Chemische Constitution des Glycerins und seiner Derivate;

von Dr. H. Kolbe.

Man pflegt bei Aufstellung einer neuen Hypothese über einen vielfach untersuchten und verschieden beurtheilten wissenschaftlichen Gegenstand die herrschenden Ansichten zu beleuchten und die Gründe zu entwickeln, weshalb man dieselben verwirft. Es möge nicht falsch gedeutet werden, wenn ich hiervon abgehend, bei dem vorliegenden Versuch, über die chemische Constitution des Glycerins und seiner zahlreichen Derivate eigene Ideen zu begründen, die bisherigen Ansichten mit Stillschweigen übergehe. Einmal ist es im gegenwärtigen Augenblicke wirklich schwer, zu sagen, welche die herrschenden, von der Mehrzahl der Chemiker adoptirten Vorstellungen über die Constitution des Glycerins sind, und sodann macht auch die heutige Mode zu formuliren, ohne genau anzugeben, welche Gedanken die Formeln ausdrücken sollen, es oft unmöglich, die Bedeutung der Formeln ganz zu verstehen. Ich nehme hier eben so wenig Rücksicht auf meine früheren eigenen Ansichten, welche ich in meinem Lehrbuche der organischen Chemie (Bd. I, S. 815 ff.) ausgesprochen habe und die ich gegenwärtig für nicht mehr haltbar erachte.

Schon lange beschäftigt mich die Frage, welche die näheren Bestandtheile des Glycerins sind und welche Rolle dieselben darin spielen. Ich gewann dabei sehr bald die Ueberzeugung, daß das Glycerin eine in seiner Zusammensetzung dem Grubengas zu vergleichende Verbindung des vierwerthigen Kohlenstoffs mit vier einwerthigen zusammengesetzten Radicalen sei, nämlich mit ein Atom Methyl, ein Atom Oxymethyl und zwei Atomen Hydroxyl :

Nur eine Thatsache wollte sich mit jener Hypothese nicht in Einklang bringen lassen, nämlich die Entstehung des Allyljodürs und dann weiter des Allylalkohols, welcher allgemein für einen primären Alkohol gilt, neben den Isopropylverbindungen aus dem Glycerin, sowie ferner die nahen verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen dem Allylalkohol und Isopropylalkohol.

Ich glaube jetzt den Schlüssel zur Lösung dieses Problems gefunden zu haben, und will nun versuchen, meine Ansichten ausführlicher zu entwickeln.

Auf Grund der Hypothese, daß im Glycerin zwei Methylgruppen vorhanden sind, ohne welche Annahme für seine Beziehungen zu den Isopropylverbindungen meines Erachtens keine befriedigende Erklärung zu geben ist, lassen sich leicht mehrere Glycerinformeln aufbauen, z. B. die folgenden :

Ich zweifle nicht, daß Glycerine von dieser Zusammensetzung (jene beiden Formeln scheinen mir keines besonderen Commentars zu bedürfen) existiren und sich darstellen lassen werden; aber ich erachte es für eben so gewiß, daß keines dieser beiden isomeren Glycerine das bekannte Glycerin der Fette ist. Das gesammte chemische Verhalten ist meines Erachtens ungezwungen nur mit der Constitutionsformel :

zu interpretiren.

Wie diese Formel ausspricht, nehme ich an, daß von den drei Atomen Hydroxyl des Glycerins zwei unter sich

(vielleicht ganz) gleichwerthig sind, und eben so viele typische Wasserstoffatome des primitiven Grubengases ersetzen, wohingegen das dritte Atom Hydroxyl in einem der beiden Methylatome, welche die beiden anderen typischen Wasserstoffatome des Grubengases substituiren, die Stelle von ein Atom Wasserstoff einnimmt.

