Trocknen der ätherischen Lösung und nach dem Abdestilliren des Aethers ging der Rückstand,

65 Grm. betragend, zwischen 140 bis 280° über, davon 7 Grm. bei 140 bis 182°; 20 Grm. bei 182 bis 200°; 27 Grm. bei 200 bis 240° und 6 Grm. bei 240 bis 280°.

Der Phenolgeruch war bei allen diesen Fractionen deutlich erkennbar.

Die Fractionen 182 bis 200° und 200 bis 240° wurden abermals mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali, dann zur Abscheidung des darin etwa nicht gelösten Antheils mit Aether behandelt; auf die oben angegebene Weise wurde ein Product erhalten, von welchem bei der Destillation 24 Grm. zwischen 182 bis 190° übergingen und zum Theil schon im Kühlrohr, welches in einer einfachen etwas weiten Glasröhre bestand, fest wurden. Bei nochmaliger Destillation wurde das Phenol bei 184 bis 189° siedend erhalten. Die Ausbeute an

diesem reinen Product betrug 18 Grm. Aus der über 190° siedenden Fraction wurden noch ungefähr 5 Grm. nicht ganz reinen Phenols vom Siedepunkte 183 bis 190° erhalten, dieses war aber nicht zum Erstarren zu bringen.

Somit lieferten 14,8 Kilo Glycerin 250 Grm. reinen Glycerinäther und 18 Grm. reines Phenol.

Es wurde in der früheren Mittheilung über den Glycerinäther für die Bildung des Phenols die Gleichung :

aufgestellt.

Es findet diese Annahme darin eine Stütze, da, wie später gezeigt wird, aus dem Glycerinäther unter Einwirkung der Hitze unter gewissen Umständen etwas Phenol gebildet wird, welches freilich nur durch die Eisenchloridreaction nachgewiesen wurde. Der Glycerinäther, der zu diesen Versuchen angewendet wurde, zeigte vorher diese Phenolreaction nicht.

Das bei der Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin entstehende Phenol besitzt alle Eigenschaften des auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Phenols. Geringe Unterschiede in denselben sind durch unbedeutende Verunreinigungen mit Glycerinäther oder mit einer höher siedenden Substanz zu erklären. Es krystallisirt in langen farblosen Nadeln, wird bei + 35° durchscheinend und schmilzt bei + 36° vollständig. Das specifische Gewicht wurde bei + 38° zu 1,0709 gefunden, es löst sich in 18,5 Theilen Wasser von + 17° fast vollständig. Die Analyse bewies die hinlängliche Reinheit der Substanz.

1. 0,2666 Grm. gaben 0,743 CO₂ und 0,1684 H₂O, entsprechend 0,2026 C und 0,0187 H.
2. 0,1558 Grm. gaben 0,435 CO₂ und 0,098 H₂O, entsprechend 0,1186 C und 0,0108 H.

		Gefunden.	
		1.	2.
C	Berechnet 76,6	75,98	76,12
H	6,4	7,01	6,93.

Der Glycerinäther ist eine farblose bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlose Flüssigkeit von etwas öligler Consistenz; mit Aether, Alkohol und Wasser ist er in jeden Verhältnissen mischbar. Bei Zusatz einer etwa anderthalbfachen Menge Wasser entsteht zwar eine Trübung, wie auch von Geyerfelt gefunden hat, aber diese ist höchst unbedeutend und jedenfalls auf geringe Verunreinigung mit einem in Wasser schwer löslichen Körper zurückzuführen. Die Resultate der Elementaranalyse entsprechen der Formel $C_6H_{10}O_3$.

1. 0,8032 Grm. gaben 0,6105 CO_2 und 0,2176 H_2O , entsprechend 0,1665 C und 0,0241 H.
2. 0,3264 Grm. gaben 0,6642 CO_2 und 0,24 H_2O , entsprechend 0,18 C und 0,0266 H.
3. 0,222 Grm. gaben 0,448 CO_2 und 0,165 H_2O , entsprechend 0,1221 C und 0,0184 H.

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	55,38	54,91	55,14	55,00
H	7,69	7,94	8,14	8,24.

Das specifische Gewicht des Glycerinäthers wurde bei $+ 16^\circ$ zu 1,16 gefunden.

