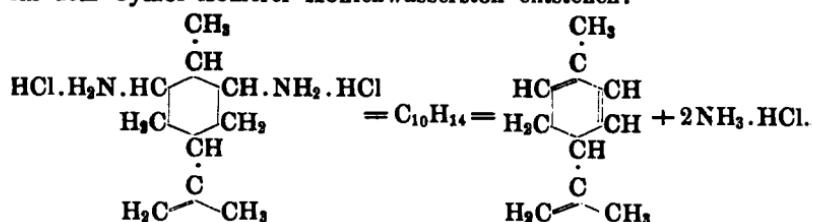


Bei der trocknen Destillation des Hydrochlorates sollte ein dem Cymol isomerer Kohlenwasserstoff entstehen:



Wir unterwarfen etwa 30 g Hydrochlorat in Portionen je 5 g der trocknen Destillation. Dieselbe verläuft anscheinend ganz glatt, indem weisser Salmiak als Rückstand verbleibt und ein gelbliches Oel übergeht. Dasselbe, ca. 8 g, mit verdünnten Säuren durchgeschüttelt und getrocknet, sott bei ca. 170—175°, entfärbte Brom und Permanganatlösung, bestand aber zum grösseren Theil aus Cymol. Wallach¹⁾ hat bei der gleichen Destillation des Dihydrocarvylaminchlorhydrates Terpinen, C₁₀H₁₆, und ebenfalls Cymol erhalten. Wir haben vorläufig die Untersuchung dieses interessanten Kohlenwasserstoffes, weil das Ausgangsmaterial in grösseren Mengen schwer zu beschaffen ist, aufgeben müssen.

H. Goldschmidt²⁾ hat gefunden, dass bei der Reduction des Carvoxims mit Zinkstaub und Essigsäure zwei isomere Carvylamine entstehen, welche er durch die verschiedene Löslichkeit der Niträte trennen konnte. Auch bei der Reduction des Oxamincarvoxims mit Natrium und Alkohol entsteht ein isomeres Basengemisch, welches man mittels der Niträte scheiden kann. Das Diamin, welches sich als Hauptproduct bildet, ist oben beschrieben worden; über das beige-mengte Isomere werden wir in Kürze berichten.

207. A. Wohl und L. Neuberg: Ueber die Darstellung des Acroleins.

[Mittheilung aus dem I. Berliner chem. Universitäts-Laboratorium.]
(Eingegangen am 28. April.)

Vor einiger Zeit hat A. Wohl die Synthese des *r*-Glycerinaldehydes vom Acrolein aus beschrieben. Die Fortführung dieser Untersuchung, insbesondere die Versuche zur Spaltung des Glycerinaldehydes in seine stereoisomeren Componenten, erforderten grosse Mengen des Ausgangsmaterials, und es erschien deshalb wünschenswerth, ein bequemeres und ergiebigeres Darstellungsverfahren für Acrolein aus-

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 125.

²⁾ Diese Berichte 30, 2069.

zuarbeiten, als das gebräuchliche, durch Wasserabspaltung aus dem Glycerin mittels Kaliumbisulfat. Die letztgenannte Substanz hat als Entwässerungsmittel den Nachtheil, dass die darin enthaltene freie Schwefelsäure als Oxydationsmittel zerstörend auf die organische Substanz einwirkt. Ferner wird auch durch die in grossen Mengen entwickelte schweflige Säure, die in's Destillat übergeht, die Reindarstellung des Acroleins erheblich erschwert. Beides schien vermeidbar durch Verwendung von Borsäureanhydrid an Stelle des Bisulfates.