Dieses dritte Atom Hydroxyl hat eine andere Bedeutung, einen anderen Rang als jene ersten beiden. Es ist, wie sich unschwer erkennen läßt, fester gebunden und darum weniger leicht substituierbar, als diese. Das documentirt sich am Deutlichsten in den drei Chlorhydrinen. Durch Behandlung von Glycerin mit Chlorwasserstoff erhält man, wie bekannt, nur Mono- und Dichlorhydrin :

Das dritte der einen Methylgruppe angehörende Atom Hydroxyl ist auf diese Weise nicht durch Chlor zu substituiren. Um Trichlorhydrin zu gewinnen, bedarf es der kräftigeren Wirkung des Fünffach-Chlorphosphors.

Die neutralen Fette sind obiger Hypothese gemäß nach folgender allgemeiner Formel zusammengesetzt zu betrachten, worin das Zeichen St ein Säureradical bedeutet :

d. h. sie haben die Zusammensetzung des Glycerins und enthalten an Stelle der drei Hydroxyl-Wasserstoffatome je ein Atom eines einwerthigen Säureradicals. Auch in den Fetten muß demnach die Oxyilverbindung des einen Säureradicals anderen Rang haben, wie die beiden anderen, und bei der Verseifung auch weniger leicht durch Hydroxyl zu ersetzen

sein. Demnach läßt sich erwarten, daß man bei Behandlung neutraler Fette mit Natron im ersten Stadium der Verseifung stearinsaures Natron und Monostearin erhält (Stearinsäure möge hier und weiterhin als Repräsentant fetter Säuren gelten) :

Die Annahme, daß die drei Hydroxyle des Glycerins nicht gleichen Rang haben, führt weiter zu der Schlußfolgerung, daß je zwei isomere Mono- und Distearine existiren, deren Isomerie folgende Formeln verdeutlichen mögen :

Das Glycerin zeigt in seinem Verhalten gegen Schwefelsäure und Phosphorsäure eine bemerkenswerthe Analogie mit den Alkoholen, so daß man versucht sein könnte, es gleich diesen als Oxydhydrat eines tertiären Alkoholradicals zu betrachten, im Sinne folgender Formel :

Ich lasse die Frage, ob diese Auffassung, nach welcher alle drei Hydroxylatome des Glycerins verschiedenen Rang haben würden, richtig sei, für jetzt unerörtert. Der Aetherschwefelsäure und Aetherphosphorsäure entsprechend be-

trachte ich die Glycerinschwefelsäure und Glycerinphosphorsäure nach folgenden Formeln zusammengesetzt :

Aetherschwefelsäure

Glycerinschwefelsäure

Aetherphosphorsäure

Glycerinphosphorsäure.

Chlorsubstitutionsproducte des Glycerins.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Glycerin entsteht zuerst Chlorhydrin, sodann Dichlorhydrin, aber nicht Trichlorhydrin. Die Darstellung des letzteren gelingt erst durch Behandlung jener beiden Chlorhydrine mit Fünffach-Chlorphosphor. Die Beziehungen dieser drei Chlorsubstitutionsproducte zu einander und zum Glycerin mögen folgende Formeln veranschaulichen :

Glycerin

Monochlorhydrin

Dichlorhydrin

Trichlorhydrin.

Dasselbe gilt natürlich von den Bromhydrinen.

Das Dichlorhydrin verliert durch Behandlung mit Kalihydrat die Elemente von Salzsäure und verwandelt sich in Epichlorhydrin :

Es entsteht die Frage, wie hier der Proceß verläuft, aus welcher der beiden Methylgruppen des Glycerins, ob aus dem Methyl oder dem Oxymethyl desselben ein Wasserstoff-

atom weggenommen wird, und ob eine Ersetzung dieses Wasserstoffatoms durch Chlor statt hat oder nicht.

Ich halte es für am Wahrscheinlichsten, daß nicht das Oxymethyl, sondern das Methyl eins seiner Wasserstoffatome an Chlor abtritt. Würde dieser Wasserstoff durch das zweite Chloratom ersetzt, so hätte man das Epichlorhydrin nach der Formel : $\left. \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{H}\Theta \end{array} \right\} \text{C}$ zusammengesetzt zu betrachten, und der Proceß verlief im Sinne folgender Gleichung :

Das Epichlorhydrin würde alsdann dem Isopropylen entsprechend constituirt sein, und als Stammradical den zweiwerthigen Kohlenstoff enthalten. Es würde also mit dem Austritt der Elemente von ein At. Chlorwasserstoff aus dem Dichlorhydrin der das Stammradical des letzteren bildende vierwerthige Kohlenstoff zu zweiwerthigem Kohlenstoff reducirt werden.

