

430. Hercules Tornøe: Ueber Allylkohol und seine Bildung aus Dichlorhydrin und Natrium.

(Eingegangen am 1. August.)

Buff¹⁾ hat durch Reduction des gewöhnlichen, bei 174° siedenden, Dichlorhydrins mit Natriumamalgam in wässrigem Aether Isopropylalkohol erhalten. H. von Geyerfelt²⁾ sowie Müller und Tollens³⁾ konnten dagegen unter denselben Umständen keinen Isopropylalkohol, sondern nur Allylkohol bekommen. In einer früheren Abhandlung⁴⁾ habe ich über einen ähnlichen Reduktionsversuch berichtet, wodurch festgestellt wurde, dass aus dem Dichlorhydrin unter den genannten Bedingungen Epichlorhydrin als intermediäres Product entsteht. Da alle beide Dichlorhydrine bei Salzsäureabspaltung in alkoholischer Lösung dasselbe Epichlorhydrin geben, muss es als sehr wahrscheinlich gehalten werden, dass das isomere, bei 182° siedende Dichlorhydrin unter denselben Umständen ebenfalls Epichlorhydrin als intermediäres Product giebt. Bei weiterer Reduction des Epichlorhydrins muss sich offenbar in beiden Fällen derselbe Körper bilden, und die ganze Reduction, wie sie von Buff und anderen Forschern vorgenommen wurde, giebt somit für die Beurtheilung der Constitutionsunterschiede der Dichlorhydrine keinen Aufschluss. Die übrigen Reactionen des gewöhnlichen Dichlorhydrins, die in dieser Hinsicht verwertet werden können, führen zu einander widersprechenden Resultaten, so dass wir über diese Frage noch höchst dürftig unterrichtet sind. Es schien mir somit wünschenswerth, eine Reduction der Dichlorhydrine unter anderen Bedingungen, bei welchem die unter Salzsäureabspaltung stattfindende Bildung des Epichlorhydrins vermieden werden konnte, zu unternehmen. In dieser Absicht habe ich zuerst genügende Mengen der zwei isomeren Dichlorhydrine rein dargestellt. Das gewöhnliche Dichlorhydrin habe ich aus ganz reinem Epichlorhydrin mittelst Salzsäure bereitet. Es macht diese Operation, wie bekannt, keine Schwierigkeiten. Das andere Dichlorhydrin wurde aus Allylkohol und Chlor dargestellt. Früheren Angaben zufolge ist grosses Gewicht darauf zu legen, dass sowohl Allylkohol wie Chlor von jeder Spur Feuchtigkeit befreit sind, indem ganz geringe Mengen Wassers die Bildung bedeutender Mengen Acroleins verursachen sollen. Es galt früher immer für sehr schwer, den Allylkohol völlig wasserfrei zu bekommen; meine Bemühungen, dies zu erreichen, haben aber ergeben, dass diese Aufgabe vielmehr leicht zu lösen ist.

1) Ann. Chem. Pharm., Supl. 5, 247.

2) Ann. Chem. Pharm. 154, 249.

3) Ann. Chem. Pharm. 159, 178.

4) Diese Berichte XXI, 1289.

Der wässerige Allylkohol, der mit mehrmals geglühter Potasche so lange in Berührung gewesen ist, dass dieselbe ihm kein Wasser mehr entzieht, enthält noch verhältnissmässig viel Wasser. Wird der so getrocknete Allylkohol der Destillation unterworfen und zwar in der Weise, dass man den ersten Antheil des Destillats zu der Potasche zurückfliessen lässt, so löst sich dieselbe unter Doppelschichtbildung völlig klar auf. Die zuerst übergehenden Fractionen bläuen sofort entwässerten Kupfervitriol, während die letzten denselben Tage lang ganz weiss lassen. Die Siedepunkte der nicht allzu wasserhaltigen Gemische von Allylkohol und Wasser liegen somit nicht zwischen den Siedepunkten des Allylkohols und des Wassers, sondern unter demjenigen des wasserfreien Alkohols. Die Erklärung dieser eigenthümlichen Erscheinung ist für einen ganz analogen Fall (Propylalkohol und Wasser) von Konovalow¹⁾ gegeben. Dieselbe ist nicht etwa in der Annahme von Hydratation, sondern vielmehr darin zu suchen, dass die Spannkraft der Dämpfe des Gemisches grösser ist, wie diejenige der Dämpfe des flüchtigsten Bestandtheils. Für alle Gemische, die sich derartig verhalten, wird der Siedepunkt nothwendigerweise unter demjenigen des flüchtigsten Bestandtheils liegen.

