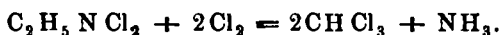


interpretirt. Vielleicht geschieht die Bildung auch nach folgendem Schema:



Ob die Feuchtigkeit der Luft gleich zu Anfang der Zersetzung eine Rolle gespielt hat, erscheint zweifelhaft, da das Präparat in einer sonst gut schliessenden Flasche aufbewahrt wurde. Vielleicht wurde die Reaction durch ähnliche capillare Oxydationserscheinungen eingeleitet, wie sie Schiel¹⁾ vor kurzer Zeit beschrieben hat.

Von weiteren Untersuchungen in dieser Richtung werde ich Abstand nehmen, da sich Hr. Tscherniak das Gebiet durch Ankündigung einer Reihe von Reactionen des Dichloräthylamins reservirt hat. Ich nehme gleichzeitig Veranlassung mitzutheilen, dass ich das vor Kurzem²⁾ angekündigte Studium der Reaction von Aethylamin auf Dichloräthylamin unterlassen werde, da ich mich bei genauerer Durchsicht der Literatur überzeugt habe, dass bereits im Jahre 1875 von den HH. Victor Meyer und Ambühl³⁾ in dieser Richtung Versuche angestellt worden sind.

Delft, am 15. September 1879.

476. A. Bělohoubek: Ueber eine directe Darstellung des Propylenglycols aus Glycerin.

[Mittheilung aus dem Prager Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 18. September.)

Seit längerer Zeit wird schon nach einem kurzen Verfahren gesucht, um Propylglycol möglichst rasch und praktisch darzustellen, ohne dass dies bisher geglückt wäre. Die nachfolgende Mittheilung giebt eine Methode, welche, wie ich glaube, den Anforderungen entspricht.

Wird Glycerin mit Natrium in Form von Amalgam in dem Verhältniss von 92:23, das ist 1 Molekül zu 1 Atom nach und nach zusammengebracht und allmählig angewärmt, so lässt sich nach dem Erkalten fast alles Quecksilber durch Abgiessen von der erkalteten, durchscheinend gummiartigen Masse entfernen. Diese Masse ist nach Letts in der Hauptsache das Mononatriumglycerat, das sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung eines acrylartigen Geruches zerlegen soll. Ich habe eine solche gummiartige Masse einer trockenen

¹⁾ Diese Berichte XII, 507.

²⁾ Diese Berichte XII, 770.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1073.

Destillation unterworfen und gefunden, dass anfänglich nur Wasser, bei gesteigerter Temperatur aber noch weiter übergehen:

- 1) Gase,
- 2) eine farblose Flüssigkeit, die sich mit dem übergegangenen Wasser zu einer homogenen Flüssigkeit vermischt, und gleichzeitig condensirt sich
- 3) ein braunes, stark riechendes Fluidum, das als specifisch leichter Körper auf der wässerigen Flüssigkeit obenauf schwimmt.

Das wässerige Produkt, das im vorliegenden Falle das meiste Interesse besass, wurde der Fractionirung unterworfen. Erst stieg das Quecksilber allmählig bis 105° , hierauf rasch bis 170° und blieb dann durch längere Zeit zwischen 180 — 190° stationär. Dieser Antheil wurde nun von 2 zu 2 Grad fractionirt, und es stellte sich heraus, dass sich die Hauptmenge thatsächlich bei 186 — 188° C. uncorr. ansammelte. Das Produkt besitzt einen schwachen, an Allyl erinnernden Geruch und zum Theil auch Geschmack, der von einigen Tropfen einer äusserst brennend schmeckenden Substanz herrührt, die man am besten durch Verdünnen der Fraction mit Wasser und häufiges Ausschütteln mit Aether, in welchen nur äusserst geringe Mengen Glycol übergehen, entfernen kann. Zur Charakterisirung dieser häufig fractionirten Flüssigkeit wurde dieselbe verbrannt, und wurden mit Propylen-glycol hinreichend übereinstimmende Zahlen erhalten.

	I.	II.	Propylen-glycol
C	47.97	47.77 pCt.	47.36 pCt.
H	10.52	10.79 pCt.	10.53 pCt.

Der corrigirte Siedepunkt lag bei 187° C., das specifische Gewicht beträgt bei 0° C. 1.054, nach Wurtz 1.051.

