

das Diacetat des Dioxyhydrobenzöins haben wir zum Vergleiche dargestellt, es schmolz bei 172° und zeigte vollständige Uebereinstimmung mit der oben beschriebenen Verbindung. Es kann demnach kein Zweifel sein, dass aus dem hochschmelzenden Bromadditionsproducte, also der Hydrobenzöinverbindung, die beiden isomeren Tetraacetylverbindungen dargestellt werden können.

Mittheilungen aus Kent Chemical Laboratory,
University of Chicago, U. S. A.

Dissociationsvorgänge in der Glycol-Glycerinreihe;

von *J. U. Nef.*

(Eingelaufen am 20. Juni 1904.)

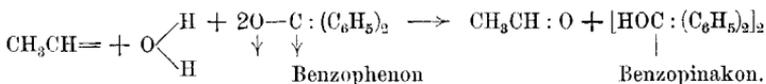
Das Hauptergebniss meiner Untersuchungen über primäre und secundäre Alkyl- und Arylhaloide, bzw. über die entsprechenden Alkohole, war der exacte Nachweis, dass in allen Fällen nur Alkyliden- und niemals Olefindissociation vorliegt¹⁾. Die Ueberführung der betreffenden Alkohole und Alkylhaloide in Olefine beruht auf einer Umwandlung der Alkylidene durch intramolekulare Alkylierung in Alkene — einer nicht umkehrbaren Reaction²⁾.

Weitere Untersuchungen bei den polyatomischen Verbindungen, die während der letzten drei Jahre ausgeführt worden sind, haben diese Schlussfolgerungen vollauf bestätigt. Zunächst sei aber hier auf die inzwischen erschienenen Abhandlungen von Ciamician und Silber aufmerksam gemacht. Diese

¹⁾ Diese Annalen **298**, 202—374; **309**, 126—189; **318**, 1—57, 137—230.

²⁾ Diese Annalen **318**, 2.

Forscher fanden³⁾, dass verschiedene ungesättigte Substanzen — Chinone, Ketone, Diketone, Nitrokörper — in alkoholischer resp. ätherischer⁴⁾ Lösung im directen Sonnenlichte zu Hydrochinonen, Pinakonen, Aminen einfach reducirt werden unter gleichzeitiger Bildung von Acetaldehyd. Dieses Ergebniss ist auf Grund meiner Versuche folgendermassen zu erklären: Die bei gewöhnlicher Temperatur in dem Aethylalkohol bezw. Aethyläther vorhandene Anzahl von Aethyliden- und Wassermolekülen wird einerseits im Sonnenlichte erhöht⁵⁾, andererseits sind die Aethylidentheile, auf Grund ihrer Affinität für Sauerstoff, fähig, das vorhandene, durch Dissociation gebildete Wasser unter Alkylidenoxydbildung zu zersetzen, *vorangesetzt*, dass gleichzeitig irgend ein ungesättigter Stoff vorhanden ist, der zur Aufnahme des atomischen Wasserstoffs dienen kann, wie z. B.



Die Versuche von Ciamician und Silber bei Anwendung von Ameisensäure, Glycerin, Erythrit, Mannit, d-Glucose u. a. anstatt Alkohol oder Aether lassen sich ebenfalls in ganz ähnlicher Weise auffassen; im Grunde genommen entsprechen die Vorgänge vollständig denen, welche bei der spontanen Verbrennung von Alkohol oder Aether an der Luft oder auch bei Gegenwart eines Oxydationsmittels, wie Chromsäure, Permanganat u. s. w., stattfinden⁶⁾.

Die Chinaldinbildung, welche beim Stehenlassen eines Gemisches von Alkohol und Nitrobenzol an der Sonne von Ciamician und Silber beobachtet worden ist, wäre dann einfach auf folgende Weise aufzufassen: Der zunächst gebildete Acetaldehyd geht durch die Aldolcondensation⁷⁾ in Crotonaldehyd über,

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 530, 2040; **35**, 1992, 3593, 4128; **36**, 1575.

⁴⁾ Vergl. Klinger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1870.

⁵⁾ Diese Annalen **298**, 209; **318**, 36 Anmerkung.

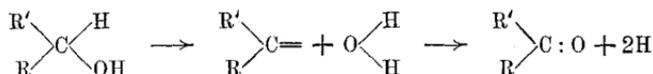
⁶⁾ Diese Annalen **298**, 304, 322; **318**, 138.

⁷⁾ Diese Annalen **298**, 316.

welcher sich dann mit dem durch Reduction gebildeten Anilin, nach Döbner und Miller, zu Chinaldin vereinigt.

Beim Erhitzen eines primären oder secundären Alkoholes bis auf den Dissociationspunkt finden nun, wie ich zuerst festgestellt habe⁸⁾, zwei von einander ganz unabhängige Vorgänge statt:

I. Das Alkyliden zersetzt das abgespaltene Wasser



unter Bildung von Alkylidenoxyd und nascentem Wasserstoff, welcher, je nach den Umständen, in molekularen Wasserstoff übergeht oder zur Reduction von vorhandenen ungesättigten Stoffen dienen kann.

II. Das Alkyliden polymerisirt sich



oder b. geht, namentlich in der Fettreihe, in ein Olefin (nicht umkehrbar) über.

Beim Aethylalkohol tritt nun nach meinen Erfahrungen bei 600° Reaction I bis zu 80 pC. und Reaction II, d. h. Umwandlung in Aethylen bis zu 20 pC. ein. Die entsprechenden Versuche von Ipatiew (*loc. cit.*) beweisen, dass dieses Verhältniss, bei Gegenwart von fremden Substanzen, sich innerhalb weiter Grenzen ändern kann. So findet beispielsweise bei Gegenwart von Aluminiumoxyd schon bei 350—400° eine glatte Umwandlung des Aethylalkohols in Aethylen, nach Reaction II, statt. Man kann in diesem Falle mit Ipatiew eine katalytische Wirkung des Aluminiumoxyds oder, was schliesslich auf dasselbe herauskommt, eine intermediäre Bildung von Aluminiumäthylat annehmen, aus dem dann, ähnlich wie aus der ent-

⁸⁾ Diese *Annalen* **298**, 231—256; 318, 187. Vergl. Ipatiew, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **34**, 3579; **35**, 1047; **36**, 1988. Vergl. Ehrenfeld, *Journ. f. pract. Chem.* [2] **67**, 49.

sprechenden Verbindung von Alkohol und Phosphorpentoxyd, durch Dissociation Aethylen nach Reaction II entstehen muss.

In ganz analoger Weise hat Knoevenagel gezeigt⁹⁾, dass Benzhydrol bei Gegenwart von Palladiummohr schon bei 200⁰ nach Reaction I glatt in Benzophenon und Wasserstoff zerfällt, während nach meinen Versuchen Benzhydrol beim Erhitzen auf 300⁰ sich zu Benzophenon, Diphenylmethan und viel Tetraphenyläthan¹⁰⁾ zersetzt. Obwohl es vorläufig unmöglich ist, alle eigenthümlichen Wirkungen der Contactmittel zu verstehen, möchte ich doch hierzu Folgendes bemerken.

Es ist *schliesslich* ganz und gar eine Dissociationsfrage, d. h. es kommt auf die relative Menge der vorhandenen dissociirten Theile an, ob die Zersetzung eines Alkoholes ausschliesslich nach I oder II, oder gleichzeitig nach I und II stattfindet.

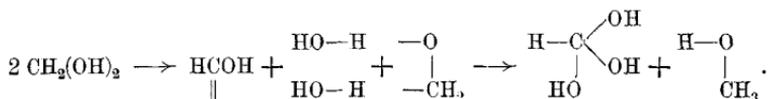
Ein Contactmittel kann nun möglicherweise auf die vorhandenen dissociirten Theile so einwirken, dass eine Anzahl derselben in molekularen Zustand übergeführt wird: das Palladiummohr muss z. B. bei dem Knoevenagel'schen Versuche die freiwerdenden Wasserstoffatome absorbiren oder in molekularen Zustand überführen und es findet deshalb keine Reduction statt. Bei Ipatiew's Versuchen mit Aluminiumoxyd wird die Anzahl der vorhandenen dissociirten Wassermoleküle aus irgend welchem Grunde heruntergedrückt, so dass die Aethylenmoleküle gezwungen sind, sich nach II in Aethylen umzuwandeln.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2818.

¹⁰⁾ Ich bin jetzt der Ansicht, dass die Bildung dieser Substanz durch eine partielle Hydrirung des Diphenylmethylen und darauf folgende Polymerisation zu erklären ist. Es ist übrigens kaum denkbar, dass Knoevenagel, bei Berücksichtigung aller exact ermittelten Thatsachen bei den verschiedenen Alkoholen und Aethern, den von ihm vorläufig angenommenen Standpunkt einer directen Dissociation des Benzhydrols in Benzophenon und Wasserstoff aufrecht zu erhalten versuchen wird.

Es giebt mehrere Beobachtungen, die zu Gunsten einer solchen Ansicht sprechen. Eine Lösung von 17,8 g Natriumhydrat, 100 g Wasser und 34,3 g 35 procentigem Formalin lieferte nach 24 stündigem Erwärmen im Einschmelzrohre bei 60° 7,5 ccm Methylalkohol und eine entsprechende Menge Ameisensäure.

Diese Reaction, welche zuerst von Löw¹¹⁾ erwähnt worden ist, findet wie folgt statt¹²⁾:



Setzt man Formaldehyd zu concentrirtem wässrigen Aetznatron bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupferoxydul, so tritt nach Löw, unter Entwicklung von Wasserstoff, eine glatte Umwandlung des Formaldehyds in Ameisensäure ein; es kann dies *nur* darauf beruhen, dass die bei der Zersetzung des Wassers durch Oxymethylen freiwerdenden Wasserstoffatome unwirksam gemacht werden, d. h. bei Gegenwart von Kupferoxydul *vorzugsweise* in molekularen Wasserstoff übergeführt werden. Ein ganz ähnliches Beispiel liefert die Einwirkung von Bleidioxyd und concentrirtem Aetzkali auf Glycerin bei 100°, wobei sich, nach Glaser und Morowski¹³⁾, Wasserstoff und Kaliumformiat bildet. Dieser Versuch, welcher auf einer intermediären Bildung von Formaldehyd (aus Glycerinaldehyd durch Dissociation, siehe unten) beruht, wurde auf das Sorgfältigste nachgeprüft und bestätigt.

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 145.

¹²⁾ Diese Annalen **298**, 301.

¹³⁾ Monatsh. f. Chem. **10**, 582.

Erster Abschnitt.

Die Dissociation der Glycole und des Glycerins.

Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen mit den einatomigen Alkoholen sind folgende Vorgänge bei der Dissociation des Aethylenglycols zu berücksichtigen. Die durch Dissociation entstehenden Theile, Oxyäthyliden¹⁴⁾ und Wasser, könnten, nach Reaction I, unter Bildung von Glycolaldehyd und Wasserstoff



auf einander einwirken. Obwohl eine solche Reaction bei der Behandlung von Glycol mit überschüssigem Kalikalk bei 200⁰ bis 250⁰ (siehe Abschnitt III) glatt von statten geht, so tritt sie beim Erhitzen der 1,2-Glycole sowie auch des Glycerins nicht im Geringsten ein. Eine solche Umsetzung findet nur beim Trimethylenglycol theilweise statt. Man hat deshalb bei der Dissociation der gewöhnlichen 1,2-Glycole sowie auch des Glycerins nur die intramolekularen Umlagerungen, nach Reaction II, der primär durch Abspaltung von einem Mol. Wasser sich bildenden Methylenderivate, wie Oxyäthylidene, $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}=\text{O}$, die isomeren Dioxypropylidene,



in Betracht zu ziehen.

Nun geht bekanntlich das aus Aethylenchlor- resp. Bromhydrin, $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{OH}$, primär gebildete Oxyäthyliden¹⁵⁾ bei Gegenwart von Aetzkalkali, das nur zur Aufnahme des Halogenwasserstoffs dient, durch intramolekulare Alkylierung, Reaction II, völlig glatt in Aethylenoxyd,

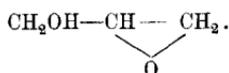


¹⁴⁾ Eine weitere Dissociation des Oxyäthylidens in Acetylen und Wasser braucht hier nicht in Betracht gezogen zu werden, da sie niemals beobachtet worden ist.

¹⁵⁾ Diese Annalen **318**, 33—34.

über, weil das am Sauerstoff gebundene Wasserstoffatom verhältnissmässig mehr als die übrigen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome dissociirt ist.

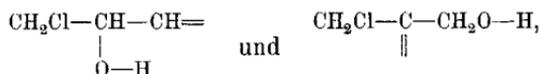
In ganz analoger Weise gelang mir (siehe unten) die Ueberführung von α -Chlorhydrin, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, mittelst alkoholischen Kalis in Glycid,



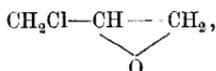
β -Chlorhydrin, $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CHCl}$, muss zweifellos bei derselben Behandlung auch schlechtweg in Glycid übergehen, da bekanntlich α - und β -Dichlorhydrin,



bei der Behandlung mit wässrigen Aetzalkalien, alkoholischem Kali- oder Natriumäthylat¹⁶⁾, durch intramolekulare Umlagerung der primär entstehenden Methylenderivate,



nur Epichlorhydrin,



liefern.

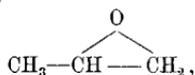
Es war deshalb vor allem nöthig, das Verhalten der Alkylenoxyde und des Glycids bzw. seiner Derivate — Epichlorhydrin, Diglycidäther, Glycidäthyläther — bei höherer Temperatur zu untersuchen; dasselbe ist inzwischen bei den Alkylenoxyden von Ipatiew¹⁷⁾ ermittelt worden. Er fand, dass dieselben sich bei 500° in Aldehyde bzw. Ketone umwandeln und dass bei Gegenwart von Contactsubstanzen, wie Aluminiumoxyd, die Umsetzung schon bei 250° eintritt. Es geht hierbei Aethylenoxyd in Acetaldehyd über; das Propylenoxyd giebt ein Gemisch von viel Propionaldehyd und Aceton

¹⁶⁾ Hanriot, *Ann. chim. phys.* [5] **17**, 78.

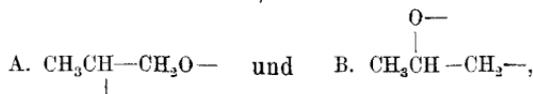
¹⁷⁾ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **36**, 2016.

(vergl. unten). Isobutylenoxyd geht in Isobutyraldehyd über und β -Isoamylenoxyd liefert Isopropylmethylketon. Diese Umwandlungen sind derjenigen des Trimethylens in Propylen völlig analog, welche, nach Tanatar¹⁸⁾, bei Gegenwart von Platinschwamm schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, und sie sind auch in ganz ähnlicher Weise zu erklären¹⁹⁾.

