

selbe Gas auf. Aber diese beiden Substanzen sind nicht die einzigen die beim Erhitzen dieses eigenthümlich riechende Gas in Freiheit setzen, denn auch das von mir erhaltene wasserfreie Bleitetrafluorid und sein Doppelsalz mit Kaliumfluorid, deren Darstellungsweise ich erst später beschreiben will, geben beim Erhitzen ein Gas von unheimlichem starkem, chlorähnlichem Geruch, das, in grösserer Menge eingeathmet, auf die Respirationsorgane höchst nachtheilig wirkt. Das Bleitetrafluorid ist bräunlichgelb und verwandelt sich beim Erhitzen unter Verlust von Fluor in das gräulichweisse Bleidifluorid. Wird das entweichende Gas eingeathmet und wieder ausgeathmet, so beobachtet man die Bildung von weissen Rauchwolken von Flusssäure.

Ich will, da ich augenblicklich meine Versuche unterbrechen muss, später die Frage untersuchen, ob das chlorähnliche Gas Fluor sei oder nicht, und welchem Umstande dieser, von dem der Fluorwasserstoffsäure verschiedene, beim Erhitzen der vier besagten neuen Verbindungen auftretende Geruch zuzuschreiben ist. Wenn das Fluor überhaupt einige Zeit im freien Zustande existiren kann, so wird es nur durch ähnliche Processe, wie die oben erwähnten, zu erhalten sein.

Owens College, Manchester, Anfang August 1881.

### 375. B. Tollens und A. Loe: Ueber den Glycerinäther.

(Eingegangen am 17. August.)

Vor einer Reihe von Jahren haben von Gegerfeld<sup>1)</sup>, Linne-  
mann und v. Zotta<sup>2)</sup> und der Eine von uns<sup>3)</sup> unter dem Namen „Glycerinäther“ eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_3$  beschrieben, doch war die Constitution dieses Körpers trotz einiger Vermuthungen dunkel geblieben und wünschenswerth nähere Erforschung derselben.

Vor Kurzem ist nun von Emmerling und Wagner<sup>4)</sup> über eine Reihe von Versuchen berichtet, in denen sie den Alkohol des Acetons, das Acetol, freilich nur mit Wasser verdünnt, mit Wahrscheinlichkeit erhalten, jedoch mit grossen Schwierigkeiten gekämpft haben, und als hervorragende Eigenschaft des Acetols geben sie die Fähigkeit an, aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul nach Art der Glycosen zu reduciren, welche Eigenschaft auch Breuer und Zincke<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 919.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm., Suppl. VIII, 257.

<sup>3)</sup> Diese Berichte V, 68.

<sup>4)</sup> Ann. der Chemie 204, 27.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIII, 635.

an den von ihnen hergestellten Estern des Acetols oder Acetylcarbinols beobachtet haben.

Der Glycerinäther  $C_6H_{10}O_3$  kann der Zusammensetzung nach als ein durch Wasserabspaltung entstandener Aether des Acetols  $C_3H_6O_2$  betrachtet werden, und dies hat den Einen von uns veranlasst, sich dem Studium des Glycerinäthers wieder zuzuwenden und die von Emmerling und Wagner beobachtete Reaktion gegen Fehling'sche Lösung an einer von der früheren Arbeit her aufbewahrten Probe Glycerinäther zu versuchen. In der That gelang sie in auffallender Weise, denn einige Tropfen Glycerinäther gaben, in Wasser gelöst und mit Kupfervitriol und Natron versetzt schon in der Kälte bald roth werdendes Kupferoxydul.

Mit verdünnter Salzsäure gab der Glycerinäther beim Kochen einen stechenden und mit Natron einen krausemünzähnlichen Geruch.

Um grössere Mengen Glycerinäther zu bekommen, habe ich (T.) das früher von mir benutzte Material, nämlich den Rückstand vom Rectificiren des aus Oxalsäure, Glycerin und etwas Salmiak erhaltenen rohen Allylalkohols benutzt, und zwar einen mir freundlichst vor längeren Jahren von L. Henry geschickten derartigen Rückstand. Ausschütteln dieses mit Pottasche gesättigten Materials mit Aether, Abdestilliren des ätherischen Auszuges und häufiges Fraktioniren des Rückstandes vom Abdestilliren lieferte neben niederen und höheren Produkten eine bei  $170 - 180^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche die beschriebene Reaktion ebenso deutlich wie das früher erhaltene Präparat zeigte.

Um den Glycerinäther leichter zu erhalten, haben wir darauf Glycerin mit 2 pCt. Salmiak bei höherer Temperatur destillirt und in der That das gesuchte Produkt in etwas grösseren Mengen gewonnen.