Schon bei Einwirkung der Siedehitze auf eine wässrige Lösung des Glycerinäthers in einem offenen Gefäß bildet sich Glycerin, welches nach dem Extrahiren des unverändert gebliebenen Antheils des Glycerinäthers mittelst Aether, nach dem Eindampfen im Wasserbade als ein dicker, undeutlich süßlich schmeckender, an der Luft dünnflüssig werdender Syrup zurückbleibt. Derselbe ist nur etwas gelblich gefärbt. Beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren über 100° ist diese Umwandlung vollständiger, jedoch wurde bei keinem der in dieser Richtung angestellten Versuche die theoretische Menge Glycerin erhalten. Im besten Falle betrug die Ausbeute an nicht ganz reinem Glycerin ungefähr zwei Drittel bis drei Viertel des angewandten Glycerinäthers.

Wurde eine höhere Temperatur angewendet, 140° und darüber, so entstand neben dem Glycerin eine braun gefärbte Substanz, wahrscheinlich ein Condensationsproduct, welche in größerer oder geringerer Menge in dem wässrigen Röhreninhalte sich unlöslich abschied. Diese Substanz harziger Beschaffenheit wird zwar von Aether aufgenommen, das in diesem Falle gewonnene Glycerin ist aber bräunlich gefärbt und hat einen bitterlichen Nachgeschmack. Es entsteht dabei auch, wenn auch nur in geringer Menge ein Körper, welcher mit Eisenchlorid eine violette Färbung giebt und höchst wahrscheinlich Phenol ist.

Außer an den physikalischen Eigenschaften wurde der beim Erhitzen des Glycerinäthers mit Wasser entstehende Syrup als Glycerin auch an der Bildung von Acrolein beim Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Kali und von Jodallyl beim Erwärmen mit Zweifach-Jodphosphor erkannt.

Das bei dem dieß bezüglichen Versuche erhaltene rohe Acrolein war an dem charakteristischen fürchterlichen Geruch leicht zu erkennen, es wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd, welches dabei massenhaft reducirt wurde, behandelt; leider gelang es mir nicht acrylsaures Silberoxyd zu erhalten. Das beim Erwärmen des regenerirten Glycerins mit Zweifach-Jodphosphor gewonnene Jodallyl wurde nur mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen und hierauf mit überschüssigem Quecksilber gelinde erwärmt. Der entstandene Brei wurde mit kochendem Alkohol behandelt; aus der alkoholischen Lösung fielen beim Erkalten weiß glänzende Schuppen nieder, welche am Licht bald gelb wurden. Die Identität dieses Körpers mit Quecksilberallyljodid wurde durch eine Quecksilberbestimmung und im geringeren Grade durch eine nach der Methode von Carius versuchte Jodbestimmung nachgewiesen.

1. 0,23 Grm. gaben 0,185 AgJ, entsprechend 0,0729 J.
2. 0,1016 Grm. gaben 0,0638 HgS, entsprechend 0,055 Hg.

	Berechnet für C_3H_5HgJ	Gefunden	
		1.	2.
J	34,50	31,69	—
Hg	54,37	—	54,13.

Es mag hier noch bemerkt werden, dafs bei der Zersetzung des Glycerinäthers mit Wasser kein Propylglycol entsteht. Ein Propylenglycerinäther zeigt nämlich fast dieselbe Zusammensetzung wie der Glycerinäther:

so dafs, namentlich nach den Resultaten der früheren Untersuchung, immerhin ein solcher Körper vorliegen konnte. Dann hätte aber beim Behandeln mit Wasser Propylglycol entstehen sollen, was, wie erwähnt, nicht der Fall war.

Der Glycerinäther geht also in Berührung mit Wasser der Hauptsache nach in Glycerin über.

Es ist früher angegeben worden, dafs der Glycerinäther beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Aldehyd liefere, welches wenigstens für den aus Glycerin und Oxalsäure erhaltenen Glycerinäther als Propylaldehyd erkannt wurde. Beim Wiederholen dieser Reaction mit reinem Glycerinäther aus Glycerin und Chlorcalcium ergab sich ein etwas anderes Resultat. Beim langsamen Abdestilliren einer wässerigen Lösung dieser Substanz mit verdünnter Schwefelsäure trat schwacher Aldehydgeruch auf und das Destillat reducirte Silberoxyd auch bei gewöhnlicher Temperatur. Die Destillation wurde unter erneuertem Wasserzusatz so lange fortgesetzt, bis das Destillat mit Silberoxyd gekocht kein Silbersalz mehr lieferte. 9 Grm. Glycerinäther gaben auf diese Weise behandelt ungefähr 0,46 Grm. Silbersalz, welches sich als essigsaures Silber erwies.