Das Propylenoxyd,



enthält nun bei gewöhnlicher Temperatur eine geringe Anzahl²⁰⁾ von activen Molekülen,



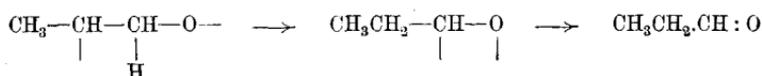
wodurch seine ungesättigte Natur und grosse Additionsfähigkeit verständlich wird; da nun, was mit besonderer Exactheit in diesem und anderen analogen Fällen festgestellt wurde, das Propylenoxyd Chlorwasserstoff anlagert unter Bildung von Chlorisopropylalkohol, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{Cl}$, *völlig frei* von dem isomeren Chlorpropylalkohol, so ist anzunehmen, dass im Propylenoxyd relativ viel mehr active B-Moleküle als A-Moleküle vorhanden sind; eine Addition findet deshalb *nur* nach einer Richtung hin statt.

¹⁸⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **41**, 735; vergl. Berthelot, Ann. chim. phys. [7] **20**, 27; Ipatiew, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2014.

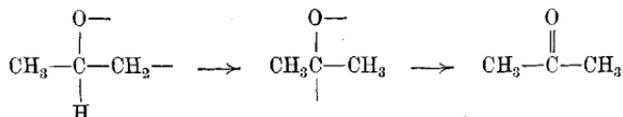
¹⁹⁾ Diese Annalen **318**, 28—34.

²⁰⁾ Vergl. diese Annalen **298**, 204; **318**, 31. Die bei einer bestimmten Temperatur vorhandene Anzahl der activen Moleküle ist nun bei den einzelnen Gliedern einer homologen Reihe ganz auffallend verschieden; sie muss sich in der Zukunft durch Bestimmungen über Additions geschwindigkeit exact feststellen lassen. Hieraus sowie durch Feststellung der Zersetzungsgeschwindigkeit der gesättigten Substanzen muss sich schliesslich eine mathematisch-physikalische Entwicklung der organischen Chemie ergeben; vergl. diese Annalen **298**, 207—212 und Amer. chem. Journ. **30**, 264 Anmerkung.

Ferner ist klar, dass bei Erhöhung der Temperatur oder bei Gegenwart eines Contactmittels die Anzahl der activen Moleküle sich vermehren wird, bis schliesslich eine spontane intramolekulare Umlagerung (nicht umkehrbar) eintreten muss. Die A-Moleküle gehen dann nach



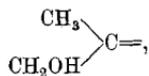
in Propionaldehyd über, während die B-Moleküle sich nach



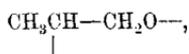
in Aceton umwandeln.

Da sich nun thatsächlich bei der Umlagerung des Propylenoxyds mehr Propionaldehyd als Aceton bildet, so ist anzunehmen, dass die Umlagerung der A-Moleküle leichter als diejenige der B-Moleküle eintreten muss, da sich sonst ausschliesslich Aceton bei der Umsetzung bilden müsste — denn es spielen ja bei den Additionsvorgängen des Propylenoxyds nur die B-Moleküle eine Rolle.

Endlich ist noch Folgendes zu berücksichtigen. Findet die Dissociation eines Glycols bzw. des Glycerins bei höherer Temperatur statt, so kann eine Umwandlung der Methylene-derivate ohne eine intermediäre Bildung eines Alkylenoxyds bzw. Glycids erfolgen; es lässt sich dies nun sowohl beim Propylenglycol wie auch beim Glycerin auf folgende Weise feststellen. Propylenglycol verliert bei 500° Wasser unter Bildung von Oxy-β-propyliden,



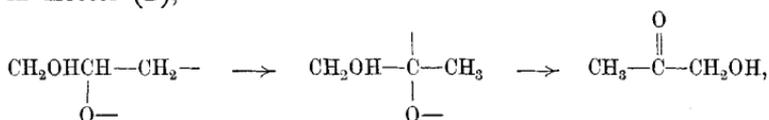
welches zunächst in B-Moleküle,



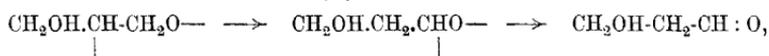
und dann, *ohne Rückbildung*, quantitativ in Propionaldehyd übergeht; es entsteht deshalb keine Spur von Aceton.

Dieser Versuch beweist somit 1) dass die Wasserabspaltung beim Propylenglycol nur von dem mittleren Kohlenstoffatom eintritt, 2) dass Propylenoxyd nicht als Zwischenproduct entstanden ist.

Beim Glycerin tritt nun bei 450° eine Abspaltung von einem Mol. Wasser in etwa gleicher Menge von den Endkohlenstoffatomen und dem mittleren Kohlenstoffatom ein; die Producte A. $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{C}=\text{O}$ und B. $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}=\text{O}$ gehen dann der Reihe nach, *ohne intermediäre Bildung von Glycid*, in Acetol (B),

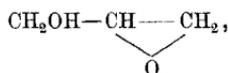


und in Hydracrylaldehyd (A),

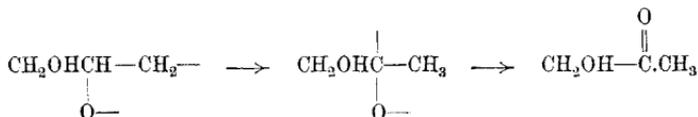


über, welcher letzterer dann unter Wasserverlust (zwei Phasen) in Acrolein, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{O}$, übergeführt wird.

Glycid,



wird nun unter ganz ähnlichen Bedingungen in Acetol,



übergeführt, d. h. es findet keine Acroleinbildung statt.

Es sollen nun der Reihe nach die Versuche mit Glycolen und Glycerin bezw. mit Alkylenoxyden und Glycidderivaten mitgeteilt werden, welche den soeben gezogenen Schlüssen eine sichere experimentelle Grundlage geben.

Aethylenoxyd und Aethylenglycol.

Die im Folgenden beschriebenen Dissociationsversuche wurden nach dem früher beschriebenen Verfahren²¹⁾ ausgeführt.

²¹⁾ Diese Annalen **318**, 191—192.

Glycol, langsam durch ein mit Bimsstein gefülltes und auf 400° erhitztes Rohr geleitet, bleibt völlig unverändert; eine merkliche Zersetzung tritt erst bei 500—520° ein, sie wird lebhafter, wenn die Temperatur 550° erreicht. Da der durch Dissociation gebildete Acetaldehyd bei dieser Temperatur schon beträchtlich weiter zersetzt werden muss²²⁾, so ist eine glatte Umwandlung des Glycols in Acetaldehyd unmöglich. Es wurden bei Anwendung von 40 g Glycol, Temperatur 500—560°, 4,5 Liter Gas erhalten, dessen Analyse, durch Absorption, $\text{CO} = 50 \text{ pC.}$, $\text{H}_2 = 11,5 \text{ pC.}$ ergab. Das übrig bleibende Gas verhielt sich wie Sumpfgas; es wurde mit besonderer Sorgfalt festgestellt, dass sich keine Spur eines Olefins oder Acetylens gebildet hatte. Das Destillat in den Condensationsgefäßen gab beim Aufarbeiten 7 ccm Acetaldehyd, 5 ccm Wasser mit wenig beigemengtem Crotonaldehyd und 14,4 g unverändertes Glycol.

Die Umwandlung von 10 g Aethylenoxyd bei 200° bei Gegenwart von Aluminiumoxyd in 6 g Acetaldehyd ist inzwischen von Ipatiew und Leontowisch²³⁾ erwähnt worden; ich habe gefunden, dass Aethylenoxyd beim Leiten durch auf 400° bis 420° erhitzte Röhren sich langsam, ohne Gasentwicklung, in Acetaldehyd umlagert. Bei 520—540° tritt auch bedeutende Zersetzung des Acetaldehyds auf; aber es konnte in den gasförmigen Producten mittelst ammoniakalischer Silberlösung keine Spur von Acetylen aufgefunden werden.

Propylenglycol und Propylenoxyd.

Propylenoxyd giebt bei der Dissociation bei 500° ein Gemisch von etwa zwei Theilen Propionaldehyd und einem Theile Aceton, während das entsprechende Glycol unter ähnlichen Bedingungen *nur* Propionaldehyd liefert. Es musste deshalb zunächst eine scharfe Trennungsmethode für diese beiden Sub-

²²⁾ Diese Annalen **318**, 198.

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2616.

stanzen aufgefunden werden. Nach vielen Versuchen hat sich die Ueberführung in die entsprechenden Semicarbazone und darauf folgende Trennung derselben durch Krystallisation aus Benzol allein bewährt. Acetonsemicarbazon²⁴⁾ schmilzt bei 187° und wird von heissem Benzol nur spurenweise aufgenommen; in kaltem Wasser ist es ebenfalls viel schwerer löslich als die beiden raumisomeren α - und β -Propylaldehydsemicarbazone.

α - und β -Propylaldehydsemicarbazon.

Man erhält gewöhnlich bei Zusatz von Propylaldehyd zu einer concentrirten wässrigen Lösung von Semicarbazid fast nur α -Propylaldehydsemicarbazon; dasselbe schmilzt zwischen 88° und 90° und ist sehr leicht in Wasser und in heissem Benzol löslich. Es scheidet sich deshalb nur sehr unvollständig aus wässriger Lösung ab: man muss das Filtrat bei vermindertem Druck (Bad 100°) abdestilliren und den Rückstand mit Benzol ausziehen, um das Reactionsproduct völlig zu gewinnen.

Das rohe α -Semicarbazon schmilzt zunächst unscharf, grösstentheils zwischen 85° und 95°, was auf Gegenwart von Spuren des raumisomeren β -Derivats beruht. Das β -Propylaldehydsemicarbazon bildet sich aber auch zuweilen in ebenso grosser Menge wie das α -Isomere bei der in Rede stehenden Umsetzung; es ist in Benzol viel weniger löslich als das α -Derivat, so dass eine Trennung leicht zu erreichen ist.

Das β -Carbazon wird schliesslich durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser in schweren, wasserhellen Tafeln vom Schmelzp. 154° gewonnen.

0,1650 g gaben 0,2544 CO₂ und 0,1776 H₂O.

0,1087 g „ 34,9 ccm Stickgas bei 19° und 750,8 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₄ H ₉ N ₃ O	
C	41,74	42,05
H	7,83	7,92
N	36,52	36,61

²⁴⁾ Thiele und Stange, diese Annalen **287**, 19.

Sollte es sich nun herausstellen, dass bei der Behandlung eines Gemisches von Aceton und Propylaldehyd mit Semicarbazid sich alle drei Semicarbazone gleichzeitig bilden, so gelingt dennoch die Trennung des Acetonsemicarbazons von den beiden anderen Carbazonen durch Digeriren mit Benzol u. s. w., aber die Trennung der Propylaldehydsemicarbazone ist eine mühevollere Arbeit.

Falls sich bei Trennungsversuchen viel β -Propylaldehydsemicarbazon gebildet hat, ist es deshalb vortheilhaft, eine neue Fällung mit Semicarbazid vorzunehmen. Bei gut gelungener Operation besteht der mit kaltem Benzol gewaschene Niederschlag aus fast reinem Acetonsemicarbazon; das in Lösung gegangene α -Propylaldehydsemicarbazon wird nachträglich durch Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin gereinigt und in Form glänzender, flacher Nadeln vom Schmelzp. 88—90° (Analyse siehe unten) gewonnen.

Dissociation von Propylenglycol.

26 g Propylenglycol vom Siedep. 96—98° unter 21 mm Druck und aus Propylenoxyd und zwei Volumtheilen Wasser bei 100° dargestellt, wurden langsam durch ein auf 500° erhitztes und mit Bimsstein gefülltes Verbrennungsrohr geleitet. Der Versuch dauerte 2³/₄ Stunden und es trat keine Verkohlung ein. Die Gesamtgasmenge betrug 3¹/₂ Liter.

Es wurden 20,8 ccm Destillat erhalten, wovon 13,1 ccm beim Erhitzen auf dem Wasserbade zwischen 52° und 75° überdestillirten. Das flüchtige Oel in 30 ccm Wasser aufgelöst und nochmals destillirt, gab 11,5 ccm Oel vom Siedep. 22—75°, dasselbe bestand nur aus feuchtem Propylaldehyd, völlig frei von Aceton, wie aus dem Folgenden hervorgeht. Eine Lösung von 10 g salzsaurem Semicarbazid, 24 g Wasser und 6,5 g Kaliumcarbonat wurde unter Umschütteln und Kühlung mit 5 ccm des erhaltenen Oeles versetzt. Der nach 24 stündigem Stehen sich abscheidende Niederschlag wog nur 1,5 g und schmolz zwischen 90° und 100°; er löste sich leicht in der

Kälte in 30 ccm Benzol auf. Acetonsemicarbazon hatte sich somit nicht in nachweisbarer Menge gebildet. Das ursprüngliche wässrige Filtrat gab beim Aufarbeiten wie oben angegeben, 3,7 g α -Propylaldehydsemicarbazon vom Schmelzpt. 85° bis 92° .

Dasselbe gab nochmals aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt, folgendes Resultat bei der Analyse:

0,2287 g gaben 0,3505 CO_2 und 0,1686 H_2O .

0,1007 g „ 33,2 ccm Stückgas bei 21° und 749,7 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$	
C	41,74	41,79
H	7,83	8,19
N	36,52	37,19

Propylenoxyd und Chlorwasserstoff.

Das angewandte Propylenoxyd wurde aus reinem Chlorisopropylalkohol²⁵⁾ mittelst festem Aetzkali dargestellt. Ein Strom von trockenem Chlorwasserstoff wurde langsam während einer Stunde über 22,3 g auf -15° abgekühltes Propylenoxyd geleitet; es trat eine Gewichtszunahme von 17 g ein und nach vierstündigem Stehen schieden sich bei Zusatz von überschüssiger concentrirter Kaliumcarbonatlösung 36,4 g Oel ab. Hieraus wurden nach dem Trocknen mit festem Kaliumcarbonat und zweimaliger Destillation 30,8 g Oel vom Siedep. $127-129^{\circ}$ erhalten; dass hier ausschliesslich Chlorisopropylalkohol, völlig frei von Chlor-n-propylalkohol, vorlag, wurde auf folgende Weise festgestellt²⁶⁾:

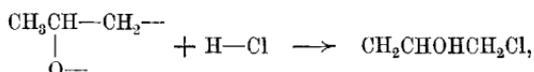
19,8 g Oel wurden langsam unter fortwährendem Umschütteln zu 50 g Phosphorperoxyd, welches sich in einem mit Eiskochsalz gekühlten Destillirkolben befand, hinzugesetzt. Der Kolben war mit einem Kühler, einer gut gekühlten (auf -18°) Condensationsröhre und einem Azotometer verbunden. Es wurde

²⁵⁾ Oppenheim, diese Annalen **6**, 367.