Die Dampfdichte wurde (auf 766 mm Quecksilber bei 0° berechnet) zu 2.68 gefunden, wogegen die berechnete 2.63 beträgt. Mit Salzsäure nach Angabe Oser's behandelt, erhielt man das Chlorhydrin des Glycols, und dieses lieferte mit Aetzkali eine feuchte, bei 36° uncorr. siedende Flüssigkeit, die das erwartete Propylenoxyd darstellte.

Da der Siedepunkt, die Analyse des Körpers, die Dampfdichte, das specifische Gewicht der Flüssigkeit, die Ueberführbarkeit des Körpers in die Derivate des Propylen-glycols, die Consistenz, der süßliche Geschmack und die vollkommene Löslichkeit der Flüssigkeit in Wasser und Alkohol und die geringe Löslichkeit in Aether mit denen des Propylen-glycols vollkommen übereinstimmen, so ist wohl auch anzunehmen, dass der vorliegende Körper wirklich ein primär-secundäres Propylen-glycol ist. Was das quantitative Ergebniss anbelangt, so ergab sich, dass an Rohpropylen-glycol, das ist an Fraction zwischen 183 — 195° , ein anderes Mal zwischen 182 — 186° ca. 10 pCt., berechnet auf das Gewicht des angewandten Glycerins, oder 16 pCt.,

berechnet auf die aus dem Glycerin theoretisch zu erwartende Menge Propylenglycol erhalten wurde.

Nach den Angaben von Letts soll der freiwerdende Wasserstoff bei der Einwirkung von Natrium auf Glycerin das letztere nicht besonders afficiren, und nach meiner, auf zahlreiche Versuche gestützten Ansicht konnte der nascirende Wasserstoff keineswegs als Veranlassung zur Glycolbildung angesehen werden. Aus diesen und manchen andern Umständen wurde dann weiter geschlossen, dass vielleicht das bei weitem wohlfeilere Natriumhydroxyd mit demselben Effect angewendet werden könnte, wie das metallische Natrium.

Es wurden zu diesem Zwecke einige Vorversuche angestellt, und nachdem dieselben einen ähnlichen, äusserlichen Verlauf der Reaction zeigten wie bei Anwendung von metallischem Natrium, so wurden hierauf grössere Mengen von Natriumhydroxyd und Glycerin zu gleichen Molekülen destillirt.

Das wenig fractionirte Produkt lieferte ungefähr 9 pCt. von dem aus dem Glycerin berechneten Glycol.

Wir können ein ungefähres Bild von dem muthmasslichen, chemischen Vorgang gewinnen; wenn wir die Thatsache beachten, dass bei Beginn der Arbeit Wasser übergeht.

Setzen wir dann nach der einfachen Wasserabspaltung das Erhitzen weiter fort, so wirkt das schmelzende Alkali in gleicher Weise wie Kekulé bezüglich des Kalihydrates richtig bemerkte, und wie es neuerdings der bekannte Tollens'sche Reductionsschmelzversuch des Allylkohols zu normalem Propylalkohol sattsam bestätigte, nicht allein oxydirend, sondern auch hydrogenisirend. Wir finden auch in der That dem oben Angeführten vollkommen entsprechend im Schmelzrückstande mehrere Säuren an Natron gebunden, während die Destillation des Glycols von Strömen von Kohlenwasserstoffen und mehreren unter und über 100° siedenden Produkten begleitet ist.

Wir sehen, dass die Reaction eine Desoxydation eines mehrwerthigen Alkohols bedeutet, und dass sie einen allgemeinen Werth besitzt, indem sie uns gestattet von höher- zu destillirbaren, minderwerthigen Alkoholen von gleichem Kohlenstoffgehalt zu gelangen.

477. B. Brauner: Einwirkung von Silbercyanat auf Isobutyljodid.

[Mittheilung aus dem Prager Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 18. September.)

In einer von Hrn. Prof. Linnemann und mir gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchung¹⁾ wurde gezeigt, dass das Einwirkungsprodukt von Silbercyanat auf Isobutyljodid mit Aetzkali eine zu $\frac{2}{3}$ aus

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 63. — Diese Berichte XI, 1243.