Das zwischen  $220$  und  $270^\circ$  (Thermometer in der Flüssigkeit) erhaltene, stark nach Acrolein riechende, sauer reagirende Destillat wurde mit Pottasche neutralisirt und unter Einleiten von Wasserdampf das flüchtige abdestillirt, worauf Pottasche aus diesem Destillate eine an die Oberfläche sich begebende ölartige Schicht abschied. Diese wurde mit Pottasche getrocknet und gab beim Fraktioniren neben unter  $100^\circ$  sowie sehr hoch siedenden braunen Produkten Fraktionen, deren Siedepunkt von  $160 - 200^\circ$  sich erhob, und von welchen nach mehreren Destillationen die grösste Menge zwischen  $167$  und  $175^\circ$  (besonders gegen  $170^\circ$ ) überging.

Diese Flüssigkeit war augenscheinlich der Glycerinäther, sie zeigte die früheren Eigenschaften, mischte sich mit wenig Wasser<sup>1)</sup>, schied

<sup>1)</sup> Der Eine von uns hat s. Z. angegeben, dass der Glycerinäther sich mit Wasser mischt, nach Linnemann und Zotta ist er dagegen erst in 20 Theilen Wasser löslich, letztere Angabe deutet auf ein anderes oder ein gemengtes Produkt (s. a. v. Gegerfeld l. c. S. 920).

jedoch mit mehr Wasser wenige ölige Tropfen ab und gab bei den Analysen stets etwas zu viel Kohlenstoff (56—57 pCt.); als wir den Aether jedoch mit so viel Wasser, wie erforderlich, um das Oel abzuschneiden, versetzt, letzteres entfernt und darauf mit Pottasche aus der wässrigen Lösung das darin enthaltene wieder abgeschieden hatten, mischte sich der wieder gewonnene Aether klar mit jeder Menge Wasser, und es gab die bei 170—173° siedende Fraktion bei der Analyse genau auf die Formel  $C_6H_{10}O_3$  passende Zahlen. (Gef. C 55.62 und 55.41 pCt., H 7.91 und 7.82 pCt.; berechnet C 55.38, H 7.69 pCt.)

Auffallend gering und zuweilen nicht zu bemerken war die Reduktionsfähigkeit dieses Liquidums gegen alkalische Kupferlösung, grösser war diejenige der niedrigeren Fraktionen, z. B. 160 — 165°, aber alle Produkte wurden sofort sehr stark reducierend, als wir sie mit etwas verdünnter Salzsäure einige Augenblicke erwärmten, und alkalische Kupfer-, Silber- und Wismuthlösungen zeigten dann mit diesem Reaktionsprodukt die Erscheinungen einer Glycoselösung, und auch Natronlauge bewirkte Gelbfärbung. Es ist also der Glycerinäther selbst nicht (oder wenig) reducierend, erlangt jedoch diese Eigenschaft durch Erwärmen mit verdünnter Säure und zeigt also z. B. das Verhalten des Rohrzuckers, welcher erst nach dem Invertiren reducirt.

Eine andere Eigenschaft besitzt der Glycerinäther und zwar ebenfalls wenig vor, dagegen stark nach dem Erhitzen mit Säure, nämlich die Eigenschaft, mit Jodlösung und Natronlauge Jodoform zu geben. Diese besonders von Lieben<sup>1)</sup> sowie von Krämer studirte Reaktion deutet, wie Lieben dies näher ausführt, auf die Gegen-

wart der Gruppe  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \end{array}$  in der betreffenden Substanz, wobei die mit

dem Methyl verbundenen Atome leicht oxydirbar sein müssen. Speciell die Ketone sind durch die Eigenschaft, Jodoform zu liefern, ausgezeichnet, wie u. A. Lieben am Aceton, und Krämer<sup>2)</sup> an verschiedenen anderen Ketonen nachgewiesen haben, und das

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$  wird folglich die Reaktion ebenfalls geben. Jeden-

falls deutet die bezeichnete Reaktion in Gemeinschaft mit der Reaktion gegen alkalische Kupferlösung darauf, dass auch in dem Glyce-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 218, 377.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1005.

rinäther derartige Gruppen vorhanden sind, und nimmt man den Umstand zur Hülfe, dass er wahrscheinlich nicht nach Art der ungesättigten Verbindungen, z. B. des sehr energisch sich mit Brom verbindenden Allylalkohols, Brom addirt<sup>1)</sup>, also wohl keine doppelte Kohlenstoffbindung enthält, so gelangt man zu der Vermuthung,

dass die Constitution des Glycerinäthers

$$\begin{array}{ccc} & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & | & | \\ & \text{CO} & \text{CO} \\ & | & | \\ & \text{CH}_2 & \text{--- O --- CH}_2 \end{array} \quad \text{oder}$$

$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ | & & | \\ \text{C} & \text{--- O ---} & \text{C} \\ | & & | \\ \text{CH}_2 & \text{--- O ---} & \text{CH}_2 \end{array}$  sei, und dass derselbe der Aether des Acetols sein kann.