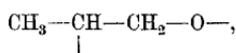
²⁶⁾ Vergl. Henry, Zeitschr. f. Chem. 1871, 600.

nun langsam auf 105–120° erhitzt, wobei Destillation anfangt; zuletzt steigert man die Temperatur bis auf 175°. Die gesammte Gasmenge betrug rund 550 ccm, meistens verdrängte Luft. Vom Destillat, 12 ccm, welches schwach nach Chlorwasserstoff roch, gingen 10,5 ccm zwischen 35° und 42° über. Es wurde deshalb mit 5 ccm Natronlauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals destilliert. 9,5 ccm Oel vom Siedep. 36° bis 42° wurden erhalten — also offenbar ein Gemisch von α - und γ -Chlorpropylen. Wäre nun in dem ursprünglichen Oele 2-Chlorpropylalkohol vorhanden gewesen, so müsste sich hieraus bei der Behandlung mit Phosphorpentoxyd β - oder 2-Chlorpropylen, dessen Siedepunkt bei 23° liegt, bilden.

Die Anlagerung von Chlorwasserstoff, sowie auch von Wasserstoff²⁷⁾ findet deshalb beim Propylenoxyd ausschliesslich an den vorhandenen activen Molekülen B,



und *gar nicht* an den in viel geringerer Anzahl vorhandenen activen A-Molekülen,



statt.

Ferner ist hervorzuheben, dass Propylenglycol selbst bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff²⁸⁾, sowie auch mit Chlorschwefel²⁹⁾ nur Chlorisopropylalkohol liefert.

*Dissociation von Propylenoxyd*³⁰⁾.

20 g Propylenoxyd wurden langsam durch eine auf 480° bis 505° erhitzte Röhre geleitet. Der Versuch dauerte zwei Stunden und die Gesamtgasmenge betrug 7,3 Liter. Es wurden 12 ccm Destillat erhalten, welches, um vorhandenes Propylen-

²⁷⁾ Linnemann, *Monatsh. f. Chem.* **6**, 369.

²⁸⁾ Oser, *diese Annalen* **1**, 254.

²⁹⁾ Morley, Greene, *Journ. chem. Soc. (London)* **47**, 133.

³⁰⁾ Ipatiew, Leontowitsch, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **36**, 2017.

oxyd zu beseitigen, mit 25 g Wasser im Einschmelzrohre sieben Stunden lang auf 100° erhitzt wurde. Bei nachträglicher Destillation auf dem Wasserbade wurden 6,5 ccm Oel übergetrieben, welche, nochmals fractionirt, 4 ccm vom Siedep. 48—70° lieferten. Dasselbe gab beim Eintragen in eine Lösung von 8 g salzsaurem Semicarbazid 19 g Wasser und 5,2 g Kaliumcarbonat, nach einigem Stehen 1,55 g Semicarbazon; beim Auskochen mit 20 ccm Benzol löste sich nur ganz wenig Substanz und der Rückstand, 1,3 g, schmolz zwischen 170° und 180°. Hieraus wurden endlich durch Umkrystallisiren aus 6 ccm Wasser 0,8 g reines Acetonsemicarbazon vom Schmelzp. 187° gewonnen.

Das ursprüngliche wässrige Filtrat lieferte, wenn aufgearbeitet, 1,6 g α -Propylaldehydsemicarbazon in Form glänzender Blättchen vom Schmelzp. 85—90°.

Dissociation von Trimethylenglycol.

60 g Trimethylenglycol, vom Siedep. 118° bei 18 mm Druck, wurden langsam durch eine auf 450° erhitze und mit Bimsstein gefüllte Röhre geleitet. Der Versuch dauerte fünf Stunden und es trat im Ganzen nur ein Liter Gas, meistens verdrängte Luft, auf.

Das Destillat, 58 g, gab beim Fractioniren 17,6 g Oel vom Siedep. 50—103° und 37,9 g unverändertes Glycol; letzteres wurde nochmals (Zeit: vier Stunden) durch die Röhre bei 480° hindurchgeleitet. Es wurden 1,8 Liter Gase und 29 g condensirte Oele erhalten; hieraus wurden beim Fractioniren 14,5 g niedrig siedende Oele (50—103°), 10,9 g unverändertes Trimethylenglycol, Siedep. 118—120° bei 17 mm Druck und 3,1 g höher siedendes (140—160° bei 17 mm Druck) Oel gewonnen. Die nun vereinigten niedrig siedenden Oele, 32,1 g, wurden dreimal fractionirt und die über 80° siedenden Fractionen durch Zusatz von festem Kaliumcarbonat vom Wasser befreit. Als Endresultat wurden zwei Hauptfractionen erhalten: die eine, A, 10,5 ccm vom Siedep. 50—62°, bestand aus einem Gemisch von viel Akrolein und wenig Propylaldehyd; die andere, B,

8 ccm vom Siedep. 82—102°, enthält etwa gleiche Theile Allylalkohol und n-Propylalkohol. Fraction B wurde deshalb in 32 ccm Schwefelkohlenstoff aufgelöst und unter guter Kühlung mit einer Lösung von 8 g Brom in 40 g Schwefelkohlenstoff versetzt, d. h. bis keine Entfärbung des Broms mehr eintrat. Hieraus wurden dann beim Fractioniren bei vermindertem Druck 9,7 g Allylalkoholdibromür³¹⁾ vom Siedep. 104—107° unter 17 mm Druck gewonnen. Ein Vorversuch zeigte, dass n-Propylalkohol bei dieser Behandlung unverändert bleibt, während 10 g Allylalkohol hierbei 28,4 g Dibromür vom Siedep. 103—104° unter 16 mm Druck lieferten.

Die Fraction A bestand neben wenig Propionaldehyd aus Acrolein. Es wurde zunächst festgestellt, dass darin keine Spur von Trimethylenoxyd³²⁾ war; das Oel, 10,5 ccm, wurde deshalb im Einschmelzrohre neun Stunden lang auf 100° mit 30 g Wasser erhitzt.

Hierbei entstand nun keine Spur von Trimethylenglycol, aber ein erheblicher Theil des Acroleins wurde durch Aufnahme von Wasser in Hydracrylaldehyd (siehe unten) übergeführt.

Der Rohrinhalt gab beim Aufarbeiten folgendes Resultat: Beim Erhitzen auf dem Wasserbade destillirten 5 ccm Oel vom Siedep. 50—70° über. Der Rückstand, bei vermindertem Druck destillirt, gab neben viel Wasser nur einige Tropfen Hydracrylaldehyd vom Siedep. 90° bei 19 mm Druck (diese Substanz ist auf diese Weise zuerst entdeckt worden), aber keine Spur von Trimethylenglycol.

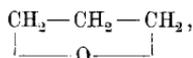
Die Untersuchung des zurückgewonnenen niedrig siedenden, stark riechenden Oeles, 5 ccm, zeigte, dass es immer noch vorwiegend aus Acrolein bestand. Die Hälfte desselben gab bei der Behandlung mit Wasser und überschüssigem Silberoxyd (bei 100° im Rohre) 2 g Silbersalz, dessen Analyse auf die

³¹⁾ Michael, Amer. chem. Journ. **2**, 18; vergl. Fink, Monatsh. f. Chem. **8**, 562.

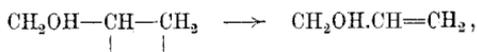
³²⁾ Reboul, Ann. chim. phys. [5] **14**, 495.

Gegenwart von viel Silberacetat und Silberpropionat hindeutete: Ag gefunden = 63,4 pC. und 63,41 pC.; berechnet für Silberacetat 64,67 pC. Acrolein giebt bekanntlich mit überschüssigem Silberoxyd viel Silberacetat. Das übrig bleibende Oel gab bei der Behandlung mit Semicarbazid ein Gemisch von Carbazonen, aus dem durch Umkrystallisiren aus Benzol und Wasser kleine Mengen von α -Propylaldehydsemicarbazon, Schmelzpt. 88°, und Pyrazolin-n-carbonsäureamid (siehe unten) 0,3 g vom Schmelzpunkt 171° in völlig reinem Zustande isolirt werden konnten. In diesem Falle hat sich auch β -Propylaldehydsemicarbazon gebildet, welches zwar in Benzol bedeutend leichter als Pyrazolincarbonamid löslich ist, dessen Trennung aber eine sehr mühevollende Arbeit darstellt.

Es finden somit bei der Dissociation des Trimethylenglycols folgende Vorgänge statt: Das zunächst gebildete 3-Oxy- α -propyliden, $H_2O + CH_2OH.CH_2.CH_2$, vermag sich auf Grund der hohen Temperatur nicht in Trimethylenoxyd,



umzuwandeln, sondern geht nach Reaction II theilweise in Allylalkohol,



über. Es tritt aber auch in erheblicher Menge eine Umsetzung nach Reaction I,



ein, woraus dann unter Wasserabspaltung (zwei Phasen) Acrolein gebildet wird; der gleichzeitig freiwerdende atomische Wasserstoff wird grösstentheils von dem Allylalkohol und Acrolein absorbiert, wodurch die Entstehung von n-Propylalkohol und von Propylaldehyd verständlich wird.

Ein specieller Versuch zeigte, dass Allylalkohol unter den vorhandenen Bedingungen kein Acrolein liefert; es wurden 13,5 g vom Siedep. 91—96° durch eine auf 450° erhitzte und mit

Bimsstein gefüllte Röhre geleitet. Der Versuch dauerte eine Stunde und die Gesamtgasmenge betrug 700 ccm. Das Destillat, 10,1 g, siedete zwischen 84° und 98° und gab nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat, wobei sich Wasser abschied, 6,5 g Oel vom Siedep. 91—96°; da dasselbe sich nicht völlig in Wasser auflöste, ist anzunehmen, dass unter Wasserabspaltung eine geringe Bildung von Diallyloxyd, Siedep. 94°, stattgefunden hatte.

Die Dissociation des Glycerins.

Es gelang erst nach monatelangem Arbeiten, die Natur aller bei der Zersetzung des Glycerins bei 450° gebildeten Producte festzustellen. Zunächst bilden sich Acetol und Acrolein in etwa gleicher Menge; das Acetol zersetzt sich aber zum Theil weiter, analog wie Aceton³³⁾, in Acet- und Formaldehyd, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}:\text{O} + \text{CHOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}:\text{O} + \text{CH}_2:\text{O}$.

Die gebildeten Aldehyde vereinigen sich dann zum Theil bei der Dissociation und auch nachträglich bei der Aufarbeitung der Reactionsproducte mit dem unverändert vorhandenen Glycerin unter Wasserabspaltung und Bildung von Formaldehyd-, Acetaldehyd- und α -Acroleinglycerin.

Diese Thatsachen beweisen, dass beim Glycerin zunächst eine Wasserabspaltung in etwa gleicher Menge von den beiden Endkohlenstoffatomen und von dem mittleren Kohlenstoffatom eintritt. Die entstehenden isomeren Dioxypropylidene vermögen sich auf Grund der hohen Temperatur nicht in Glycid³⁴⁾ um-

³³⁾ Diese Annalen **318**, 205.

³⁴⁾ Glycid lagert sich bei 450° (siehe unten) glatt in Acetol bzw. in seine Zersetzungsproducte, Form- und Acetaldehyd, um; es tritt Acrolein höchstens nur in Spuren auf.

Die Ueberführung von Glycerin in Glycid gelingt aber bei directem Erhitzen auf 240° mit Weinsäure oder mit Glycerinsäure (es wurde dies bestätigt), vergl. Jawanowitsch, Erhart, Monatsh. f. Chem **6**, 467 und 511; vergl. Böttinger, diese Annalen **263**, 247. Es bildet sich ebenfalls ein Glycidderivat (Epichlorhydrin) bei directem Erhitzen von Glycerin mit Chlorwasserstoff (Berthelot).

zuwandeln, sondern gehen durch intramolekulare Umlagerung (siehe oben) in Acetol bzw. in Hydracrylaldehyd über; letzterer zerfällt dann unter Wasserverlust in Acrolein.

Glycerin wurde langsam, im Tempo von etwa vier Tropfen per Minute, durch eine mit Bimsstein gefüllte und auf 430° bis 450° erhitze Röhre geleitet. Die Röhre enthält am Ende des Versuches, welcher bei Anwendung von 250 g Glycerin ungefähr 16 Stunden dauerte, viel Graphit. Die Gesamtgasmenge ist gering, bei Anwendung von 200 g Ausgangsmaterial wurden nur 1,9 Liter erhalten und die Analyse der letzten 98 ccm, durch Absorption bestimmt, ergab $\text{CO} = 80,3$ ccm, $\text{H}_2 = 12,4$ ccm.

Man erhält ein braun gefärbtes Destillat, wenigstens 90 pC. des Gewichts des angewandten Glycerins, welches zunächst durch Erhitzen auf einem auf 120° erwärmten Bade von niedrig siedendem Oele befreit wurde. Darauf wurde unter 15 mm Druck drei Mal fractionirt und so endlich eine Zerlegung in vier Fractionen erreicht.

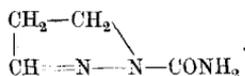
I. Siedepunkt bis 40°, meistens 23°, ein Gemisch von Acetol (20 pC.) und Wasser; II. Siedep. 40—60°, fast reines Acetol; III. Siedep. 75—110°, ein Gemisch von Formaldehyd-, Acetaldehyd- und α -Acroleinglycerin; IV. Siedepunkt 170° bei 15 mm Druck, d. h. unverändertes Glycerin. Alle Fractionen rochen anfangs stark nach Formaldehyd und der Brühl-Apparat war bei der ersten Destillation gänzlich mit einer dünnen Schicht von unlöslichem m-Formaldehyd bedeckt.

Die relativen Mengen der verschiedenen Fractionen wurden in einem Falle sehr exact bestimmt: 246,5 g Glycerin gaben 28,8 g niedrig siedende Oele; 48 g Fraktion I; 9 g II; 25,1 g III und 66 g IV. Es blieben 11,4 nicht flüchtige Oele im Kolben zurück. Fraction III wurde bei der Destillation unter 15 mm Druck auf folgende Weise weiter zerlegt: 7,6 g vom Siedep. 75—81° und vom spec. Gew. 1,129 bei 22° (Westphal); 13,5 g vom Siedep. 85—96° und vom spec. Gew. 1,126 bei 23° und 4 g vom Siedep. 96—110°.