Bei anhaltendem Fractioniren zerfällt der über Potasche getrocknete Allylkohol in einen flüchtigeren, bei etwa 87.5° siedenden Antheil und in einen schwerflüchtigen, bei 97.0° siedenden. Alle beide Fractionen haben einen sehr constanten Siedepunkt, besonders scharf habe ich dies für die schwerflüchtigere nachgewiesen, wovon ich 222 g in einem Siedepunktsintervall von 96.9—97 überdestillirt habe. Nach durchgeführtem Fractioniren wurde die Zusammensetzung der zwei Fractionen durch Analyse bestimmt.

Es gaben 0.2553 g von dem bei etwa 87.5° siedenden Alkohol 0.4177 g Kohlensäure und 0.2455 g Wasser. Der Körper enthielt somit 44.62 pCt. Kohlenstoff und 10.68 pCt. Wasserstoff.

Für ein Gemisch von 72.3 Theilen wasserfreien Allylkohols und 27.7 Theilen Wassers berechnet sich die Zusammensetzung zu 44.88 pCt. Kohlenstoff und 10.56 pCt. Wasserstoff.

Von dem bei 97° siedenden Antheil gaben die Analysen zweier verschiedenen Fractionen

0.1624 g Alkohol 0.8666 g Kohlensäure und 0.1484 g Wasser

0.1396 g Alkohol 0.3138 g Kohlensäure und 0.1265 g Wasser

	Gefunden		Ber. für Allylkohol
C	61.56	61.30	62.07 pCt.
H	10.15	10.07	10.34 »

Es beziehen sich diese Zahlen auf eine kleine Menge nicht ganz acroleinfreien Alkohols, die mit Potasche getrocknet der fractionirten

¹⁾ Wiedemann's Ann. 14, 34. .

Destillation unterworfen wurde, und die Uebereinstimmung der gefundenen mit der berechneten Zusammensetzung ist auch nicht besonders gut. Es ist jedoch zur Genüge bewiesen, dass der so erhaltene Allylalkohol jedenfalls mit grosser Annäherung als wasserfrei zu betrachten ist. Dass die aus grösseren Mengen reinen Alkohols gewonnenen schwerflüchtigeren Fractionen, die ich unter Händen gehabt habe, in der That ganz wasserfrei waren, bezweifle ich nicht. Dies durch neue Analysen zu beweisen habe ich umsomehr für unnöthig gehalten, als ich das Verhalten der Gemische von Wasser und Allylalkohol, sowie anderer Alkohole bei der Destillation näher zu untersuchen beabsichtige.

Bei der Behandlung des entwässerten Allylalkohols mit trockenem Chlorgas hat sich gezeigt, dass selbst unter diesen Bedingungen grosse Mengen Acroleins und anderer fremden Producte entstehen. An reinem Dichlorhydrin gewann ich nur etwa 20 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute. Das Dichlorhydrin, welches unter gewöhnlichem Luftdruck nicht ganz unzersetzt zu destilliren scheint, ging zwischen 181° und 186° über.

0.1988 g Dichlorhydrin gaben bei der Verbrennung 0.2005 g Kohlen-säure und 0.0817 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	27.51	27.91 pCt.
H	4.57	4.65 »

Im Besitz genügender Mengen der beiden Dichlorhydrine, schritt ich zu den Reductionsversuchen. Es stellte sich dabei sofort heraus, dass alle beide gegenüber Reductionsmitteln in saurer Lösung sehr widerstandsfähig waren.

Versuche, dieselben mittelst nascirenden Wasserstoffs oder Zinnchlorürs zu reduciren, blieben ganz erfolglos. Gegen die Anwendung rauchender Jodwasserstoffsäure als Reductionsmittel lassen sich in diesem Falle schwerwiegende Einwände erheben, indem die Neigung derselben, secundäre Jodide zu bilden oder gar primäre in secundäre zu überführen, schwerlich erlauben würde, aus einem derartigen Reductionsversuche bindende Schlüsse zu ziehen. Weil andere Mittel den Dienst versagten, habe ich doch den Versuch gemacht, indem ich von dem Gesichtspunkte ausging, dass die gebildeten Reactionsproducte, falls sie für die zwei Dichlorhydrine verschieden gefunden werden, auch auf die Constitution derselben zu schliessen erlauben würden. Die letztgenannte Voraussetzung traf aber nicht zu, wie die folgenden Ergebnisse der Versuche zeigen.