0,2778 Grm. gaben 0,178 Ag, in pC. 64,08, essigsaures Silber enthält 64,67 pC. Ag.

Da nun die dem erhaltenen Silbersalze entsprechende Menge Acetaldehyd eine sehr geringe ist, sie beträgt kaum 1,5 pC. vom angewandten Glycerinäther, so ist es viel wahrscheinlicher, daß dieser Aldehyd nicht aus dem Glycerinäther entstand, sondern in einer polymeren Modification demselben ursprünglich beigemengt gewesen ist, welche Verunreinigung natürlich aus der Analyse kaum zu ersehen ist, da beide Substanzen in ihrer procentischen Zusammensetzung nur wenig differiren. Diese Annahme gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit durch den folgenden Versuch. Wurde nämlich eine wässrige Lösung des Glycerinäthers mit Silberoxyd im Wasserbade gekocht, so fand wenn auch unbedeutende Reduction statt; bei Anwendung eines unreinen bei 165 bis 171° siedenden Productes war diese Reduction beträchtlicher. Im ersten Falle wurden aus 10 Grm. Glycerinäther nur etwa 0,09 Grm. Silbersalz erhalten, im zweiten Falle aus der gleichen Menge Substanz 0,16 Grm. Silbersalz. Zwei Silberbestimmungen gaben Zahlen, die auf essigsaures Silber deutlich hinwiesen.

1. 0,3806 Grm. gaben 0,2431 Ag in pC. 63,87.
2. 0,3388 Grm. gaben 0,217 Ag in pC. 64,04.

Ich habe ferner das Verhalten des Glycerinäthers gegen Brom untersucht und gefunden, daß hierbei Dibromhydrin entsteht. 60 Grm. Glycerinäther in einem verhältnißmäßig geräumigen, in kaltes Wasser gestellten Kolben befindlich, wurden tropfenweise mit Brom versetzt. Jeder einfallende Tropfen verursachte ein starkes Zischen, es fand bedeutende Erwärmung statt und es entwickelten sich Dämpfe von Bromwasserstoffsäure. Zu Anfang entfärbte sich der Kolbeninhalt, bald nahm er jedoch eine constante braunschwarze Färbung an und wurde dickflüssig. Mit dem Zusetzen von Brom wurde aufgehört, sobald keine merkliche Reaction mehr stattfand.

Zu diesem Versuche wurden ungefähr 90 Grm. Brom verbraucht. Das Product wurde nun abdestillirt, es hinterblieb im Kolben eine zähe kohlige Masse. Das Destillat wurde zur Entfernung des überschüssigen Broms und der Bromwasserstoffsäure mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen. Die schwere im Wasser untersinkende Flüssigkeit wurde abgehoben, in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet.

Nachdem der Aether abdestillirt war, wurde die rückständige Flüssigkeit fractionirt. Dieselbe destillirte zwischen 210 und 222° über, unter theilweiser Zersetzung und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Das Destillat färbte sich nach kurzer Zeit dunkler, es stellte eine ölige Flüssigkeit vor und besaß einen unangenehmen, an die Producte der Einwirkung von Brom auf Aceton erinnernden Geruch. Nach einigen Destillationen ging die Hauptmenge bei 214 bis 220° über und hatte den unangenehmen Geruch des ursprünglichen Destillates beinahe ganz verloren. Das specifische Gewicht dieser Substanz wurde bei +18,5° zu 2,02 gefunden. Dieses und der Siedepunkt deuteten auf Dibromhydrin. Zwei Brombestimmungen nach Carius gaben folgende Zahlen :

1. 0,5678 Grm. gaben 0,962 AgBr = 0,4098 Br.

2. 0,377 Grm. gaben 0,637 AgBr = 0,271 Br.