Es wurden im Ganzen 1216 g Glycerin bei den Dissociationsversuchen angewandt — was eine sehr genaue Untersuchung der entstandenen Producte möglich machte.

Leicht flüchtige Oele. Die beim Erwärmen auf 120° abdestillirten Oele wurden zunächst durch Fractioniren grösstentheils vom Wasser befreit; 53 ccm Oel vom Siedep. 45—85° wurden nun mit einem Glinsky-Apparat fractionirt, dann rasch fünf Mal mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals fractionirt. Die ersten 10 ccm Oel siedeten zwischen 37° und 45° und die ersten Antheile desselben rochen deutlich nach Acetaldehyd; das übrige Oel, 19 ccm, siedete zwischen 45° und 58° und bestand zweifellos grösstentheils aus Acrolein. Dies wurde bewiesen erstens durch Ueberführung von 18 ccm desselben nach Wohl³⁵⁾ in 2,8 g Acroleinacetat, zweitens durch Umwandlung von 3 ccm mit der berechneten Menge Silberoxyd und Wasser in 1,1 g acrylsaures Silber³⁶⁾, drittens durch die Ueberführung von 1,2 ccm mittelst Semicarbazid in 0,75 g reines Pyrazolincarbondamid, Nadeln vom Schmelzp. 171°.

Pyrazolin-n-carbondamid,



Das beste Mittel zur Identificirung von Acrolein ist Ueberführung in das besonders charakteristische Pyrazolincarbondamid³⁷⁾; dasselbe entsteht immer als einziges Product, ganz gleich ob man Acrolein mit einem Mol. oder mit einem grossen Ueberschusse von Semicarbazid behandelt.

Eine Lösung von 4 g salzsaurem Semicarbazid, 10 g Wasser und 2,6 g Kaliumcarbonat mit 2,3 ccm Acrolein versetzt, erwärmte sich stark und schied nach kurzem Stehen 3,2 g Semicarbazon vom Schmelzpunkt 166° ab. Dasselbe gab beim Umkrystallisiren aus 20 g Wasser 2 g reines Pyrazolincarbondamid

³⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1800.

³⁶⁾ Clauss, diese Annalen Suppl.-Bd. **2**, 123.

³⁷⁾ Vergl. Wirsing, Journ. f. pract. Chem. **50**, 538.

in Form von wasserhellen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 171°. Die Substanz löst sich schwer in siedendem Benzol und scheidet sich beim Abkühlen grösstentheils aus.

0,1854 g gaben 0,2884 CO₂ und 0,1036 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₄ H ₇ N ₃ O	
C	42,48	42,42
H	6,19	6,15

Wie oben gezeigt, kann man ein Gemisch von Aceton, Propylaldehyd und Acrolein durch Ueberführung in die entsprechenden Semicarbazone u. s. w. scharf identificiren und trennen.

Fractionen I und II. Die Untersuchung der oben erwähnten, aus 246,5 g Glycerin gewonnenen Fraction I, 48 g, zeigte, dass eine 20 procentige wässrige Acetollösung vorlag. Eine Lösung von 4 g salzsaurem Semicarbazid, 10 g Wasser und 2,6 g Kaliumcarbonat schied bei Zusatz von 5 ccm von Fraction I 1,3 g rohes Semicarbazon ab. Hieraus wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus 18 g Wasser 1 g völlig reines Acetolsemicarbazon in Form von wasserhellen, glänzenden Nadeln erhalten, deren Zersetzungspunkt, je nachdem man rasch oder langsam erhitzt, zwischen 195° und 200° lag.

Ferner gab Fraction I beim Stehenlassen in der Kälte mit essigsauerm Phenylhydrazin eine erhebliche Menge eines Osazons, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol in derben, schweren, gruppirten Nadeln vom Schmelzpt. 149° erhalten wurde; dasselbe zeigte sich in seinen Eigenschaften als völlig identisch mit einem zum Vergleich aus Acetol dargestellten Präparate.

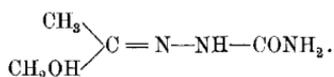
0,1761 g gaben 0,4641 CO₂ und 0,1034 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₆ N	
C	71,43	71,89
H	6,35	6,53

Schliesslich zeigte sich die Fraction II, 9 g, bei der Untersuchung als aus fast reinem Acetol bestehend. 2,25 g des-

selben mit einer Lösung von 4 g salzsaurem Semicarbazid, 10 g Wasser und 2,6 g Kaliumcarbonat behandelt, gaben 2,5 g rohes oder aus 27 g Wasser umkrystallisirt, 2,07 g reines Acetolsemicarbazon. Ferner gaben 4,7 g Fraction II bei Zusatz von 10 ccm Methylalkohol und einem Tropfen Ameisensäure nach 23 tägigem Stehen in der Kälte 0,5 g Acetolmethylalkoholat vom Schmelzpt. 127°; dasselbe war ebenfalls in seinen Eigenschaften mit einem entsprechenden Präparate aus Acetol identisch (siehe Abschnitt II).

Acetolsemicarbazon,



Da dieser Stoff sich zur Identificirung von Acetol sehr gut eignet, seien hier die Eigenschaften u. s. w. zusammengestellt. 1 g reines Acetol, welches aus Bromaceton, Methylalkohol und Natriumformiat dargestellt worden ist, gab bei der Behandlung mit 2 g salzsaurem Semicarbazid, 5 g Wasser und 1,3 g Kaliumcarbonat 1,25 g rohes Semicarbazon. Hieraus wurden durch Lösung in 20 g heissen Wassers beim Abkühlen 0,95 g reines Acetolsemicarbazon in Form von stark lichtbrechenden, messbaren Nadeln erhalten. Die Substanz löst sich kaum in Aether, Benzol und Chloroform und nur ganz wenig in kaltem Wasser; sie ist sehr beständig. Acetol bildet sich auch (siehe unten) aus α -Brompropionaldehyd, Methylalkohol und Natriumformiat; die hier angegebene Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung für Acetolsemicarbazon ist mit einem Präparate aus α -Brompropylaldehyd ausgeführt worden.

0,2986 g gaben 0,4026 CO₂ und 0,1863 H₂O.

0,1379 g aus Fraction I, Dissociation von Glycerin, erhalten, gaben 38,9 Stickgas bei 18° und 744,1 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₄ H ₉ N ₃ O ₂	
C	36,64	36,77
H	6,87	6,93
N	32,06	32,02

Fraction III, Dissociation des Glycerins. Das in Fraction III vorhandene Acetol wurde zunächst durch Lösen in zehn Theilen Wasser, Filtriren von wenig unlöslichem Oele und darauf folgender Destillation bei vermindertem Druck entfernt. Das Acetol geht mit dem Wasser über, während die anderen Producte hiermit nur spurenweise flüchtig sind. Mit ganz besonderer Sorgfalt wurde auf die Gegenwart von β -Acroleinglycerin (sogenanntem Glycerinäther, siehe unten) geprüft; derselbe müsste sich mit dem Wasser verflüchtigen und nachträglich durch Zusatz von Kaliumcarbonat und Ausziehen mit Aether auffinden lassen. Er war aber nicht vorhanden. Ferner wurden die Antheile von Fraction III, welche annähernd den Siedepunkt des sogenannten Glycerinäthers besaßen, mit zehn Theilen Wasser im Einschmelzrohre zehn Stunden lang auf 100° erhitzt; es trat Hydrolyse des vorhandenen Acetaldehydglycerins ein, aber es konnte, neben Acetol, keine Spur von β -Acroleinglycerin aufgefunden werden, welches bei dieser Behandlung unverändert bleibt.

Obwohl nun die Fraction III durch mehrmalige Behandlung mit Wasser und darauf folgender Destillation bei vermindertem Druck von Acetol völlig befreit worden ist, reducirt sie doch immer noch die Fehling'sche Lösung in der Kälte. Es beruht dies zweifellos auf der Gegenwart von ganz geringen Mengen Hydracrylaldehyd (Siedepunkt 90° bei 18 mm Druck), welcher sich aus Acrolein und Wasser (siehe unten) bei 100° bildet.

Fraction III lässt sich nun durch Fractioniren, wie schon erwähnt, weiter zerlegen; der Hauptantheil siedet bei 85° unter 15 mm Druck, besitzt bei 24° das specifische Gewicht 1,106 (Westphal) und giebt bei der Analyse Zahlen, die sehr gut für Acetaldehydglycerin stimmen.

0,347 g gaben 0,6431 CO_2 und 0,2595 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$	
C	50,85	50,55
H	8,47	8,31

Die Hydrolyse dieser Fraction (siehe unten) mit zehn Theilen Wasser zeigte aber, dass ein Gemisch von viel Acetaldehydglycerin neben wenig Formaldehydglycerin und Spuren von Hydracrylaldehyd und α -Acroleinglycerin vorlag.

Ferner lässt sich aus Fraction III ein Antheil vom Siedepunkte $100\text{--}110^\circ$ bei 15 mm Druck isoliren, welcher grösstentheils aus α -Acroleinglycerin besteht.

Um das soeben Mitgetheilte exact beweisen zu können, war es nun zunächst erforderlich, durch die Synthese die Eigenschaften der Condensationsproducte von Glycerin mit den verschiedenen Aldehyden, Form-, Acetaldehyd und Acrolein, genau kennen zu lernen.

Glycerinmonoformal, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$.

Diese Substanz ist vor einiger Zeit von Schulz und Tollens³⁸⁾ durch Behandeln von Glycerin mit Salzsäure und wässrigem Formaldehyd in zwei isomeren Modificationen isolirt worden; beide besitzen denselben Siedepunkt, $190\text{--}193^\circ$, aber die eine Modification giebt ein krystallisirtes und die andere ein öliges Benzoat. Ich erhielt nach achtstündigem Erhitzen eines Gemisches von 15 g Glycerin und 14 g 35 procentiger Formaldehydlösung im Einschmelzrohre bei $160\text{--}200^\circ$ und darauf folgender zweimaliger Destillation bei vermindertem Druck 13,2 g Formalglycerin vom Siedep. $90\text{--}91^\circ$ unter 18 mm Druck.

Das Oel besitzt bei 22° das specifische Gewicht 1,205 (Westphal) und giebt mit Natronlauge und Benzoylchlorid ein öliges Benzoat; es wird im Gegensatz zu dem Acetaldehydglycerin und α -Acroleinglycerin bei sechsstündigem Erhitzen (7,1 g) mit zehn Theilen Wasser im Einschmelzrohre bei 100° nicht, oder nur spurenweise hydrolysirt, denn es wurden 5,6 g Substanz unverändert zurückgewonnen. Das Formalglycerin löst sich leicht in kaltem Wasser auf, wird aber durch Zusatz von Kaliumcarbonat grösstentheils abgeschieden und kann dann gänzlich mit Aether ausgezogen werden.

³⁸⁾ Diese Annalen **289**, 27.

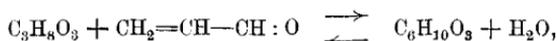
Acetaldehydglycerin, C₅H₁₀O₃.

Die Bildung dieser Substanz beim Erhitzen von Acetaldehyd und Glycerin in Röhren auf 170—180° ist schon von Harnitsky und Menschutkin³⁹⁾ constatirt worden; sie geben den Siedepunkt 184—186° und das specifische Gewicht 1,081 bei 0° an und erwähnen, dass die Substanz in Wasser wenig löslich ist.

10 g Acetaldehyd und 21 g Glycerin mischen sich beim Umschütteln in einem Einschmelzrohre zu einer völlig homogenen Lösung; es wurde nach achtstündigem Erhitzen auf 160—200° und darauf folgender zweimaliger Destillation bei vermindertem Druck 20,3 g Acetaldehydglycerin vom Siedepunkt 85—87° bei 18 mm Druck erhalten. Das Oel ist geruchlos, besitzt bei 23° das specifische Gewicht 1,118; es löst sich leicht in kaltem Wasser und wird hieraus bei Zusatz von Kaliumcarbonat unverändert abgeschieden. Es ist ebenso wie Formalglycerin nicht im Stande, die Fehling'sche Lösung zu reduciren; mit Natronlauge und Benzoylchlorid behandelt entsteht ein öliges, in Wasser unlösliches Benzoat. 7,5 g Acetaldehydglycerin wird nach sechsstündigem Erhitzen im Einschmelzrohre auf 100° mit zehn Theilen Wasser völlig glatt in die Componenten gespalten; es wurden 3 ccm feuchter Acetaldehyd und 4,15 g Glycerin vom Siedepunkte 170—180° bei 20 mm Druck erhalten.

α-Acroleinglycerin, C₆H₁₀O₃.

Da die Reaction zwischen Glycerin und Acrolein,



umkehrbar ist, und da Acrolein und Wasser sich bei 100° langsam zu Hydracrylaldehyd (siehe unten), Siedepunkt 90° bei 18 mm Druck, vereinigen, so ist die Darstellung von völlig reinem α-Acroleinglycerin keine leichte Aufgabe. Ein Gemisch von 13 g Acrolein und 21 g Glycerin gab nach siebenstündigem

³⁹⁾ Diese Annalen **136**, 126.

Erhitzen im Einschmelzrohre auf 160—200° und darauffolgendem Destilliren bei vermindertem Druck 5 g Wasser und 14,8 g Glycerin; es befanden sich im Kolben etwa 20 g eines bei 290° unter 13 mm Druck nicht flüchtigen Harzes — offenbar condensirter Hydracrylaldehyd. Man erhält nun ein ganz anderes Resultat, wenn man nur auf 100° erhitzt; ein Gemisch von 28 ccm Glycerin und 22 ccm Acrolein bleibt zunächst beim Umschütteln im Einschmelzrohre in zwei Schichten getrennt. Beim Erhitzen in einem kochenden Wasserbade trat aber schon nach anderthalb Stunden eine völlig homogene Mischung ein. Es wurde nun sieben Stunden weiter erhitzt und dann bei vermindertem Drucke fractionirt. Man erhielt neben 3,6 g Wasser und 13,5 g Glycerin 16,8 g α -Acroleinglycerin vom Siedepunkte 102—116° unter 17 mm Druck, welches durch Destillation bei 15 mm Druck in folgende Antheile weiter zerlegt wurde: 4,4 g, Siedepunkt 97—100°; 6,7 g, Siedepunkt 100° bis 105° und 3,6 g vom Siedepunkt 105—115°. Das α -Acroleinglycerin war offenbar mit Hydracrylaldehyd verunreinigt. Das Oel löste sich leicht in Wasser und schied sich bei Zusatz von Kaliumcarbonat unverändert ab; dass es dennoch grösstentheils aus α -Acroleinglycerin bestand, wird durch folgenden Versuch festgestellt. 13 g Oel, vom Siedepunkte 102° bis 117° unter 17 mm Druck, wurden im Einschmelzrohre mit 130 g Wasser sechs Stunden lang auf 100° erhitzt. Bei der nachfolgenden Destillation auf dem siedenden Wasserbade gingen nur $1\frac{1}{4}$ ccm wässriges Acrolein über und nachträgliches Fractioniren bei 19 mm Druck gab neben polymerisirtem Hydracrylaldehyd 9,8 g Glycerin vom Siedepunkte 175—180°. Die Hydrolyse war somit eine vollständige, aber man erhält unter den vorhandenen Bedingungen selbstverständlich nur das eine Spaltungsproduct, Glycerin, in glatter Weise.