Von dem gewöhnlichen Dichlorhydrin wurden 11 g im geschlossenen Rohr etwa 3 Stunden mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf etwa 180° erhitzt.

Das Reaktionsgemisch gab bei der Destillation 9.5 g einer Flüssigkeit, die neben einer kleineren Menge eines bei 34—36° siedenden Oeles 4.5 g Isopropyljodür (von 88—92° siedend) lieferte.

0.2151 g Isopropyljodür gaben 0.1642 g Kohlensäure und 0.0795 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	20.82	21.18 pCt.
H	4.11	4.12 »

In derselben Weise wurden 17 g des bei 183° siedenden Dichlorhydrins mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure während 3 Stunden auf etwa 160° erhitzt. Das Reaktionsproduct war 13 g eines schweren Oeles, welches ich mit grösster Sorgfalt fractionirt habe, um möglichst sicher festzustellen, ob darin vielleicht primäres Propyljodür enthalten sein könnte. Ich erhielt nur 6.5 g Isopropyljodür (bei 88—89° siedend) neben 1.5 g eines bei 35° siedenden Oeles. Von primärem Propyljodür oder von anderen, schwerer flüchtigeren Stoffen habe ich nichts entdecken können.

0.2216 g des zuletzt erhaltenen Isopropyljodürs gaben 0.1699 g Kohlensäure und 0.0827 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	20.91	21.18 pCt.
H	4.15	4.12 »

Alle beide Isopropyljodüre gaben, durch Silbernitrit in Nitroverbindungen übergeführt, die charakteristische Reaction der secundären Jodüre.

Das in beiden Fällen sich bildende flüchtigere Oel, welches einen ziemlich constanten Siedepunkt zeigte, habe ich wegen der zu kleinen Menge nicht ganz von einem jodhaltigen Körper (wahrscheinlich Isopropyljodür) befreien können.

Es gaben 0.1363 g des aus dem gewöhnlichen Dichlorhydrin erhaltenen Oeles 0.2190 g Kohlensäure und 0.1066 g Wasser. In derselben Weise lieferten 0.1425 g des aus dem andern Dichlorhydrin gewonnenen Oeles 0.2282 g Kohlensäure und 0.1086 g Wasser.

Es geben diese Zahlen folgende Resultate:

	Gefunden		Ber. für Isopropylchlorür
C	43.82	43.68	45.86 pCt.
H	8.69	8.47	8.92 «

Die gefundenen Zahlen stimmen somit mit den berechneten nicht überein. Unter der Voraussetzung aber, dass die jodhaltige Verunreinigung aus dem thatsächlich vorhanden gewesenen Isopropyljodür bestand, müssten die Zahlen zu niedrig ausfallen, während das richtige Verhältniss der Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen beibehalten wurde, und dies ist mit Berücksichtigung der gewöhnlichen Beobachtungs-

fehler wirklich auch der Fall. Wenn dazu noch kommt, dass der Siedepunkt des Oeles mit demjenigen des Isopropylchlorürs übereinstimmend gefunden wurde, muss es als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, dass der Körper Isopropylchlorür gewesen ist. Ueber die Deutung der Versuche ist Folgendes zu bemerken.

Das bei 183° siedende Dichlorhydrin entsteht aus Allylalkohol durch Addition von Chlor. Ferner haben bei Oxydation desselben mit Salpetersäure mehrere Forscher, wie Henry¹⁾ sowie Werigo und Melikow²⁾ Dichlorpropionsäure erhalten. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass das ebenerwähnte Dichlorhydrin als ein zweifach substituierter primärer Alkohol aufzufassen ist. Weil es nun feststeht, dass dieser primäre Alkohol durch Jodwasserstoff in secundäre Producte übergeführt wird, darf man daraus, dass das gewöhnliche (bei 174° siedende) Dichlorhydrin ebenfalls secundäre Producte liefert, offenbar nicht schliessen, dass dasselbe als ein zweifach substituierter secundärer Alkohol anzusehen sei.

