felsäure. Wasserfreie Schwefelsäure absorbiert bisweilen das Ganze, andere Male zersetzt sie sich und es wird schweflige Säure frei.

Das Destillat von 90—100° C. Siedepunkt wurde nach mehrmonatlicher Behandlung mit Chlor nicht weiter angegriffen und bestand aus $C_{26}H_{22}Cl$, entspricht also dem Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{28}$, dessen Siedepunkt man freilich viel höher erwarten sollte.

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure während einiger Monate verwandelten sich die flüssigen Kohlenwasserstoffe, die durch concentrirte Säuren unverändert blieben, in ein Gemisch sehr verschiedener Säuren, aus welchem Bernsteinsäure und andere Säuren der Reihe $C_nH_{n-2}O_8$ isolirt wurden; aber es fanden sich auch einige wenige aus der Reihe $C_nH_nO_4$.

Das rohe Destillat der Burmah-Naphtha giebt bei derselben Behandlung einige aromatische Säuren aus der Benzolreihe und deren Isomeren, aber verschieden von allen bis jetzt bekannten.

XLII.

Ueber das Acetal und die Glykole.

Von

Ad. Wurtz.

(*Compt. rend. 1856, t. XLIII, (No. 9.) p.478.*)

Die widersprechenden Ansichten über die Constitution des zuerst von Döbereiner unter den Oxydationsprodukten des Alkohols gefundenen Acetals veranlasste mich, dasselbe zum Gegenstande einer Untersuchung zu machen deren Resultate folgende sind.

Ich habe schon früher (dieses Journal Band LXIX, pag. 111 resp. 113) gefunden, dass sich das Acetal in beträchtlichen Mengen bildet, wenn man ein Gemisch von

Alkohol, Braunstein und Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Das zugleich entstehende viel flüchtigere Aldehyd kann durch fractionirte Destillation der erhaltenen Flüssigkeit getrennt werden. Es scheint diese Darstellungsweise der bisher üblichen vorgezogen werden zu müssen.

Wenn man Acetal mit concentrirter Salzsäure behandelt, so löst sich dasselbe, die erhaltene Flüssigkeit schwärzt sich im Verlauf von einigen Tagen und enthält dann beträchtliche Mengen Chlorwasserstoffäther.

Phosphorsuperchlorür übt eine sehr energische Reaction auf das Acetal aus unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoffäther.

Das Acetal liefert beim Erhitzen mit seinem mehrfachen Gewicht Essigsäuremonohydrat in einer zugeschmolzenen Röhre Essigäther und es bildet sich auf 1 Aequiv. Acetal mehr als 1 Aeq. Essigäther.

Diese Versuche beweisen, dass das Acetal 2 Aethylgruppen enthält*). Man kann es als ein Diäthylglykol betrachten und seine Constitution durch die Formel ausdrücken:

Ist das Acetal so zusammengesetzt, so muss man die eine oder die andere der Aethylgruppen durch Methyl ersetzen können. Der Versuch zeigte, dass dies möglich sei. Destillirt man nämlich ein Gemisch von Alkohol und Holzgeist mit Schwefelsäure, so erhält man Verbindungen:

welche ich durch fractionirte Destillation trennte. Die erste der Verbindungen siedet bei 85°, die zweite bei 55°.

Bei dieser Gelegenheit theile ich mit, dass es mir gelungen ist, das Propylglykol und das Amylglykol dar-

*) Stass, der zuerst die richtige Formel des Acetals gegeben hat, betrachtet es als eine Verbindung von 1 Molecül Aldehyd mit 2 Molecülen Aether.

zustellen. Lässt man Propylenbromür $C_6H_4Br_2$ auf essigsaures Silberoxyd einwirken, so erhält man unter andern Produkten eine gewisse Menge des zweifach-essigsauren Propylglykols.

Dieses Produkt gab bei der Analyse:

Kohlenstoff 52,9, Wasserstoff 7,9,
entsprechend der Formel:

welche verlangt Kohlenstoff 52,5 und Wasserstoff 7,5.

Ich habe das zweifach-essigsaure Amylglykol dargestellt durch Einwirkung des Amylenbromürs $C_{10}H_{10}Br_2$ auf essigsaures Silberoxyd.

Es gab bei der Analyse:

Kohlenstoff 57,2, Wasserstoff 8,9,
entsprechend der Formel:

welche verlangt Kohlenstoff 57,4 und Wasserstoff 8,5.

Diese Thatsachen berechtigen zur Annahme, dass jedem Alkohol der Reihe $C_nH_{n+2}O_2$ ein Glykol entspreche.