Fraction III. Um nun zu den Bestandtheilen der Fraction III bei der Dissociation des Glycerins zurückzukehren: dieselben lösen sich leicht in Wasser auf und werden bei Zusatz von Kaliumcarbonat als Oele grösstentheils wieder abge-

schieden. Vorhandenes Acetol wird hierbei nicht abgeschieden und geht auch bei nachträglichem Ausziehen mit Aether nur spurenweise in Lösung und wird deshalb fast gänzlich beseitigt.

Die bei der Zersetzung von 165 g Glycerin erhaltene Fraction III, 32,4 g vom Siedepunkte 80—120° unter 20 mm Druck, welche noch viel Acetol enthielt, wurde deshalb auf folgende Weise aufgearbeitet. Sie wurde mit 300 ccm Wasser behandelt, von wenig unlöslichem Oele abfiltrirt, dann mit viel Kaliumcarbonat versetzt und sechsmal mit Aether extrahirt und mit festem Kaliumcarbonat getrocknet. Beim Destilliren unter 15 mm Druck wurden nun 12,6 g Oel vom Siedepunkt 85° bis 95° und 5,7 g Oel vom Siedepunkt 95—120° gewonnen. Jede Fraction wurde dann im Einschmelzrohre mit zehn Theilen Wasser neun Stunden lang auf 100° erhitzt. Die höher siedende Fraction zeigte beim Aufarbeiten starken Acroleingeruch und gab 2,9 g Glycerin vom Siedepunkt 170—180° bei 20 mm Druck — folglich bestand das ursprüngliche Product grösstentheils aus α -Acroleinglycerin. Der Hauptantheil der Fraction II, 12,7 g, gab beim Aufarbeiten $2\frac{3}{4}$ ccm feuchten Acetaldehyd, welcher nur ganz schwach nach Acrolein roch und bei der Behandlung mit Wasser und Silberoxyd in 3 g Silberacetat übergeführt wurde.

0,293 g gaben beim Erhitzen 0,1881 Ag oder 64,2 pC. Ag, berechnet für $C_2H_3O_2 : Ag$ 64,67 pC.

Ferner wurden 5,5 g Glycerin vom Siedepunkte 165—175° unter 18 mm Druck und eine geringe Menge Oel, 2,7 g, vom Siedepunkte 95—105° unter 21 mm Druck als Reactionsproducte gewonnen; letzteres war offenbar Formalglycerin, welches wie oben gezeigt worden ist, beim Erhitzen mit Wasser auf 100° nur spurenweise hydrolysirt wird.

Der Hauptbestandtheil von Fraction III ist somit Acetaldehydglycerin.

Zum Schlusse sei noch besonders hervorgehoben, dass beim Leiten von Glycerin über Zinkstaub, welcher sich in

einem auf 300—320° erhitzten Verbrennungsrohre befindet oder bei directem Erhitzen eines Gemisches von Glycerin und zwei Theilen Zinkstaub in einem auf 300—350° erhitzten Bade ebenfalls dieselben Producte entstehen wie bei der directen Dissociation des Glycerins. Es entsteht dann natürlich auch sehr viel Wasserstoff, aber, was mit besonderer Sorgfalt festgestellt wurde, keine Spur von Propylen⁴⁰⁾.

Hydracrylaldehyd, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{CH} : \text{O}$.

Wie schon erwähnt, bildet sich Hydracrylaldehyd beim Erhitzen von Acrolein mit vier Gewichtstheilen Wasser im Einschmelzrohre auf 100°; man erhitzt am besten nur 20 Stunden lang, wobei sich höchstens Dreiviertel des Acroleins mit dem Wasser vereinigt hat und destillirt dann, nach Entfernung des unverändert vorhandenen Acroleins auf dem siedenden Wasserbade und Filtriren von wenig gelbem Disacryl, bei vermindertem Druck. Erhitzt man länger, 46 Stunden, bis alles Acrolein verschwindet, so erhält man zwar Hydracrylaldehyd, aber es tritt auf Grund des langen Erhitzens eine ganz erhebliche Condensation desselben ein.

Ferner ist es wichtig, dass man die Destillation des Hydracrylaldehyds bei möglichst niedrigem Druck und bei Anwendung von höchstens 15 g Material aus einem auf 120—150° erhitzten Bade möglichst rasch ausführt. Der Hydracrylaldehyd geht hierbei unter 18 mm Druck bei 90° als ein farbloses Oel über, welches sich nachträglich im Brühl-Apparate unter Erwärmung in ein Oel von beträchtlicher Viscosität — wahrscheinlich eine bimolekulare Verbindung — umwandelt. Es tritt namentlich bei der ersten Destillation viel Harz auf und auch bei den späteren Destillationen findet jedesmal ein bedeutender Verlust (ein Sechstel bis zu einem Viertel) durch Condensation statt. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich die Substanz längere Zeit unverändert aufbewahren.

⁴⁰⁾ Vergl. Claus, Beilstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 696; **18**, 2931; **15**, 1498.

	Berechnet für $C_3H_6O_2$	Gefunden
C	48,65	49,22
H	8,11	8,09

Hydracrylaldehyd löst sich sehr leicht in Wasser, aber nur sehr schwierig in Aether auf; mit ganz verdünnter Natronlauge behandelt, scheidet sich schon in der Kälte langsam Crotonaldehyd ab. Diese Reaction, sowie auch das Verhalten des Acroleins gegen Alkalien, soll demnächst eingehend untersucht werden. Acrolein giebt bei der Behandlung mit ganz verdünnter Kalilauge oder Kaliumcarbonat in der Kälte — wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von Hydracrylaldehyd — viel Crotonaldehyd. Dagegen erhielt ich durch Zufall bei Zusatz von einer Lösung von 1 g krystallisirtem Barythydrat in in 25 g Wasser zu 23 g Acrolein und 100 g Wasser eine grosse Menge, 17,3 g, eines weissen, völlig unlöslichen, amorphen Niederschlags, welcher wahrscheinlich ein bis jetzt nicht beobachtetes Polymeres darstellt; es zersetzt sich bei 120—130° unter Verbreitung eines Acroleingeruchs.

Das Semicarbazon von Hydracrylaldehyd entsteht bei Zusatz von Hydracrylaldehyd zu der berechneten Menge einer wässrigen Lösung von Semicarbazid. Das Wasser wird nach 24stündigem Stehen bei vermindertem Druck abdestillirt und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Der in Alkohol lösliche Theil wird beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum allmählich fest und wird nach zweimaligem Umkrystallisiren aus wenig Alkohol in schweren, derben Krystallen vom Schmelzpunkt 114° gewonnen.

Das Semicarbazon ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser und heissem Alkohol, aber unlöslich in Benzol.

0,0995 g gaben 29,5 ccm Stickgas bei 25° und 747,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_9N_3O_2$	Gefunden
N	32,06	32,71

Ueberführung des Hydracrylaldehyds in Acrolein.

8,5 g Hydracrylaldehyd wurden mit 28 g gepulvertem Kaliumbisulfat gemischt und langsam in einem Siedekolben erhitzt. Die Acroleinbildung begann, als die Temperatur des Bades 140° erreichte und bei 200° waren 4 ccm Destillat in der Vorlage vorhanden. Bei weiterem Erhitzen über der freien Flamme trat Verkohlung ein. Das Destillat, 6 ccm, wurde zur Entfernung der schwefligen Säure mit Bleiglätte versetzt und nach kurzem Stehen destillirt. Als die Temperatur des Bades 70—80° erreichte, destillirten 3,2 ccm eines Oeles von schauerhaftem Geruch nach Acrolein über.

Ueber die Darstellung von Acrolein.

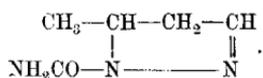
Es ist wichtig, dass das zur Darstellung von Hydracrylaldehyd angewandte Acrolein völlig frei von schwefliger Säure sei, da sonst völlige Verharzung eintritt. Ferner ist zu betonen, dass die E. Fischer'sche Bisulfatmethode allein zur Darstellung eines reinen Acroleins führt⁴¹⁾. Es wurde wiederholt constatirt, dass die von Wohl und Neuberg⁴²⁾ angegebene Methode — Erhitzen von Glycerin mit Borsäure — kein reines, constant siedendes Acrolein liefert. Das Product enthält neben wenig Crotonaldehyd bis zu 10 pC. Acetaldehyd, aus Acetol durch Dissociation gebildet (siehe unten); 70 ccm Acrolein, vom Siedep. 43—63° nach Wohl-Neuberg dargestellt, wurden 46 Stunden lang im Einschmelzrohre auf 100° mit 280 g Wasser erhitzt. Es wurde von 1,8 g gelbem, flockigen Disacryls abfiltrirt und dann auf dem kochenden Wasserbade so lange digerirt, bis kein Destillat mehr überging. Man erhielt 18 ccm Oel, welches nur ganz schwach nach Acrolein roch und bei viermaligem Trocknen mit Chlorcalcium etwa 6—7 ccm

41) Vorläufige Versuche mit 100 g Glycerin und 2—10 g Phosphorsäure (spec. Gew. 1,7) haben gezeigt, dass sich beim Erhitzen auf 240° reines Acrolein in guter Ausbeute und ohne lästiges Schäumen bildet.

42) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1352.

Wasser abschied; bei nachfolgender Destillation wurden nur 3,1 ccm Acetaldehyd vom Siedep. 31—38° und 3,3 ccm Oel vom Siedep. 38—80° erhalten. Ich vermuthe deshalb, dass dem Acetaldehyd kein Acrolein, sondern nur Crotonaldehyd beigemischt war. Es hat sich übrigens wiederholt wünschenswerth gezeigt, dass man eine Methode zur Unterscheidung von Acrolein von einem Gemisch viel Acetaldehyds und wenig Crotonaldehyds auffinden sollte. Dies gelang dann auch durch Zufall auf folgende Weise.

3-Methylpyrazolin-n-carbonamid,



20 g Pentaerythrit⁴³⁾ wurden in einem auf 250—330° erwärmten Bade erhitzt; es bildete sich neben viel Harz und wenig Kohlenoxyd ein Destillat von Oel und Wasser, welches nach dem Trocknen mit Chlorcalcium zwischen 60—70° siedete und stark nach Acrolein roch. Das Oel, 2,3 ccm, wurde nun in eine Lösung von 4 g salzsaurem Semicarbazid, 10 g Wasser und 2,6 g Kaliumcarbonat eingetragen. Es schieden sich 3,1 g Semicarbazon vom Schmelzpunkte 183° ab. Aus diesem wurde durch Umkrystallisiren aus 140 ccm Wasser 2,12 g Methylpyrazolincarbonamid in glänzenden Nadeln vom Schmelzpt. 198° erhalten.

0,2923 g gaben 0,5104 CO₂ und 0,183 H₂O.

0,1224 g „ 35,4 ccm Stickgas bei 21,5° und 756,6 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₅ H ₉ N ₃ O	
C	47,24	47,62
H	7,09	6,96
N	33,07	32,85

Es war hiernach Crotonaldehyd und nicht Acrolein vorhanden; es ist aber zu betonen, da Acrolein durch Alkalien leicht in Crotonaldehyd (siehe oben) übergeführt wird, dass

⁴³⁾ Tollens, diese Annalen **265**, 319; **276**, 58.

man eine schwach saure Semicarbazidlösung anwenden muss. Das Methylpyrazolincarboxamid ist wenig löslich in siedendem Benzol, Chloroform, Aether und Ligroin; es scheidet sich fast quantitativ aus einer heissen, wässrigen Lösung beim Abkühlen aus — also ist eine Trennung von dem aus Acrolein und Semicarbazid erhaltenen Pyrazolin-*n*-carboxamid (siehe oben), welches in kaltem Wasser ziemlich löslich ist, leicht zu erreichen.

Ueber die Einwirkung von Borsäure, Kaliumbisulfat, Ammoniumphosphat u. a. dergl. m. auf Glycerin.

Es ist nach dem oben Mitgetheilten klar, dass beim Erhitzen von Glycerin mit den soeben genannten Reagentien, unter intermediärer Bildung eines Phosphats, Sulfats u. s. w., sich zunächst zu etwa gleichen Theilen Acetol und Acrolein bilden werden. Bei Anwendung von Kaliumbisulfat wird nun das Acetol (vergl. Abschnitt II) gänzlich in Acetolharz übergeführt, welches bei der Acroleindarstellung somit gänzlich in der Retorte zurückbleibt; bei Anwendung von Borsäure dagegen, nach Wohl-Neuberg, ist das Acrolein durch Acetaldehyd verunreinigt, weil ein kleiner Theil des Acetols sich durch Dissoziation in Acetaldehyd und Formaldehyd spaltet.

Ferner ist klar, dass bei dem von Stöhr entdeckten und patentirten Verfahren⁴⁴⁾ zur Darstellung von Pyrazinverbindungen aus Glycerin und Ammoniumphosphat nicht nur das Acrolein, sondern auch in noch höherem Maasse das Acetol eine wichtige intermediäre Rolle spielt⁴⁵⁾; das Acetol geht zunächst in Amidoceton über, welches bekanntlich nach Gabriel⁴⁶⁾ leicht in 2,5-Dimethylpyrazin übergeführt wird.

⁴⁴⁾ Journ. f. pract. Chemie [2] **47**, 439; **48**, 17; **43**, 53; **45**, 20; **49**, 392; **51**, 449. Vergl. Étard, Compt. rend. **92**, 460, 795. Vergl. Ladenburg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2688.

⁴⁵⁾ Vladesco, Bull. soc. chim. [3] **6**, 818.

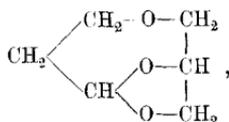
⁴⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2197; **36**, 3805.

Die Bildung von Pyrazinbasen⁴⁷⁾ aus Ammoniak und d-Glucose oder Mannit bei 100° sowie deren Existenz im Fuselöl ist zweifellos auf eine intermediäre Bildung von Acetol oder Acetylformaldehyd (siehe Abschnitt II und III) zurückzuführen.

Schliesslich halte ich es für höchst wahrscheinlich, dass bei der Skraup'schen Chinolinsynthese nur Acrolein eine Rolle spielt, während Acetol gänzlich in Acetolharz umgewandelt wird.