Die von Hübner und Müller³⁾ unternommenen und von mir⁴⁾ wiederholten Untersuchungen haben unzweifelhaft festgestellt, dass das bei 144° siedende Dichlorhydrin in wasserfreiem Aether mit Natrium behandelt Allylalkohol liefert. Soll diese Reaction als maassgebend für die Bestimmung der Constitution des gewöhnlichen Dichlorhydrins gehalten werden, so kann man sie jedenfalls in ungezwungener Weise nicht anders deuten, als dass man auch das letztere als einen zweifach substituirten primären Alkohol ansieht, um so mehr, als bis jetzt kaum eine andere Reaction des gewöhnlichen Dichlorhydrins bekannt ist, welche, ohne Zweifel obwalten zu lassen, eine Deutung in anderem Sinne verlangte. Allerdings haben Markownikoff⁵⁾ und v. Hörmann⁶⁾ durch Oxydation des gewöhnlichen Dichlorhydrins mit Chromsäuregemisch einen krystallinischen Körper erhalten, den sie als symmetrisches Dichloraceton beschrieben haben. Eingehendere Untersuchungen über die Constitution dieses Körpers fehlen aber, so viel ich weiss, gänzlich.

Trotzdem wird wohl ganz allgemein das gewöhnliche Dichlorhydrin als Dichlorisopropylalkohol angesehen, indem man es vorzieht die eben besprochene Bildung des Allylalkohols unter die sogenannten Umlagerungen einzureihen. Eine Umlagerung ohne Erklärung durch Nachweis intermediärer Reactionen ist aber lediglich nichts weiter wie

¹⁾ Diese Berichte VII, 414.

²⁾ Diese Berichte X, 1500.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 168.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 1282.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 353.

⁶⁾ Diese Berichte XIII, 1707.

eine Redensart, die entweder aussagt, dass wir über den Vorgang nicht genügend unterrichtet sind, oder aber, dass derselbe nicht in Einklang steht mit den herrschenden theoretischen Vorstellungen von den Körpern, die an ihm theilnehmen. Für die Auffindung intermediärer Reactionen bieten frühere Untersuchungen nur wenige Anhaltspunkte. Ich habe nachgewiesen, dass gewöhnliches Dichlorhydrin mit Natrium in wasserfreiem Aether zusammengebracht ein Gas giebt, und dass der gebildete Allylkohol mit einem flüchtigen chlorhaltigen Körper verunreinigt ist, welcher sich nicht von demselben durch Destillation trennen lässt.

Schon lange hatte ich die Vermuthung, das Gas wäre Wasserstoff und die chlorhaltige Verunreinigung Epichlorhydrin. Dieser Gedanke ist auch von Aschan¹⁾ ausgesprochen worden. Das Gas von den so schwer condensirbaren Aetherdämpfen zu trennen und zu analysiren ist mit so grossen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft, dass ich darauf habe verzichten müssen. Es wurde aber in folgender Weise nachgewiesen, dass die chlorhaltige Verunreinigung aus Epichlorhydrin besteht. Gewöhnlicher Aethyläther wurde im Scheidetrichter etwa 20 mal mit Wasser geschüttelt, um den Aethylalkohol vollständig zu entfernen. Der wässrige Aether wurde zuerst mit Chlorcalcium und nachher mit Natrium so lange getrocknet, bis die Natriumscheiben, nachdem der sich anfangs bildende weisse Ueberzug abgestossen war, ihren vollen Metallglanz wochenlang beibehielten. Das aus reinem Dichlorhydrin und Salzsäure dargestellte Dichlorhydrin wurde ebenfalls möglichst wasserfrei gemacht, was am vollkommensten durch Destillation unter Beseitigung der ersten Fraction geschieht, indem das Trocknen schwer durch andere Mittel so gut durchgeführt werden kann, dass nicht die ersten Tropfen durch Wasser getrübt bei der Destillation übergehen. Von dem so bereiteten Dichlorhydrin wurden 44 g, in etwa 150 g Aether gelöst, mit 10.5 g Natrium zusammengebracht. Nach beendeter Reaction wurde die ätherische Lösung soweit wie möglich von dem gebildeten Chlornatrium abgossen und mittelst eines Linnemann'schen Apparates der fractionirten Destillation unterworfen. Nachdem der Aether übergegangen war, blieb ein weniger flüchtiges Gemisch zurück, wovon 8.3 g zwischen 93° und 103° übergingen und 3.8 g zwischen 103° und 118°. 8.4 g hochsiedender Körper blieben im Destillirkölbchen zurück. Aus der zwischen 103° und 118° siedenden Fraction das darin vermuthete Epichlorhydrin nun herauszufractioniren gelingt zufolge von Versuchen, die ich früher angestellt habe, nicht. Indirect durch Ueberführung des Epichlorhydrins in Dichlorhydrin gelang es dagegen, das Vorhandensein des ersteren zu beweisen. Es wurde die

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1831.

genannte Fraction, um dieselbe von möglicherweise unverändertem Dichlorhydrin völlig zu befreien, noch zweimal umdestillirt, indem nur das bis 116° Uebergehende mitgenommen wurde.