In wässriger Lösung giebt das jetzt erhaltene Produkt mit Brom zwar sofort ölige Abscheidung, aber kaum Erwärmung, und das Produkt ist stets roth gefärbt. Der Glycerinäther giebt im trocknen Zustande mit Brom starke Reaktion, aber auch starke sofortige Entwicklung von Bromwasserstoff.

Wir haben gesucht, die Constitution des Glycerinäthers weiter durch Zersetzung desselben zu ergründen, doch bis jetzt nur mit theilweisem Erfolg, so ist es uns bis jetzt nicht gelungen, durch Erhitzen mit Essigsäure, Essigsäure und Salzsäure, Essigsäure-Anhydrid, Benzoesäure mit Salzsäure die Essigsäure- oder Benzoesäureester des Acetols zu erhalten, ebensowenig wollte es uns bis jetzt gelingen, durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ein greifbares Produkt ausser etwas braunem Oel und bei 165—170° siedendem (wohl unzersetzten) Glycerinäther zu bekommen. Mit Natriumamalgam in mit Schwefelsäure versetzter Lösung wird jedoch beim nachherigen Abdestilliren ein alkoholisch und acetonartig riechendes Produkt vom Siedepunkt 58—70° erhalten, mit dessen Untersuchung wir beschäftigt sind.

Das in dem Rohprodukt enthaltene, durch Wasser abtrennbare Oel hält gegen 5 pCt. Chlor, ist sehr kohlenstoffreich und wohl ein Gemenge von Chlorhydrin und einem Condensationsprodukte des Acroleins, es enthält kein Phenol, giebt jedoch mit Bromwasser eine ölige Abscheidung.

Wir sind beschäftigt, den Glycerinäther weiter zu untersuchen und möchten darauf aufmerksam machen, dass, wenn sich die oben angegebene Constitution bestätigt, wichtige Schlüsse zu ziehen sein

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 70.

werden, denn die Reaktion der Bildung von Acetonderivaten aus Glycerin verlangt Hydroxylwanderungen, sie ist analog der Umwandlung von Glycol in Aldehyd, analog der Bildung von Lävulinsäure aus Zucker, endlich analog den bei den Zuckergährungen stattfindenden Umlagerungen.

### 376. B. Tollens: Notiz über einige Aldehyd- und Jodoformreaktionen.

(Eingegangen am 17. August.)

Bei Gelegenheit der obigen Untersuchungen über Glycerinäther habe ich einige andere Reaktionen ausgeführt, über welche ich später genauer berichten werde.

a) Bei Gelegenheit der Reduktion von alkalischen Kupferlösungen habe ich gefunden, dass, wie Acetaldehyd<sup>1)</sup>, auch andere Aldehyde der Fettreihe, besonders auch Chloral diese Reaktion sehr lebhaft zeigen, jedoch nicht die aromatischen Aldehyde wie Bittermandelöl und Salicylaldehyd. Ferner habe ich gefunden, dass die als charakteristisch für die Aldehyde geltende Reaktion gegen ammoniakalische Silberlösung häufig recht unempfindlich ist, dass sie jedoch sofort eintritt, sobald etwas fixes Alkali hinzugesetzt wird.

b) Bei Gelegenheit der Jodoformreaktion habe ich gefunden, dass Lävulinsäure, als Ketonsäure, wie zu erwarten, mit ausnehmender Leichtigkeit die Jodoformreaktion zeigt. Ebenso wie beim Aceton tritt die Reaktion augenblicklich in der Kälte ein, wenn man einer sehr verdünnten Lävulinsäurelösung Jodjodkaliumauflösung und Natronlauge hinzusetzt, und zwar wird das Jodoform in sehr kleinen, kristallinischen Körnchen oder Massen abgeschieden, welche durch Kochen mit Wasser theilweise in schöne, mikroskopische Sterne umgewandelt werden.

Man benutzt hierzu am besten eine Lösung von Jod in Jodkalium<sup>2)</sup>, z. B. 15 g Jod, 15 g Jodkalium, 30 g Wasser; von dieser Lösung und von Natronlauge setzt man der zu prüfenden Flüssigkeit abwechselnd einige Tropfen zu, so dass sie zuerst gelb und nachher eben farblos wird.

Isopropylalkohol und Milchsäure geben die Reaktion um ein wenig langsamer, denn einige Tropfen in 5 ccm Wasser trüben sich mit Jodlösung und Natronlauge erst nach 3—4 Sekunden, der Nieder-

<sup>1)</sup> Magnes-Labens Journal de Pharm. Bd. 27, S. 37.

<sup>2)</sup> Siehe Hilger, Ann. Chem. Pharm. 195, 316; Krämer, diese Berichte XIII, 1005.