Der sogenannte Glycerinäther, C₆H₁₀O₃, ist mit

***β*-Acroleinglycerin,**



identisch.

Es ist längst bekannt, dass man bei der Destillation von Glycerin mit Chlorcalcium⁴⁸⁾ oder mit wenig Salmiak⁴⁹⁾ Glycerinäther, C₆H₁₀O₃, erhält; derselbe bildet sich auch als Nebenproduct bei der Darstellung von Allylalkohol aus Glycerin, Oxalsäure und wenig Salmiak⁵⁰⁾.

Glycerinäther ist ein in Wasser leicht lösliches und damit leicht flüchtiges Oel vom Siedep. 170—171°; es ist namentlich von Zotta in grösserer Menge dargestellt und untersucht worden. Er stellte fest, dass es mit Wasser erhitzt viel Glycerin liefert und ferner, dass bei der Behandlung mit Brom viel *α*-Dibromhydrin entsteht.

Tollens und Löe haben die Vermuthung ausgesprochen, dass das Oel möglicherweise mit Acetoläther, (CH₃COCH₂)₂O, identisch sein könnte, weil beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure eine Verbindung entsteht, welche die Fehling'sche Lö-

⁴⁷⁾ Vergl. Stöhr, Journ. f. pract. Chem. [2] **54**, 481, wo die anderen Literaturangaben zu finden sind.

⁴⁸⁾ Zotta, diese Annalen **174**, 87 und Suppl.-Bd. **8**, 254.

⁴⁹⁾ Tollens und Löe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1946.

⁵⁰⁾ Silva, Compt. rend. **93**, 418; Gigerfeldt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 919; Tollens, ebenda **5**, 69.

sung in der Kälte reducirt und bei der Behandlung mit Jod und Alkalien viel Jodoform liefert.

Ich habe nun zunächst Glycerinäther aus Glycerin und Chlorcalcium resp. Salmiak nach Tollens und Lœe sowie auch nach Zotta dargestellt und gefunden, dass man eine bessere Ausbeute bei Anwendung von Salmiak erhält; es tritt nun in beiden Fällen Reaction erst ein, wenn die Temperatur des angewandten Bades 270—330^o erreicht; der durch Hydrolyse bezw. Dissociation gebildete Chlorwasserstoff ist zweifellos das wirksame Reagens bei der Umsetzung.

Ein grosser Theil des Glycerins verwandelt sich bei diesen Reactionen in nicht flüchtige Harze.

Auf Grund folgender Erwägungen gelangt man ohne Weiteres zu einer richtigen Auffassung betreffs der Natur der gebildeten Producte — was dann auch im Falle des sogenannten Glycerinäthers experimentell bestätigt wurde.

Die bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff entstehenden α - und β -Chlorhydrine⁵¹⁾,



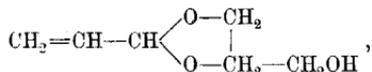
zerfallen nun zunächst unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, ganz analog wie Glycerin unter Wasserverlust bei 430^o, in die isomeren α - und β -Dioxypropylidene, welche dann auf Grund der hohen Temperatur ohne intermediäre Glycidbildung in Acetol bezw. Hydracrylaldehyd übergeführt werden.

Das Acetol wird darauf grösstentheils in Acetolharz übergeführt, zerfällt aber daneben in kleiner Menge in Form- und Acetaldehyd. Hydracrylaldehyd seinerseits wird theilweise verharzen, muss aber auch unter Wasserverlust in Acrolein übergehen.

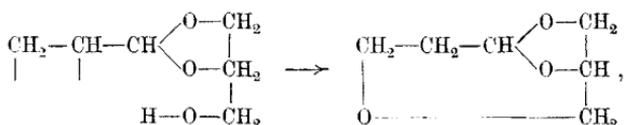
Nun ist ja oben gezeigt worden, mit welcher Leichtigkeit sich Glycerin unter Wasserabspaltung mit Form- und Acetalde-

⁵¹⁾ Bei den entsprechenden Versuchen mit Glycerin und Phosphorsäure, Borsäure, Kaliumbisulfat bilden sich natürlich die entsprechenden Phosphate, Borate, Sulfate.

hyd und Acrolein vereinigt; es lässt sich deshalb bei der in Rede stehenden Reaction die Bildung von Formalglycerin, Acetaldehydglycerin und namentlich auch von α -Acroleinglycerin⁵²⁾,



erwarten. Während sich nun, wie oben gezeigt, aus Glycerin und Acrolein nur α -Acroleinglycerin bildet, so erscheint es höchst wahrscheinlich, dass bei Gegenwart von Spuren Chlorwasserstoffs sich diese Verbindung durch intramolekulare Addition in β -Acroleinglycerin,



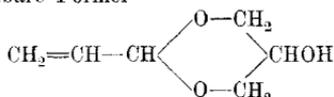
umlagern wird.

Es ist ja bekannt, mit welcher auffallender Leichtigkeit Acrolein bei Gegenwart einer Spur Chlorwasserstoffs Alkohol unter Bildung von Triäthoxypropan, $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, anlagert⁵³⁾.

Hiernach müsste sich beim Stehenlassen eines Gemisches von Acrolein und Glycerin bei Gegenwart einer Spur von Chlorwasserstoff der sogenannte Glycerinäther synthetisch darstellen lassen; dieser Versuch wurde aber vorläufig nicht ausgeführt, da die anderen Versuche mit dem Tollens'schen Glycerinäther die Identität mit β -Acroleinglycerin über allen Zweifel stellen.

530 g Glycerin und 10 g Salmiak wurden in einem Bade $2\frac{1}{4}$ Stunden lang auf $270-330^\circ$ erhitzt; es trat zunächst Lö-

⁵²⁾ Die andere denkbare Formel



wird hier nicht berücksichtigt.

⁵³⁾ E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 3056.

sung des Salmiaks unter Gelb-, dann Braunfärbung ein, darauf fand eine rasche Destillation statt. Der Rückstand im Kolben färbte sich immer dunkler und hatte sich am Ende in ein halbfestes, schwarzes Harz verwandelt.

Das Destillat, 340 ccm, wurde zunächst durch Erhitzen auf dem Wasserbade von Acrolein (7 ccm, wasserhaltig, erhalten) befreit; dann bei 18 mm Druck fractionirt. Der Hauptantheil (A), 240 g, siedete zwischen 22° und 80°, meistens Wasser; ferner wurden 33 g Oel (B) vom Siedep. 80—160° erhalten. Der Rückstand im Destillirkolben wog 62 g und bestand grösstentheils aus Glycerin.

Die genaue Untersuchung von A und B gab als Hauptproducte neben Wasser 28 g Glycerinäther vom Siedepunkt 168—172° und 12,7 g α -Acroleinglycerin vom Siedep. 95° bis 120° unter 16 mm Druck. Nebenbei sind aber auch Acetol und Acetaldehydglycerin in geringer Menge und wohl Formaldehydglycerin (spurenweise) vorhanden. Hierdurch erklärt sich, weshalb die niedrig siedenden Glycerinätherfractionen nach Tollens die Fehling'sche Lösung reduciren. Dabei besitzt der mittelst Salmiak dargestellte Glycerinäther immer einen schwach basischen Geruch, was auf der Gegenwart von Spuren Pyrazinbasen (aus Acetol und Ammoniak gebildet, siehe oben) beruht. Specielle Versuche zeigten, dass Glycerinäther nach längerem Erhitzen im Einschmelzrohre bei 100° mit zehn Theilen Wasser nicht im Geringsten verändert wird; ferner verflüchtigt sich dieser Aether beim Destilliren mit Wasser selbst bei vermindertem Druck und kann hieraus bei Zusatz von Kaliumcarbonat abgeschieden und mit Aether extrahirt werden.

Will man deshalb nur den Glycerinäther, d. h. β -Acroleinglycerin, isoliren, so verfährt man am besten wie folgt: Die zwischen 70° und 100° bei 15 mm Druck siedende Fraction wird in zehn Theilen Wasser gelöst und neun Stunden lang im Einschmelzrohre bei 100° erhitzt, wodurch vorhandenes Acetaldehydglycerin und α -Acroleinglycerin vollkommen in ihre Componenten gespalten werden.

Der erhaltene Glycerinäther, 24,2 g vom Siedep. 168° bis 172°, wurde nun auf folgende Weise hydrolysiert: Es wurde im Einschmelzrohre mit 90 g Wasser und 20 ccm concentrirter Salzsäure neun Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Lösung wurde nun zunächst von 3,5 ccm Acroleinharz abfiltrirt, mit Natronlauge neutralisirt und das Wasser dann durch Destillation bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand gab beim Extrahiren mit Methylalkohol und darauf folgender Destillation 14,05 g Glycerin, berechnet 17 g, vom Siedep. 170° bis 180° unter 25 mm Druck.

Die Beobachtung von Tollens und Löe, dass sich beim Erhitzen von Glycerinäther mit verdünnten Säuren und darauf folgender Behandlung mit Jod und Natronlauge Jodoform bildet, ist nun ohne Weiteres verständlich; das hierdurch gebildete Acrolein bezw. Hydracrylaldehyd zerfällt mit Alkali zunächst in Form- und Acetaldehyd; letzterer giebt nun bekanntlich mit Jod und Alkalien viel Jodoform.

Ueber die Entstehung von Allylalkohol aus Glycerin und Oxalsäure.

Folgende Beobachtungen betreffs der Darstellung von Allylalkohol sind zu denen von Tollens⁵⁴⁾ erwähnten hinzuzufügen. a. Die Versuche gelingen am besten bei Anwendung von reinen Materialien, d. h. ohne Zusatz von Salmiak. b. Nachdem man einen Rückstand erhält, der bei weiterem Zusatz von Oxalsäure keinen Allylalkohol mehr liefert, wurde durch eine sehr sorgfältige Untersuchung festgestellt, dass hierin neben Wasser und wenig kaum gefärbtem nicht flüchtigen Oel nur eine grosse Menge unveränderten Glycerins vorhanden ist. Es wurde dies durch die Analyse des zurückgewonnenen Glycerins, durch die Ueberführung in das krystallisirte Tribenzoat und namentlich auch mit Hilfe der Thatsache festgestellt, dass das durch Fractioniren bei vermindertem Druck zurückge-

⁵⁴⁾ Diese Annalen **156**, 135; **167**, 222 Anm.

wonnene Glycerin bei der Behandlung mit Oxalsäure ebensoviel Allylalkohol, wie frisches Glycerin liefert.

So gaben 200 g Glycerin, welches der Reihe nach mit 50, 50 und 40 g krystallisirter Oxalsäure behandelt wurde, 22 g Allylalkohol; der Rückstand gab beim Fractioniren 127 g Glycerin und 9 g bei 269° unter 20 mm Druck nicht flüchtiges Oel.

600 g Glycerin, ebenso mit 150, 150, 120, 120 g Oxalsäure behandelt, gaben im Ganzen 76,5 g Allylalkohol; der Rückstand wog 375 g und gab, nach Zusatz von 225 g frischem Glycerin, bei zweimaliger Behandlung mit je 150 g Oxalsäure nur 11,5 ccm Allylalkohol. Der Rückstand wog nun 537 g und lieferte bei der Destillation 394,1 g Glycerin vom Siedepunkt 174—180° unter 19 mm Druck; im Destillirkolben blieben nun (Bad 265°) 82 g eines sehr dicken, kaum gefärbten Oeles zurück. 300 g des zurückgewonnenen Glycerins gaben bei Zusatz von 75 g Oxalsäure 19,8 g Allylalkohol.

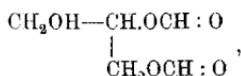
Mit ganz specieller Sorgfalt wurde auf die Gegenwart von Propylenglycol und von Trimethylenglycol in den Rückständen und Destillaten geprüft — aber ohne Erfolg. Acetol und Acrolein entstehen ebenfalls höchstens nur in Spuren.

Ein ganz analog durchgeführter Versuch mit 95 g Aethylen-glycol und krystallisirter Oxalsäure (200 g, in zwei Portionen hinzugesetzt) zeigte, dass keine Spur von Aethylalkohol, sondern nur Kohlensäure und 111,7 g Glycolmonoformiat vom Siedepunkt 178—183° entsteht.

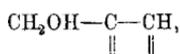
Es wurde zuerst vermuthet, dass Trimethylenglycol das Zwischenproduct bei der Allylalkoholdarstellung sein könnte — was aber sicherlich nicht der Fall ist. Ein Gemisch von 40 g Trimethylenglycol und 44 g krystallisirter Oxalsäure spaltete Kohlensäure ab, als die Temperatur 180° erreichte, aber es kam zwischen 180° und 240° kein Destillat über; als die Temperatur nun höher, 240—280° stieg, destillirten 23 g Oel über. Hierin war aber Allylalkohol höchstens nur in Spuren vorhanden und die Hauptmenge desselben, 15 g, siedete zwischen

200° und 220° und bestand wohl aus Trimethylenglycolmonoformiat.

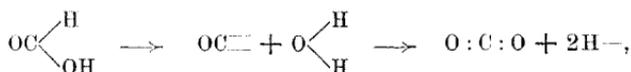
Nach alle dem scheint mir nun die folgende Auffassung der Bildung von Allylalkohol aus Glycerin als höchst wahrscheinlich; das zunächst gebildete Diformin (vergl. Lorin und Tollens),



dissociirt bei 220—250° unter Ameisensäureverlust in Propargylalkohol,



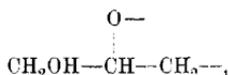
welcher dann durch den aus Ameisensäure durch Dissociation sich bildenden atomischen Wasserstoff⁵⁵⁾,



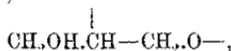
zu Allylalkohol reducirt wird.

Dissociationsversuche in der Glycidreihe.

Eine Anlagerung von Reagentien, H—X, an Glycid, seine Derivate, sowie an Glycidsäure findet bekanntlich ausschliesslich unter Bildung von α-X-Derivaten, wie CH₂OH.CHOH-CH₂X und COOH-CHOH-CH₂X, statt; es ist deshalb anzunehmen, dass im Glycid u. s. w. bedeutend mehr active A-Moleküle,



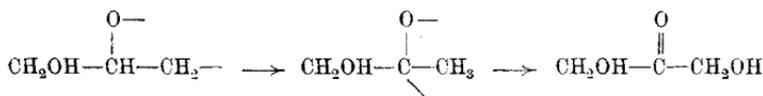
als active B-Moleküle,



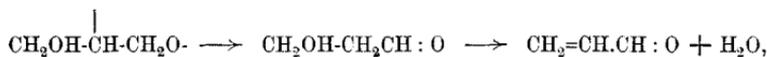
vorhanden sein müssen; die Addition verläuft deshalb nur nach einer Richtung hin.