Es wurden 40 g Glycerin mit 15.2 g gepulvertem Borsäureanhydrid gut gemischt und aus einer Metallretorte rasch destilliert. Neben Wasser ging ein gelbbraunes Öl über, aus dem durch mehrfache Destillation und Trocknen mittels Chlorcalcium 12.5 g = 51.8 pCt. der Theorie an noch etwas gelblichem, sonst aber reinem Acrolein erhalten wurde. Die Destillation verläuft unter den angegebenen Bedingungen ohne wesentliches Steigen der Masse, während bei anderen Mengenverhältnissen auf Glycerin berechnet eine kleinere Ausbeute erhalten wird und lästiges Schäumen auftritt, das durch Beimischen von Sand oder Eisenspähnen nicht zu beseitigen ist.

Weitere Versuche zeigten, dass statt des Anhydrids mit wesentlich gleichem Erfolge auch die weit wohlfeilere Borsäure benutzt werden kann. $\frac{1}{3}$ kg Glycerin und $\frac{1}{3}$ kg Borsäure (kryst.) werden in einer Metallretorte¹⁾ von ca. 3 L Inhalt zunächst bei geöffnetem Deckel erhitzt, so lange Wasserdämpfe entweichen und bis sich die Masse zu schwärzen beginnt²⁾. Dabei entweicht mit den Wasserdämpfen etwas Glycerin und Borsäure, aber kein Acrolein, da zur Zersetzung der intermediär entstehenden Borsäureglycerinverbindung sehr viel höhere Temperatur erforderlich ist. Nach dem Erkalten wird die Retorte geschlossen und zur Erhöhung der Heizwirkung mit einem Schornstein aus Asbestpappe umgeben, mit dem Kühler verbunden und mittels zweier Zehnbrenner erhitzt. So lässt sich die Destillation in etwa $\frac{3}{4}$ Stunden beendigen und liefert 154 g Acrolein = 50.5 pCt. der Theorie³⁾.

¹⁾ Am besten aus Gusseisen, möglichst dünnwandig gegossen; z. B. ein gewöhnlicher Papin'scher Topf, dessen Deckel durch eine dünne, in die Rille eingekloppte Asbestschnur angedichtet wird.

²⁾ Die Schmelze aus Glycerin und Borsäure lässt sich in verschlossenen Gefäßen aufbewahren und jederzeit mit der angegebenen Ausbeute auf Acrolein verarbeiten.

³⁾ Der Retorteninhalt bildet, wenn die Destillation zu Ende geführt ist, eine spröde, schwarze, wie Retortenkohle aussehende Masse, die sich leicht von den Wänden ablöst und durch Auskochen mit Wasser eine beträchtliche Menge Borsäure zurückliefert. Aber auch abgesehen von diesem Umstände stellt sich der Preis der Rohmaterialien pro 1 kg Acrolein nur auf 3—4 Mk., wenn Rohglycerin zur Destillation verwendet wird.

Ist die Temperatur nicht hoch genug und die Destillation zu langsam, so setzt sich übergehende Borsäure leicht im Kühler fest und führt zu lästigen Verstopfungen. Zum Auffangen des Destillates dient zweckmässig ein Blechkessel, wie er im Laboratorium für die Entwicklung von Wasserdampf gebräuchlich ist. Derselbe wird mit Kältemischung umgeben und durch einen fast bis zum Boden reichen den Vorstoss mit dem Kühler verbunden. An dem seitlich ansitzenden Blechröhrchen wird mittels Gummischlauch ein Glasrohr befestigt, das bis in die Schornsteinöffnung des Abzuges reicht. So wird jede Belästigung durch den Geruch des Acroleins vermieden. Das Destillat wird zur Reinigung einmal für sich und zweimal über Chlorcalcium destillirt.

Berichtigungen.

Jahrg. 32, Heft 6, S. 849, Z. 10 v. u. lies: 1,4-Di-*o*-Nitranilin-pentan statt
1,4-Di-Nitranilin-*o*-pentan.

* 32, * 6, * S49, * 14 v. u. * 1,4-Di-*o*-Toluidin-pentan statt
1,4-Di-Toluidin-*o*-pentan.