Berechnet		Gefunden	
für $C_2H_4Br_2O$		1.	2.
Br	73,38	72,08	71,89.

Aus der angegebenen Menge Glycerinäther wurden ungefähr 15 Grm. Substanz vom Siedepunkt 214 bis 220° erhalten.

Zum weiteren Beweise der Identität des erhaltenen Productes mit Dibromhydrin wurde dasselbe mit einer möglichst concentrirten Kalilösung geschüttelt, wobei sich unter Erwärmung ein dicker Brei bildete, welcher mit Wasser versetzt

wurde. Die sich abscheidende specifisch schwerere Schichte wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die Substanz besaß einen chloroformähnlichen Geruch und destillirte bei 135 bis 141° über. Da eine weitere Reinigung durch Fractionirung wegen der geringen Menge der Substanz nicht möglich war, so wurde sie nur noch einmal destillirt und der bei 136 bis 140° erhaltene Antheil des Destillates zur Analyse verwendet. Es wurden folgende Zahlen erhalten, welche für die Formel des Epibromhydrins gut stimmen.

1. 0,419 Grm. gaben 0,5838 AgBr = 0,248 Br.
2. 0,32 Grm. gaben 0,444 AgBr = 0,1888 Br.
3. 0,4058 Grm. gaben 0,3863 CO₂ und 0,14 H₂O, entsprechend 0,1058 C und 0,0155 H.

	Berechnet für C ₈ H ₅ BrO	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	26,27	—	—	25,94
H	3,64	—	—	3,82
Br	58,38	59,18	59,00	—

Der Glycerinäther mit festem Aetzkali längere Zeit in einem Kölbchen am umgekehrten Kühler zum Kochen erhitzt färbte sich bräunlich roth. Nach dem Abdestilliren desselben wurde das Aetzkali in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Mit Aether liefs sich daraus eine geringe Menge nach Fettsäuren riechender Substanz ausziehen, welche mit Eisenchlorid eine bräunlich violette Färbung gab. Wurde statt festem Aetzkali Kalilösung angewendet, so war diese Farbenreaction nicht oder wenigstens nicht deutlich zu bemerken.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung des Glycerinäthers erleidet der letztere keine Veränderung. Die zu diesem Versuche angewendete Menge ging nach einer solchen Behandlung wieder abgeschieden, fast vollständig bei der Siedetemperatur des Glycerinäthers über.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt auf Glycerinäther lebhaft ein; aus einem Vorversuche ersah ich aber, daß ich bei der geringen Menge Substanz, die mir noch zu Gebote stand, zu keinem befriedigenden Resultate gelangen würde und mußte daher auf ein Studium dieser Einwirkung verzichten.

Glycerinäther mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt gab ein Destillat, welches Silberoxyd und beim Erwärmen Quecksilberchlorid reichlich reducirte. Durch Kochen des Destillates mit Silberoxyd wurde ein Silbersalz gewonnen, welches einen dem essigsauren Silber entsprechenden Silbergehalt aufwies.

0,32 Grm. gaben 0,206 Ag in pC. 64,37.

Ein aus einer neuen Menge Glycerinäther auf dieselbe Weise erhaltenes Destillat wurde mit kohlensaurem Bleioxyd gekocht und die erhaltene Salzlösung wurde eingeengt. Beim Erkalten krystallisirte leicht ein Bleisalz aus, welches die Eigenschaften des ameisensauren Bleis besaß.

0,262 Grm. mehrere Stunden auf 105° erhitzt verloren nicht an Gewicht und hinterließen mit Salpetersäure behandelt und geglüht 0,196 PbO, in pC. 74,80. Das ameisensaure Blei liefert 75,10 pC. PbO.

Die in der ersten vorläufigen Mittheilung als Glycerinäther bezeichnete Substanz erweist sich also bei näherer Untersuchung in der That als der Aether des Glycerins und es folgt daraus, daß auch für mehrwerthige Alkohole Anhydride existiren, welche ganz genau zum Hydrat in derselben Beziehung stehen, wie die Aether der einwerthigen Alkohole zu diesen Alkoholen selbst, eine Beziehung, die durch die älteren typischen Formeln so präcis zum Ausdrucke gelangte.

Laboratorium für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule zu Brünn, Juli 1874.