Erhitzt man nun Glycid bzw. ein Glycidderivat, so werden sich schliesslich bei einer bestimmten Temperatur die activen A-Moleküle in Acetol bzw. in ein Acetolderivat,

⁵⁵⁾ Diese Annalen **218**, 221.



umlagern müssen. Ferner ist nach Erfahrungen mit Propylenoxyd (siehe oben) nicht ausgeschlossen, dass die in geringerer Menge vorhandenen activen Moleküle B sich nach



in Hydracrylaldehyd bezw. in Acrolein umlagern könnten. Der Versuch zeigte aber, dass in allen Fällen letztere Umsetzung höchstens nur in Spuren auftritt und dass bei der Umlagerung der Glycidderivate nur die vorhandenen activen A-Moleküle eine Rolle spielen. Hierdurch wird auch gleichzeitig festgestellt, dass bei Dissociationsversuchen mit Glycerin und seinen Derivaten bei höherer Temperatur keine intermediäre Bildung von Glycid stattfinden kann, worauf schon oben Nachdruck gelegt wurde.

Darstellung von Glycid.

Glycid ist bis jetzt immer noch ein schwer zugänglicher Stoff; er entsteht durch Verseifung von Glycidacetat⁵⁶⁾.

Hanriot erhielt ihn in geringer Ausbeute aus α -Chlorhydrin mittelst Aetzbaryts⁵⁷⁾. Er entsteht in besserer Ausbeute bei der Behandlung von α -Chlorhydrin in absolut ätherischer Lösung mit metallischem Natrium⁵⁸⁾. Die Versuche von Hanriot und Bigot beweisen⁵⁹⁾, dass bei der Behandlung mit Aetzbaryt oder Natrium nicht das α -Chlorhydrin selbst, sondern die vorhandenen dissociirten Theile desselben, Chlorwasserstoff und Dioxy- α -propylden,



⁵⁶⁾ Breslauer, Journ. f. pract. Chem. [2] **20**, 192.

⁵⁷⁾ Hanriot, Ann. chim. phys. [5] **17**, 112.

⁵⁸⁾ Bigot, Ann. chim. phys. [6] **22**, 482.

⁵⁹⁾ Diese Annalen **318**, 34.

eine Rolle spielen. Der Chlorwasserstoff wird durch Bildung von Chlorbaryum resp. Chlornatrium und Wasser bezw. Wasserstoff beseitigt, worauf die Dioxy- α -propylidenmoleküle sich durch intramolekulare Addition,



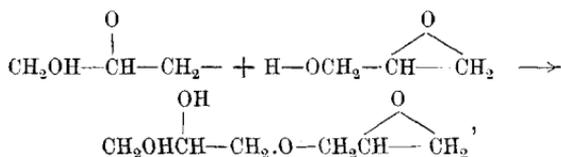
in Glycid umwandeln.

Hiernach sollte man durch Behandeln von α -Chlorhydrin mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis bezw. Natriumäthylats Glycid in völlig glatter Weise erhalten — was durch den Versuch bestätigt werden konnte. Ein Gemisch von 213 g α -Chlorhydrin und 213 g Alkohol wurde zu einer kalten Lösung von 107,6 g Aetzkali in 430 ccm Alkohol hinzugefügt; langsam ohne merkliche Erhöhung der Temperatur findet eine Ausscheidung von Chlorkalium statt und nach 14stündigem Stehen ist die Lösung fast neutral geworden. Man filtrirt und destillirt nun bei vermindertem Druck; das Glycid wird in geringer Menge von dem Alkohol übergerissen. Nach dreimaligem Fractioniren wurden 95 g Glycid vom Siedep. 62° unter 15 mm Druck erhalten; es besass bei 22° das spec. Gewicht 1,111 (Westphal).

0,2677 g gaben 0,4798 g CO_2 und 0,1954 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	
C	48,65	48,86
H	8,11	8,11

Glycid lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang unverändert aufbewahren. Erhitzt man aber 5 g vier Stunden lang im Einschmelzrohre auf 200 — 220° , so tritt glatte Umwandlung in ein schwach gelbliches Harz von süßem Geschmack ein; dasselbe ist in Wasser leicht löslich und zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Verbreitung eines starken Geruches nach Formaldehyd. Es findet hier wahrscheinlich eine Anlagerung von Glycid an die vorhandenen activen Moleküle,



statt, wobei natürlich unentschieden bleiben muss, ob bimolekulares Glycid oder ein Gemisch polymolekularer Glycide vorliegen.

Glycid reducirt, entgegen den Angaben der Literatur, nicht die Fehling'sche Lösung; bei achtstündigem Erhitzen mit zwei Theilen Wasser auf 100° tritt glatte Umwandlung in Glycerin ein; unter genau denselben Umständen hatte sich ein Gemisch von Glycid und zwei Theilen absoluten Alkohols nur in geringer Menge, etwa zu einem Viertel, in α -Monoäthylglycerin umgewandelt. Nach Hanriot entsteht aus Glycid und verdünnter Salpetersäure α -Mononitroglycerin⁶⁰); meine Beobachtungen hierüber waren wie folgt: Eine Lösung von 6,25 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,414 in 45 g Wasser wurde unter Kühlung mit 5 g Glycid versetzt; das Gemisch erwärmte sich spontan bis auf 30° beim Herausnehmen aus dem Gefriergemisch und man kühlte ab, bis dies nicht mehr eintrat. Die Titration der Lösung zeigte nach 24 stündigem Stehen mittelst normalen Natriumhydrats die Gegenwart von 3,53 g freier Salpetersäure (angewandt 4,25 g), woraus zu schliessen ist, dass sich nur ganz wenig α -Mononitroglycerin gebildet hatte. Die Darstellung dieser Substanz gelingt übrigens glatt aus Glycidnitrat durch Anlagern von Wasser (siehe unten).

Die Dissociation des Glycids.

Es wurden 40 g Glycid langsam durch ein mit Bimsstein gefülltes und auf 450° erhitztes Rohr geleitet, der Versuch dauerte fünf Stunden und es bildeten sich in den ersten $3\frac{1}{2}$ Stunden 6,7 Liter Gase, deren Analyse durch Absorption Folgendes ergab:

CO 58,2 pC., H₂ 18,1 pC.

⁶⁰) Ann. chim. phys. [5] **17**, 118.

Das übrig bleibende Gas verhielt sich wie Sumpfgas; es lagen offenbar nur die Zersetzungsproducte von Form- und Acetaldehyd vor⁶¹⁾.

Die Verbrennungsröhre enthielt am Ende des Versuches viel Kohle. Es befanden sich 23 g stark riechendes Oel in den Condensationsgefäßen; hieraus wurden durch Erhitzen auf 100° 9 ccm Oel vom Siedep. 29—45° gewonnen. Dasselbe löste sich leicht in 18 g Wasser auf und gab dann beim Fractioniren im Glinisky'schen Apparate 6,75 ccm fast reinen Acetaldehyd vom Siedep. 24—28°, oder nach dem Trocknen mit Chlorcalcium 5,5 ccm vom Siedep. 22—30°; hieraus wurden endlich durch Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure u. s. w. 2,7 ccm Paraldehyd vom Siedep. 118—121° erhalten.

Die weitere Bearbeitung des zurückbleibenden Destillats ergab Folgendes: Weiteres Erhitzen in einem auf 115° erwärmten Bade gab 1,5 ccm Oel vom Siedep. 85—95°. Das Oel enthielt Wasser, besass einen starken Geruch und wurde als Crotonaldehyd angesehen, da sich bekanntlich immer etwas Crotonaldehyd beim Leiten von Acetaldehyd durch Röhren bildet, die auf 400—500° erhitzt waren.

Fortgesetzte Destillation bei 20 mm Druck gab 2,7 g Oel (A) vom Siedep. 40—55° und 3,2 g Oel (B) vom Siedep. 55° bis 60°. Der Rückstand im Destillirkolben, 4,5 g, begann sich nun zu zersetzen (Bad 110°) und der ganze Brühl-Apparat wurde mit einer dünnen Schicht von unlöslichem Metaformaldehyd bedeckt.

Fractionen A und B nochmals bei 22 mm Druck destillirt, gaben 2 g Oel vom Siedep. 28—55°, ein Gemisch von Acetol und Wasser und 2,4 g Oel vom Siedep. 55—70°. Letzteres gab bei Zusatz zu einer Lösung von 2 g salzsaurem Semicarbazid 10 g Wasser und 1,3 g Kaliumcarbonat, 1,1 g rohes Semicarbazon oder nach Umkrystallisiren aus 40 g Wasser

⁶¹⁾ Diese Annalen **318**, 195—198.

0,55 g völlig reines Acetolsemicarbazon (Nadeln, Zersetzungspunkt 195—200°, siehe oben).

Aus der wässrigen Acetollösung konnten bei der Behandlung mit essigsauerm Phenylhydrazin in der Kälte 1,35 g rohes Osazon erhalten werden, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol 0,4 g reines Acetolosazon vom Schmelzp. 149° lieferte.

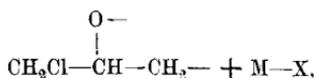
0,1065 g gaben 21,3 ccm Stickgas bei 25° und 747,6 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{16}N$	
N	22,22	22,07

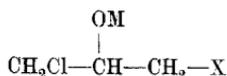
Die Versuche mit Glycid beweisen somit, dass sich Acetol und höchstens spurenweise Acrolein bei der Dissociation bildet, die Umwandlungstemperatur (450°) ist aber so hoch, dass sich das Acetol grösstentheils weiter in Acet- und Formaldehyd spaltet (vergl. Dissociation des Glycerins und auch Abschnitt II).

Darstellung von Epichodhydrin.

Das Epichlorhydrin eignet sich durchaus nicht für sogenannte doppelte Umsetzungsreactionen; ein Gemisch von 10 g Epichlorhydrin, 20 ccm absoluter Aether und 18,4 g gepulvertes Silbernitrat konnte z. B. 17 Stunden lang im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt werden, ohne dass sich eine Spur von Chlorsilber bildete. Alles deutet darauf hin, dass bei den bekannten Umsetzungen dieser Substanz mit Kaliumacetat, Kaliumcyanid u. a. dergl. m. sich zunächst durch Anlagerung des betreffenden Reagenzes an die vorhandenen activen Moleküle,

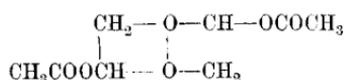


das Additionsproduct

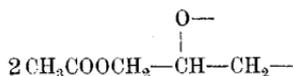


bildet. Hierdurch erklärt sich, weshalb man beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit trockenem Kaliumacetat auf 115°, wie

ich gefunden habe⁶²⁾, vorwiegend dimolekulares Glycidacetat vom Siedep. 170⁰ unter 27 mm Druck erhält; dasselbe besitzt höchstwahrscheinlich die Constitution



und ist einfach durch Polymerisation der activen Glycidacetatmoleküle

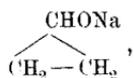


entstanden.

Ferner erklärt sich hierdurch die sehr merkwürdige Entdeckung, dass Epichlorhydrin, sowie auch α - und β -Dichlorhydrin, welche ja zunächst, wie schon eingangs erwähnt, unter Chlorwasserstoffverlust in Epichlorhydrin übergeführt werden, bei der Behandlung mit metallischem Natrium Allylalkohol liefern⁶³⁾. Es tritt wohl hier zunächst Anlagerung von Natrium⁶⁴⁾ an die activen Epichlorhydrinmoleküle



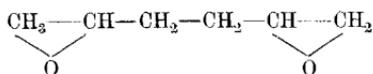
woraus dann durch Abspaltung von Chlornatrium (drei Phasen) sich Natroxytrimethylen,



bildet.

⁶²⁾ Vergl. Breslauer, Journ. f. pract. Chem. [2] **20**, 190.

⁶³⁾ Hübner, Miller, diese Annalen **159**, 173; Tornöe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1286; **24**, 2670; Aschan, ebenda **23**, 1827. Die von Bigot als



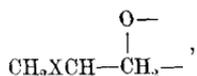
beschriebene Verbindung, Ann. chim. phys. [6] **22**, 448, hat sich durch die späteren Versuche von Kischner, Centralbl. 1893, I, 38 als Glycerindiallyläther herausgestellt.

⁶⁴⁾ Diese Annalen **308**, 283—292; Acree, Amer. chem. Journ. **29**, 604.

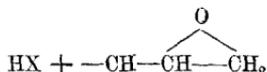
Letzteres geht nun bekanntlich⁶⁵⁾ spontan in Allylalkohol,

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHONa} \longrightarrow \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{ONa} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{ONa}, \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \end{array}$$
 über.

Da nun das Epichlorhydrin sich für doppelte Umsetzungsreactionen durchaus nicht eignet, mussten Schritte zur Darstellung von Epijodhydrin unternommen werden; diese Substanz wird erstens auf Grund des viel höheren Massengewichts des Halogens ganz bedeutend weniger active Moleküle,



als Epichlorhydrin besitzen⁶⁶⁾; zweitens muss mehr Dissociation nach



vorliegen⁶⁷⁾, folglich wird hier wirklich sogenannte doppelte Umsetzung eintreten müssen — Schlüsse, die sich in der Folge durchaus bestätigt haben.

Da sich beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit festem Jodkalium auf 100° keine nachweisbare Umsetzung zeigte⁶⁸⁾, wurde der Versuch bei Gegenwart von Alkohol ausgeführt: 200 g Epichlorhydrin, 720 g Jodkalium (zwei Mol.) und 360 ccm absoluter Alkohol wurden unter Rückfluss elf Stunden lang auf 80—85° erhitzt. Es schied sich bei Zusatz von Wasser eine grosse Menge, 340 g Oel ab; dasselbe bestand aus viel α -Dijodhydrin⁶⁹⁾, Siedep. 140° unter 15 mm Druck, spec. Gew. 2,68 bei 21° (Westphal); ferner enthält das Oel auch Jodoform und Epijodhydrin. Da aber das α -Dijodhydrin in ätherischer Lösung bei der Behandlung mit kalter zehnpromcentiger Natronlauge sofort in Epijodhydrin übergeführt wird, so verfährt man am besten folgendermassen:

⁶⁵⁾ Gustavson, Journ. f. pract. Chem. [2] **46**, 159.

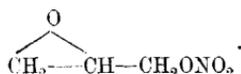
⁶⁶⁾ Diese Annalen **298**, 208, 212.

⁶⁷⁾ Diese Annalen **318**, 4—12.

⁶⁸⁾ Vergl. Reboul, diese Annalen Suppl.-Bd. **1**, 227.

⁶⁹⁾ Vergl. Claus, diese Annalen **168**, 24.