Findet keine Substitution des eliminirten Wasserstoffs durch Chlor statt, so läßt sich das Epichlorhydrin nach der rationellen Formel : $\left. \begin{array}{c} (\text{CH}_3)'' \\ \text{CH}_2 \cdot \text{H}\Theta \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{C}$ zusammengesetzt betrachten, d. h. als Verbindung des vierwerthigen Kohlenstoffs mit ein Atom zweiwerthigen Methylen, ein Atom Oxymethyl und ein Atom Chlor.

Es kann nicht schwer sein, experimentell zu entscheiden, welche von beiden Betrachtungsweisen die richtige ist. Das Verhalten des Epichlorhydrins gegen Chlor, Wasser, Alkohol, Essigsäure, schwefligsaures Natron u. a. m. läßt sich eben so wohl mit der einen wie mit der anderen Auffassung interpretiren ; hauptsächlich entscheidend jedoch ist hier die Frage,

ob das Dichlorhydrin, welches aus dem Epichlorhydrin durch directe Vereinigung mit Chlorwasserstoff entsteht, identisch oder blofs isomer mit dem aus Glycerin gebildeten Dichlorhydrin ist, dem das Epichlorhydrin seine Entstehung verdankt.

Wäre Epichlorhydrin eine Verbindung des zweiwerthigen Kohlenstoffs und nach der Formel: $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{HO} \end{array} \right\} \text{C}$ zusammengesetzt, so würde durch Addition von Chlorwasserstoff daraus

voraussichtlich die Verbindung: $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{HO} \\ \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{C}$ hervorgehen.

Dieses Product würde aber nicht identisch, sondern blofs isomer mit dem Dichlorhydrin von der Zusammensetzung

Wenn dagegen das Epichlorhydrin eine solche Zusammensetzung hat, wie die Formel: $\left. \begin{array}{l} (\text{CH}_2)'' \\ \text{CH}_2 \cdot \text{HO} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{C}$ ausspricht,

so steht zu erwarten, dafs der Procefs der Vereinigung desselben mit Chlorwasserstoff im Sinne folgender Gleichung verläuft:

dafs also das resultirende Dichlorhydrin dieselbe rationelle Zusammensetzung hat, wie das aus dem Glycerin durch Behandlung mit Salzsäure entstehende Dichlorhydrin.

Die Eigenschaften und das chemische Verhalten jener beiden Chlorhydrine haben bis jetzt gegen ihre Identität keinen Zweifel aufkommen lassen, und ich halte deshalb die Formel:

$\left. \begin{array}{l} (\text{CH}_2) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{HO} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{C}$ für den die chemische Constitution des Epichlorhydrins richtig bezeichnenden symbolischen Ausdruck.

Folgende leicht verständliche Formeln und Gleichungen, die mir keines weiteren Commentars zu bedürfen scheinen, mögen meine Ansichten über das chemische Verhalten des Epichlorhydrins gegen verschiedene Verbindungen und über die chemische Constitution der resultirenden Producte veranschaulichen :

Die Beziehungen der Chlorhydrine zu den daraus hervorgehenden Schwefelverbindungen werden durch folgende Gleichungen ungezwungen interpretirt :

Diese Propintrisulfonsäure, welche Sch ä u f f e l e n (diese Annalen CXLVIII, 117) „Trisulfoglycerinsäure“ nennt, ist homolog mit der von T h e i l k u h l entdeckten Methintrisulfonsäure:

$\text{HC}''' \begin{bmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{bmatrix} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (diese Annalen CXLVII, 134). Sie enthält Aethyl an Stelle des Wasserstoffatoms des Methins.