Das Destillat wurde mit rauchender, wässriger Salzsäure behandelt, womit es sich bis zum Sieden erwärmte. Das gebildete Dichlorhydrin wurde mit reinem Aether ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt. Die Ausbeute war 3.3 g einer bei 172° — 174° siedenden Flüssigkeit, welche die äusseren Eigenschaften des Dichlorhydrins besass.

0.1825 g gaben 0.1869 g Kohlensäure und 0.0755 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	27.93	27.91 pCt.
H	4.60	4.65 »

Es geht hieraus mit Sicherheit hervor, dass Epichlorhydrin im ursprünglichen Reaktionsgemisch enthalten war, und es fragt sich weiter, ob dasselbe als intermediäres Product bei dem Uebergange des Dichlorhydrins zu Allylalkohol aufgefasst werden kann. Um dies klarzulegen, habe ich wasserfreies Epichlorhydrin, in absolutem Aether gelöst, mit Natrium zusammengebracht, um zu untersuchen, ob dabei Allylalkohol entstehen kann. In diesem Falle wäre ja die Bildung desselben Allylalkohols aus den isomeren Dichlorhydrinen leicht zu erklären, indem sie alle beide unzweifelhaft dasselbe Epichlorhydrin liefern. Ob das durch die Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin entstandene Reaktionsgemisch thatsächlich Allylalkohol enthielt oder nicht, hat sich nicht mit voller Gewissheit feststellen lassen. Was aber aus den zwei diesbezüglichen Versuchen mit Sicherheit hervorgeht, ist, dass die Menge des sich möglicherweise bildenden Allylalkohols jedenfalls sehr gering ist. Aus 100 g Epichlorhydrin bekam ich nur gegen 1 g einer Flüssigkeit, deren Siedepunkt mit demjenigen des Allylalkohols annähernd zusammenfiel und die nach Allylalkohol roch. Dass dieselbe noch nicht reiner Alkohol war, geht daraus hervor, dass ein Tropfen mit wenig Wasser geschüttelt, theilweise darin als schweres Oel heruntersank. Beim Behandeln der unreinen Flüssigkeit mit Phosphorbromür bekam ich einige Tropfen, deren Siedepunkt ungefähr mit demjenigen des Allylbromürs übereinstimmte und dazu noch seinen äusserst charakteristischen Geruch besass. Bei der Analyse wurden aber in demselben 29.75 pCt. Kohlenstoff statt 31.22 und 4.13 pCt. Wasserstoff statt 4.63 gefunden, woraus hervorgeht, dass auch dieser Körper nicht rein war. Hübner und Müller haben die nämliche Reaction durchgeführt, erwähnen aber nicht, dass sie dabei Allylalkohol erhalten haben. Sie sagen vielmehr, dass Allylalkohol aus Epichlorhydrin und Natrium nicht zu entstehen scheint. Zu

einem etwas verschiedenen Resultat ist Claus¹⁾ gelangt, indem er aus Epichlorhydrin und Natrium erhebliche Mengen Acrolein und Allylalkohol bekommen hat. Wahrscheinlich werden die Versuchsbedingungen, unter welchen er gearbeitet hat, etwas abgeändert gewesen sein.

Ob nun geringe Mengen Allylalkohol aus Epichlorhydrin und Natrium unter den von mir innegehaltenen Versuchsbedingungen entstehen oder nicht, so sind dieselben jedenfalls so klein, dass man nicht berechtigt sein kann, die verhältnissmässig grossen Mengen Allylalkohols, die sich aus Dichlorhydrin und Natrium bilden, als aus einem intermediär auftretenden Epichlorhydrin entstanden anzusehen. Es ist aber nicht völlig ausgeschlossen, dass die Einwirkung des Natriums auf Epichlorhydrin, wenn gleichzeitig Natrium auf Dichlorhydrin reagirt, möglicherweise etwas anders verläuft. Ich habe es deswegen für wünschenswerth gehalten, einen ganz analogen Vorgang zu studiren, wobei die Bildung des Epichlorhydrins wahrscheinlich ausgeschlossen war. Um dies zu erreichen, habe ich die Dichlorhydrine mittelst Acetylchlorid in Essigester verwandelt. Es ging diese Umwandlung, wenn nicht allzu grosse Mengen auf einmal zusammengebracht wurden, ganz ruhig vor sich; gegen Ende musste dieselbe durch Erwärmen unterstützt werden. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Alle beiden Ester hatten einen ziemlich constanten Siedepunkt. Die Hauptmenge des Esters des gewöhnlichen Dichlorhydrins ging bei 196° über, die des andern zwischen 199° und 202°.