Das durch Wasser abgeschiedene Oel wird in Aether aufgenommen, dreimal mit zehnpromcentiger Natronlauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann bei vermindertem Druck fractionirt. Hierbei geht Epijodhydrin bei 62° unter 24 mm Druck über, während das Jodoform fast gänzlich zurückbleibt, man braucht nur noch einmal zu destilliren, um ein völlig reines Präparat zu gewinnen. Ausbeute 205 g farbloses Oel vom spec. Gew. 1,982 bei 24° (Westphal), welches sich rasch, wie Jodäthyl dunkel färbt.

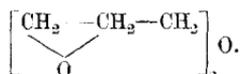
Glycidnitrat,

Dieses Nitrat entsteht aus einem Theile Epijodhydrin, zwei Theilen absoluten Aethers und etwas mehr als der berechneten Menge gepulverten Silbernitrats nach kurzem Erhitzen unter Rückfluss. Es stellt ein in Wasser unlösliches, angenehm riechendes Oel vom Siedep. 62—64° unter 15 mm Druck und vom spec. Gew. 1,324 bei 21,3° (Westphal) dar; beim Erhitzen über 200° verpufft die Substanz heftig unter Verbreitung eines stechenden Geruches nach Formaldehyd.

0,3393 g gaben 0,381 CO₂ und 0,1342 H₂O.

	Berechnet für C ₃ H ₅ NO ₄	Gefunden
C	30,25	30,59
H	4,20	4,39

Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entsteht hieraus ein in Wasser und Aether leicht lösliches Oel, welches wohl α-Mononitroglycerin darstellt.

Diglycidäther,

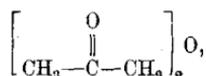
Sechs Einschmelzröhren, jede ein Gemisch von 33,3 g Epijodhydrin, 20 ccm absolutem Aether und 27,4 g trockenem Silber-

oxyd enthaltend, wurden einen Tag lang auf 60°, ebenso lange auf 80° und dann zwei Tage lang auf 95—100° erhitzt. Man erhielt nach dreimaliger Destillation 34 g Diglycidäther vom Siedep. 103° unter 22 mm Druck und vom spec. Gew. 1,119 bei 23° (Westphal). Farbloses Oel, leicht löslich in Wasser, welches beim Erhitzen auf 100° mit überschüssigem Wasser glatt in bis-Dioxypropyloxyd, $[\text{CH}_2\text{OHCHOH}-\text{CH}_2]_2\text{O}$, Siedepunkt 261—262° bei 27 mm Druck, übergeht.

0,2325 g gaben 0,4688 CO_2 und 0,1619 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	
C	55,39	54,99
H	7,69	7,74

Der Diglycidäther wurde namentlich deshalb dargestellt, weil man hieraus durch Dissociation und darauf folgende Umagerung die Entstehung von Acetoläther,



erwarten könnte. Es war mir bisher trotz langer Bemühungen unmöglich, die zuletzt genannte Verbindung durch Synthese aus Bromaceton darzustellen. Beim langsamen Durchleiten von 32,1 g Diglycidäther durch eine mit Bimsstein gefüllte, auf 440—450° erhitzte Röhre trat starke Verkohlung ein. Der Versuch dauerte drei Stunden und es bildeten sich 9,8 Liter Gase. Das Condensationsgefäß enthielt neben unlöslichem Metaformaldehyd 17,7 g Oel. Aus diesem wurden beim Erhitzen auf 150° nur 3 ccm Oel vom Siedep. 45—100° hinübergetrieben, offenbar ein Gemisch von Acet- und Crotonaldehyd. Der Rückstand gab 12,6 g Oel vom Siedep. 80—115° unter 30 mm Druck; dasselbe bestand grösstentheils aus Diglycidäther, da es nach achtstündiger Behandlung im Einschmelzrohre bei 100° mit 40 g Wasser 8,4 g bis-Dioxypropyloxyd vom Siedep. 261—262° bei 27 mm Druck lieferte.

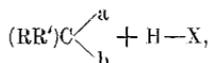
Dissociation von Glycidäthyläther.

α -Chlorhydrinmonoäthyläther, $\text{CH}_2\text{ClCHOHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, Siedepunkt $85\text{--}88^\circ$ unter 30 mm Druck, entsteht glatt bei 18stündigem Erhitzen von gleichen Theilen Alkohol und Epichlorhydrin in Einschmelzröhren⁷⁰⁾ auf 160° . Hieraus bildet sich dann durch Behandeln mit zwei Mol. gepulverten Aetznatrons Glycidäthyläther in sehr guter Ausbeute.

Bei dem Dissociationsversuche wurden nun 37,1 g Glycidäthyläther, Siedep. $125\text{--}130^\circ$, während sechs Stunden durch eine mit Bimsstein gefüllte und auf 450° erhitzte Röhre geleitet; die Gesamtgasmenge betrug 5,5 Liter. Es befanden sich 28 ccm Oel in den Condensationsgefäßen; die Untersuchung desselben zeigte, dass Acetaldehyd, viel unveränderter Glycidäthyläther und Acetoläthyläther vorlag; nebenbei wurden auch 5 g eines höher siedenden Oeles, $80\text{--}85^\circ$ unter 23 mm Druck, erhalten, welches möglicherweise das Alkoholat des Glycidäthyläthers, $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{CHOHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, darstellt. Die Gegenwart von Acetoläthyläther in der zwischen 120° und 140° siedenden Fraction wurde auf folgende Weise festgestellt. Das Oel, 9,6 g, wurde mit 19,2 g Wasser vier Stunden lang im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt, wodurch der vorhandene Glycidäthyläther in Monoäthylglycerin übergeführt wurde. Das wässrige Destillat gab darauf bei Zusatz von Kaliumcarbonat 3 ccm Oel, wovon nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat 2 ccm zwischen 129° und 135° siedeten; dasselbe wurde mit einer Lösung von 3 g salzsaurem Semicarbazid, 10 g Wasser und 2 g Kaliumcarbonat behandelt. Da sich nach vierstündigem Stehen kein Niederschlag abgeschieden hatte, wurde das Wasser bei vermindertem Druck abdestillirt und der Rückstand mit Benzol ausgezogen. Das rohe Semicarbazon, 1,9 g, gab nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol 0,95 g des bis jetzt noch nicht bekannten Semicarbazons des Acetoläthyläthers als weisses Pulver vom Schmelzp. 92° .

⁷⁰⁾ Vergl. Reboul, Ann. chim. phys. [3] **60**, 57.

eine Umlagerung des betreffenden Methylenderivats stattfinden kann. Hat bei einer bestimmten Temperatur die Anzahl⁷¹⁾ der vorhandenen dissociirten Theile diese Grenze noch nicht erreicht, so kann keine Umwandlung des Methylentheiles eintreten, wohl aber können sich die dissociirten Theile,



oft unter Addition und Bildung von zwei Raumisomeren,



vereinigen.

Hierdurch erklärt sich in äusserst einfacher Weise die Erscheinung von Autoracemisirung⁷²⁾.

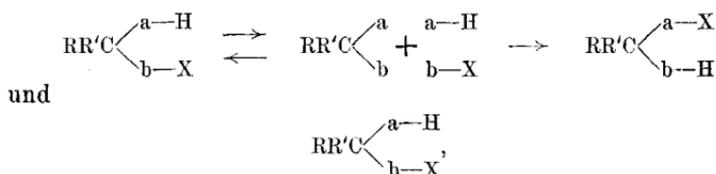
Die d-Weinsäure geht z. B. bei Gegenwart von Wasser bei 165° in Mesoweinsäure über und bei 175° entsteht daneben auch Traubensäure. Die d-Milchsäure geht bei längerem Erhitzen auf 140° in γ -Milchsäure über (Wislicenus).

Hierher gehören auch die von E. Fischer und Anderen in der Zuckergruppe beobachteten gegenseitigen Umwandlungen der Mannongluconsäuren, der Gulonidonsäuren, Galactontalonsäuren, der Arabonribonsäuren u. a. dergl. mehr, wo durch Abspaltung von Wasser von dem mit Carboxyl gebundenen Kohlenstoffatome und darauf folgender Anlagerung sich die zwei Raumisomeren bilden müssen. Dasselbe gilt für die von Lobry de Bruyn zuerst beobachtete gegenseitige Umwandlung von d-Glucose und d-Mannose bei gewöhnlicher Temperatur mittelst einer Spur Alkalis. Walden hat in der letzten Zeit die interessante Entdeckung gemacht, dass die optisch activen α -Brompropionsäuren, Bromphenylessigsäuren, Brombernsteinsäuren, sowie auch die Bromäpfelsäuren sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber vollständig in die optisch

⁷¹⁾ Sie kann natürlich auch durch Zusatz eines Contactmittels ganz bedeutend erhöht werden. (Vergl. diese Annalen **298**, 209 und **318**, 36 Anmerkung.)

⁷²⁾ Walden, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1420.

inactiven, d. h. racemischen Verbindungen umwandeln (Autoracemisierung), während dies bekanntlich bei den entsprechenden Chlor- oder Hydroxyverbindungen niemals bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber bei 140°, eintritt. Es beruht dies einfach darauf, dass bei den Bromderivaten mehr dissociirte Theile vorhanden sind. Diese Thatsachen beweisen auch in ganz frappanter Weise, dass die Anzahl vorhandener dissociirter Theile ebenfalls über einer **ganz bestimmten Grenze** liegen muss, welche sich in der Zukunft genau feststellen lassen wird, **bevor** eine spontane Umwandlung eines optisch activen Stoffes in die beiden Raumisomeren (Autoracemisierung),



eintreten kann.

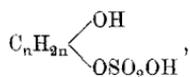
Zum Schlusse sei hier noch auf die Umwandlungen der 1,2-Glycole durch verdünnte Säuren bei 100—150° in Ketone und Aldehyde aufmerksam gemacht. Es ist jetzt vollkommen klar, dass diese Reaction, bei welcher eine scheinbare Verschiebung der Hydroxyle eintritt, auf eine intermediäre Bildung von Alkylenoxyd zurückzuführen ist; die vorhandenen activen Moleküle des Alkylenoxydes lagern sich dann, wie oben gezeigt, in ein Aldehyd, ein Keton oder in ein Gemisch beider Producte um.

Die kürzlich von Krassuski⁷³⁾ sehr exact ausgeführten Arbeiten haben Folgendes festgestellt. Bei der Behandlung der Olefinhaloide mit Wasser und Bleioxyd entstehen der Reihe nach 1) Halogenhydrine, 2) Alkylenoxyde, 3) Glycole.

Krassuski kommt nun zum Schlusse, dass die Umlagerung der 1,2-Glycole mittelst verdünnter Salzsäure auf einer intermediären Bildung eines Chlorhydrins beruht, und er stellte fest, dass sich die betreffenden Chlorhydrine thatsächlich beim Er-

⁷³⁾ Chem. Centralbl. 1902, 1, 628; II, 19.

hitzen auf 150—180° in Ketone und Aldehyde umlagern. Ferner zeigte er, dass die Chlorhydrine beim Erhitzen mit 15 Theilen Wasser auf 100° ebenfalls dieselbe Umwandlung erleiden; ist aber gleichzeitig Silberoxyd, Bleioxyd oder Aetzalkali vorhanden, welche nur zur Beseitigung des Chlorwasserstoffs dienen, so tritt nur Alkylenoxyd bezw. 1,2-Glycolbildung ein. Zieht man ferner in Betracht, dass die Umlagerung der 1,2-Glycole ebenso leicht durch verdünnte Schwefelsäure erreicht werden kann, so muss man hier in ganz analoger Weise eine intermediäre Bildung einer primären Glycolschwefelsäure,

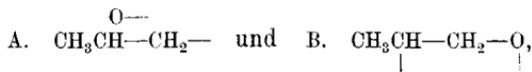


annehmen.

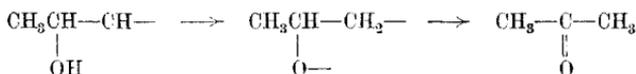
Wie gehen nun aber die Halogenhydrine bezw. die primären Glycolschwefelsäuren in Aldehyde und Ketone über? Die Thatsachen beweisen, dass dies durch eine intermediäre Bildung eines Alkylenoxyds geschehen muss; die hierin vorhandenen activen Moleküle,



gehen dann, wie oben gezeigt, in Aldehyde bezw. Ketone über. So giebt z. B. Propylenglycol mit verdünnten Säuren bei 100° (siehe oben) Chlorisopropylalkohol bezw. 2-Oxypropylschwefelsäure, $\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ resp. $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OH}$; die hierin vorhandenen 2-Oxy- α -propylidenmoleküle $\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{CH}=\text{}$ gehen durch intramolekulare Addition zunächst in Propylenoxyd über; die activen Propylenoxydmoleküle,



lagern sich sodann, wie oben gezeigt, in Aceton und Propylaldehyd um. Fände eine directe Umlagerung der 2-Oxy- α -propylidenmoleküle, d. h. ohne intermediäre Bildung von Propylenoxyd statt, so wäre nach



nur die Bildung von Aceton zu erwarten — was aber mit den Thatsachen (es bildet sich viel Propylaldehyd und wenig Aceton) im Widerspruche steht. Solche Reactionen, d. h. ohne intermediäre Bildung eines Alkylenoxyds bezw. von Glycid, treten nun bei den 1,2-Gycolen und beim Glycerin, wie oben gezeigt, dennoch bei directem Erhitzen mit oder ohne Gegenwart von Chlorzink oder Kaliumbisulfat ein.

Hiernach sollte man nun erwarten, dass beim Erhitzen von Glycerin mit Wasser und einer Spur einer Säure, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure oder Essigsäure auf 150—200°, sich unter intermediärer Bildung von Glycid quantitativ Acetol bilden sollte. Die Versuche wurden ausgeführt, aber das Glycerin verwandelt sich hierbei gänzlich in unlösliche Harze; spätere Versuche zeigten, dass auch Acetol unter den vorhandenen Bedingungen völlig verharzt wird. Dagegen beobachtet man, dass bei längerem Erhitzen von Glycerin und Wasser auf 200° sich immer eine geringe Menge Substanz bildet, welche die Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt und die möglicherweise mit Acetol identisch sein kann.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass in der letzten Zeit auch Lieben das Verhalten der 1,2-, 1,3-, 1,4- und 1,5-Glycole gegen verdünnte Säuren eingehend discutirt hat⁷⁴); er vermuthet directe Olefindissociation bei den Glycolen — eine Annahme, die mit den Thatsachen unvereinbar ist.

⁷⁴) Monatsh. f. Chem. **23**, 60; vergl. auch Wohl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1140.

(Fortsetzung folgt im nächsten Hefte.)