Die den Hydrinen correspondirenden Aethylhydrine betrachte ich nach folgenden Formeln zusammengesetzt:

Die Oxydation des Glycerins zu Glycerinsäure ist durch folgende Gleichung leicht zu interpretiren:

Besonders leicht und ungezwungen gestalten sich die Beziehungen des Glycerins zum Isopropylalkohol und Isopropylen bei der Annahme, dafs schon in jenem zwei Methylgruppen vorhanden sind:

Das dem Isopropylen isomere normale Propylen : $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \text{C}$ steht zum Propylalkohol : $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \text{C}\Theta\text{H}$ genau in derselben Beziehung, wie das Aethylen : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \text{C}$ zum Aethylalkohol : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H}_2 \end{array} \text{C}\Theta\text{H}$. Jenes Aethylen wird gegenwärtig von vielen Chemikern Aethyliden genannt; dieselben bezeichnen mit dem Namen Aethylen einen zweiwerthigen Kohlenwasserstoff, den sie sich durch Addition zweier Atome Methylen gebildet denken = $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array}$. Ich habe schon an einem anderen Orte meine Ueberzeugung ausgesprochen, dafs ein solcher zweiwerthiger Kohlenwasserstoff nicht existiren kann.

Beziehungen des Glycerins zum Allylalkohol, Acrolein und zur Acrylsäure.

Es hat mir, wie schon oben bemerkt, lange Zeit Schwierigkeit gemacht, zu erklären, wie unter fast gleichen Bedingungen aus dem Glycerin neben Isopropyljodür auch Allyljodür entsteht, und wie der Allylalkohol durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff in Isopropylalkohol übergehen kann. Man ist gewohnt, den Allylalkohol, da er bei seiner Oxydation Acrolein und die zugehörige Säure liefert, für einen primären Alkohol zu halten. Die Schwierigkeit, ja die Unmöglichkeit, letztere Vorstellung mit der Thatsache in Einklang zu bringen, dafs ein solcher Allylalkohol durch einfache Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff sich in einen secundären Alkohol ver-

wandelt, hat mich endlich dahin geführt, die Frage in ernstliche Erwägung zu ziehen, ob denn der Allylkohol wirklich ein primärer Alkohol sei.

Ich habe im Verlauf dieser Untersuchung die Ueberzeugung gewonnen, daß der Allylkohol gleich dem Isopropylalkohol zu den *secundären* Alkoholen gehört. Wie der Isopropylalkohol an Stelle zweier Wasserstoffatome des typischen Methylalkohols:

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \bigg\} \text{C}\Theta\text{H}$ zwei Atome Methyl enthält, so sind im Allylkohol dieselben zwei Wasserstoffatome, das eine durch Methyl, das andere durch Carbyl*) : $(\text{CH})'$ substituiert :

Mit dieser Hypothese gewinnt die Umwandlung des Allylalkohols in Isopropylalkohol die einfachste Erklärung :

Die secundären Alkohole geben bei ihrer Oxydation nicht wie die primären Alkohole ein Aldehyd, sondern statt dessen ein Aceton. Ist nun der Allylalkohol ein secundärer Alkohol, und verläuft der Oxydationsproceß normal, so folgt daraus, daß das Acrolein nicht, wie man bisher allgemein angenommen hat, ein Aldehyd, sondern daß es ein Aceton ist von der Zusammensetzung : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{array} \bigg\} \text{C}\Theta$.

*) Mit dem Namen „Carbyl“ belege ich das einwerthige Radical : CH , welches den zweiwerthigen Kohlenstoff mit ein Atom Wasserstoff verbunden enthält. Es ist isomer mit dem dreiwerthigen „Methin“, worin die Sättigungscapacität des vierwerthigen Kohlenstoffs nur zu ein Viertel befriedigt ist.