Es ist nicht uninteressant, die Entstehungsweise der Glykole zu betrachten. Diese Körper deriviren von Kohlenwasserstoffen C_nH_n durch folgende Vorgänge. Die Jod- oder Bromverbindung eines Kohlenwasserstoffs ($C_nH_nBr_2$ oder $C_nH_nJ_2$) kann in Glykol umgebildet werden, wenn jedes Aequivalent Brom oder Jod durch 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasser ersetzt wird. Es scheint dies Verfahren zur Darstellung der dreiatomischen Alkohole oder der Glycerine zu führen. Man würde auch in der That aus einer Verbindung $C_nH_{n-1}Br_3$ durch Ersetzung eines jeden Aeq. Brom durch HO_2 ein Glycerin erhalten. Ich habe in dieser Hinsicht folgende Versuche gemacht.

Es wurde Jodoform C_2HJ_3 mit 3 Aeq. essigsaurem Silberoxyd gemischt, der Mischung eine kleine Menge Wasser zugesetzt und dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Hierbei bildete sich Jodsilber,

Essigsäure und es entwickelt sich langsam Kohlenoxydgas. Die Reaction ist eine etwas verschiedene, wenn man Alkohol zur Mischung des Jodoforms und Silbersalzes setzt. In diesem Falle bildet sich ebenfalls Jodsilber bei gewöhnlicher Temperatur, es entwickelt sich aber nur eine kleine Menge Kohlenoxyd, die Flüssigkeit wird sauer und es entsteht Essigäther und wahrscheinlich Ameisensäure.

Wenn man das trockne Gemenge des Jodoforms mit dem essigsäuren Silberoxyd auf 100° erhitzt, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, es entwickelt sich reichlich Gas und die Essigsäure wird frei. Bei allen diesen Reactionen war es mir nicht möglich, die Entstehung des Triacetins des Methylglycerins $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H} \\ (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)_3 \end{matrix} \right\} \text{O}_6$ nachzuweisen, obwohl ich dies hoffte, da das entsprechende Triäthylin wirklich existirt.

Letztere Verbindung erhielt Williamson bekanntlich durch Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Chloroform; ihre Zusammensetzung ist durch die Formel ausgedrückt:

Die Entwicklung des Kohlenoxyds in oben beschriebenem Versuch erklärt sich, wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit das Methylglycerin, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$, in Wasser und Kohlenoxyd zerfällt.

In einer frühern Abhandlung (dies. Journ. LXIX, 112) erwähnte ich eines Körpers, durch Einwirkung des Aethylenjodürs auf essigsäures Silberoxyd erhalten, der bei 250° siedet und das Acetin des Aethylglycerins, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, zu sein scheint. Bei Wiederholung der Versuche erhielt ich dieselben Resultate; es giebt dieser Körper bei der Analyse:

Kohlenstoff 46,6, Wasserstoff 6,2.

Die Formel $\left. \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3 \\ (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)_3 \end{matrix} \right\} \text{O}_6$ (Triacetin des Aethylglycerins) erfordert:

Kohlenstoff 47,0, Wasserstoff 5,9.

Endlich fand ich, dass das gechlorte Amylenchlorür $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_3$, langsam auf essigsäures Silberoxyd bei 170°

reagirt. Ich hoffe, dass sich dabei das Acetin des Amyl-glycerins, $C_{10}H_{12}O_6$, bilden werde.

Noch mache ich auf die Beziehungen aufmerksam, welche zwischen dem Sauerstoff des Alkohols, des Glykols und des Glycerins und den basischen Eigenschaften dieser Verbindungen stattfinden. Diese Beziehungen werden deutlich, wenn wir für den Essigäther, das zweifach-essigsaure Glykol und das Triacetin folgende Formeln annehmen:

$C_4H_3O_3$, C_4H_5O oder $\bar{Ac}$, C_4H_5O , Essigäther.

$(C_4H_3O_3)_2$, $C_4H_4O_2$ oder $\bar{Ac}_2$, $C_4H_4O_2$, zweifach-essigsaur. Glykol.

$(C_4H_3O_3)_3$, $C_6H_5O_3$ oder $\bar{Ac}_3$, $C_6H_5O_3$, Triacetin.

Bei Betrachtung dieser Formeln sieht man, dass hier, wie in der unorganischen Chemie, die Zahl der Säureäquivalente, welche eine Base sättigen, in Beziehung steht zur Anzahl der darin enthaltenen Sauerstoffäquivalente.

XLIII.

Ueber die Bestandtheile des Saftes der Rhabarber.

Von

E. Kopp.

(*Compt. rend. 1856. t. XLIII, (No. 9) p. 475.*)

In mehren Gegenden Englands, z. B. Yorkshire und Lancashire wird die Rhabarber cultivirt und Stengel und Blätter als Nahrungsmittel gebraucht. Der Saft dieser Pflanze hat einen sehr deutlich sauren, aber nicht unangenehmen Geschmack, weshalb es mir interessant schien, denselben auf seine Bestandtheile zu untersuchen. Die Wurzel der Pflanze wurde nicht untersucht.