Die erhaltenen Verbindungen wurden in wasserfreiem Aether gelöst und mit der berechneten Menge Natrium zusammengebracht. Die Einwirkung des Natriums auf die Ester war weniger stürmisch, wie auf die Dichlorhydrine. Das erhaltene Reactionsgemisch enthielt in allen beiden Fällen bedeutende Mengen hochsiedender Condensationsprodukte, woraus Allylacetat durch fractionirte Destillation als ein bei 105—107° siedendes Oel abgeschieden wurde. Das nicht ganz reine Allylacetat wurde mehrmals mit Wasser kräftig geschüttelt und nachher mit Wasser und Bleioxyd im geschlossenen Rohr verseift, wodurch Allylalkohol entstand. Der durch beide Versuche erhaltene Allylalkohol wurde, ganz wie ich in einer früheren Abhandlung²⁾ beschrieben habe, successive in Allylbromür, Senföl und Thiosinamin übergeführt. Die aus dem Essigester des gewöhnlichen Dichlorhydrins dargestellten Producte siedeten: Das Allylbromür bei 70.7° (Barometer 768) und das Senföl bei 150—151° (Barometer 771). Für die aus dem isomeren Ester entstandenen entsprechenden Flüssigkeiten fand ich die Siedepunkte 70—73° und 151—152° (Barometer 757). In Anbetracht der kleinen Mengen, die zur Verfügung standen, muss

¹⁾ Diese Berichte X, 556.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1287.

die Uebereinstimmung als eine genügende angesehen werden. Ebenfalls stimmen die Zahlen mit den von mir¹⁾ früher gefundenen ganz gut überein.

Die Schmelzpunkte der aus den verschiedenen Senfölen dargestellten Thiosinamine wurden gleichzeitig bestimmt, indem das Pulver beider in demselben Exciccator getrocknet und die damit gefüllten Röhren, in dasselbe Bad getaucht, geschmolzen wurden. Es konnte kein Unterschied in dem Verhalten beider Körper entdeckt werden. Sie schmolzen genau gleichzeitig und zwar bei 77.2⁰. Von dem einen gaben 0.1009 g 0.2004 g schwefelsauren Baryt, und von dem anderen 0.1062 g 0.2121 g schwefelsauren Baryt. Es berechnet sich hieraus:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
S	27.28	27.43	27.59 pCt.

Es muss somit als nachgewiesen angesehen werden, dass die Essigester der beiden isomeren Dichlorhydrine bei Behandlung mit Natrium in ätherischer Lösung identisch dasselbe Allylacetat liefern. Dass bei dieser Reaction eine sogenannte Umlagerung durch die Bildung von Epichlorhydrin veranlasst werden sollte, ist ganz undenkbar, indem wohl kaum in irgend einer Weise das Epichlorhydrin bei Anwesenheit von Natrium in Allylacetat übergehen könnte.

Schliesslich möchte ich über die Versuche mit den Essigestern der Dichlorhydrine noch Folgendes bemerken: Wenn die Einwirkung des Acetylchlorids auf die Dichlorhydrine nicht vollständig beendet wird, was schwer zu beurtheilen ist, kann aus den den Estern beigemengten unveränderten Dichlorhydrinen mit Natrium in gewöhnlicher Weise Allylalkohol entstehen. Dieser lässt sich aus dem Allylalkohol durch fractionirte Destillation schwerlich entfernen, und die Sicherheit der Schlüsse, die man aus den Versuchen ziehen sollte, konnte dadurch vielleicht völlig eingebüsst werden. Es ist aber hier durch wiederholtes Waschen des Acetats mit Wasser dafür gesorgt, dass der Allylalkohol völlig entfernt wurde, und es ist somit sichergestellt, dass nur das im Allylacetat enthaltene Allylradical bei der Bildung des Thiosinamins theilnehmen konnte.

Die hier beschriebenen Untersuchungen sind im Laboratorium der Universität Christiania ausgeführt worden.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1287.