Dem scheint freilich sein Verhältniß zur Acrylsäure zu widersprechen. Wenn man jedoch das Vorurtheil abstreift, daß die Acrylsäure zum Acrolein genau in demselben Verhältnisse stehen müsse, wie die Essigsäure zu ihrem Aldehyd, so ist die Oxydation des Acroleins (als Aceton aufgefaßt) zur Acrylsäure sehr leicht und einfach zu interpretiren. Die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs trifft das Carbyl des Acroleins. Während der Wasserstoff des Carbyls zu Hydroxyl oxydirt wird, vereinigt sich das zweiwerthige Kohlenstoffatom desselben mit dem vorhandenen Methylatom zu dem einwerthigen Vinyl, und es resultirt Vinyl-Kohlensäure, d. i. Acrylsäure :

Diese Zusammensetzung der Acrylsäure läßt voraussehen, daß bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Acrylsäure das Vinylradical derselben in Aethyl übergeht, und daß sie dadurch in Propionsäure umgewandelt wird :

Linnemann*) hat gezeigt, daß wässrige Acrylsäure in Berührung mit Natriumamalgam sich in Propionsäure verwandelt.

Prüft man, wie das sonstige Verhalten des Acroleins und seine Bildungsweise aus Glycerin mit der Annahme harmonirt, daß dasselbe ein Aceton sei, so gewinnt man schnell die Ueberzeugung, daß dieser Hypothese daraus keine Schwierigkeit, sondern im Gegentheil die kräftigste Unterstützung erwächst. Das gilt zunächst von der Bildung des Acroleins

*) Diese Annalen CXXV, 317.

aus Glycerin durch saures schwefelsaures Kali, welcher Proceß im Sinne folgender Gleichung verläuft :

Ferner würde die von Linnemann*) beobachtete Umwandlung des Acroleins durch nascirenden Wasserstoff erst in Allylalkohol und dann weiter in Isopropylalkohol (nicht normalen Propylalkohol), welcher Proceß mit obiger Hypothese so leicht zu interpretiren ist :

eine gezwungene und unbefriedigende Erklärung erhalten, wollte man das Acrolein als Aldehyd der Acrylsäure auffassen und nach der Formel : $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)\text{C} \\ \text{H} \end{array} \text{C}\Theta$ zusammengesetzt betrachten. Wäre das Acrolein wirklich dieses Aldehyd, so würde, wenn man aus dem Verhalten der Acrylsäure gegen nascirenden Wasserstoff einen Rückschluss macht, zu erwarten sein, daß ein so constituirtes Acrolein durch nascirenden Wasserstoff in Propionsäurealdehyd umgewandelt werden müsse :

*) Diese Annalen Supplementbd. III, 257 ff.

Geuther *) hat gezeigt, daß bei Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Acrolein neben dem sogenannten Acroleinchlorid (von der Zusammensetzung : $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \text{C}\Theta$) eine isomere Verbindung mit höherer Siedetemperatur (102°C.) entsteht, die nach ihm mit dem Epidichlorhydrin identisch ist, welches durch Erhitzen von Trichlorhydrin mit Kalihydrat erzeugt wird, und welches sich mit Chlorwasserstoff direct wieder zu Trichlorhydrin vereinigt.

Derselbe hat ferner dargethan, daß dieses Trichlorhydrin unmittelbar aus Acrolein hervorgeht, wenn bei Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor Salzsäure gegenwärtig ist.

Alle diese Thatfachen vereinigen sich zur Unterstützung der Vorstellung, daß das Acrolein ein Aceton von der Zusammensetzung : $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{matrix} \text{C}\Theta$ und nicht das Aldehyd der Acrylsäure sei; so wie ferner zur Bekräftigung der oben dargelegten Hypothese über die chemische Constitution des Glycerins und seiner Derivate. Bei sorgfältigem Suchen ist mir keine Thatfache aufgestossen, welche mit dieser Hypothese nicht gut in Einklang zu bringen wäre.

Ueber das Verhalten des Wasserstoffs zu Palladium;

von *Th. Graham* **).

Es ist oft auf chemische Gründe hin behauptet worden, daß das Wasserstoffgas der Dampf eines äußerst flüchtigen

*) Zeitschrift für Chemie 1865, S. 24 ff.

**) Proceedings of the Royal Society XVII, 212.