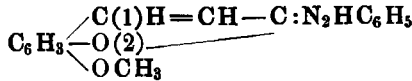


Umbelliferonmethylätherphenylhydrazon,



Bildet sich bei vierzehntägigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen von Thioumbelliferonmethyläther und Phenylhydrazin. Erst in der angegebenen Zeit kommt die Schwefelwasserstoffentwicklung vollständig zu Ende. Das gebildete Phenylhydrazon krystallisirt aus Alkohol in dicken, gelben, bei 115° schmelzenden Nadeln, löst sich in Alkohol, Aether und Benzol und giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine blaugrüne Farbenreaction.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₆	192	72.18	72.13	—
H ₁₄	14	5.26	5.63	—
N ₂	28	10.53	—	10.33
O ₂	32	12.03	—	—
	266	100.00		

557. E. Seelig: Ueber Glycerinderivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCCCLXI; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Kocht man 400 g Glycerin, wie es von Kahlbaum mit dem specifischen Gewicht 1.25, also 95 procentig bezogen werden kann, 8½ Stunden lang mit 1000 g Eisessig am Rückflusskühler, destillirt hierauf bis zu 116° (Temperatur des siedenden Eisessigs, welche übrigens bei gegebener Anregung zum Sieden in Form einer eingesenkten Kapillare bei 115° liegt) ab, ersetzt das erhaltene Destillat (ca. 270 g) durch ein gleiches Gewicht frischen Eisessig und kocht weitere 17 Stunden am Rückflusskühler, so erhält man nach dem Abdestilliren der Essigsäure durch Rectificiren im Vacuum ein unter 40 mm Druck in der Hauptsache zwischen 172—174° übergehendes Product von beistehender procentischer Zusammensetzung:

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Product	47.84	6.83 pCt.
Glycerindiacetat verlangt	47.73	6.82 »
Glycerintriacetat . . .	49.55	6.42 »

Wurde unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen das anfängliche Kochen auf 8 Stunden (statt $8\frac{1}{2}$), das nachherige auf 15 Stunden (statt 17) beschränkt, so ergab sich

ein Kohlenstoffgehalt von 47.66 pCt.

» Wasserstoffgehalt von 6.82 »

Für gewöhnlich wurde das Diacetat aber nicht rectificirt, sondern nur durch Erhitzen unter 40 mm Druck bis zu erreichtem Siedepunkt von der Essigsäure befreit und ohne Weiteres dann als reines Diacetat in Arbeit genommen. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

Die vollständige Ueberführung des Diacetats in Triacetat gelingt nicht durch einfaches Kochen mit Eisessig, gelingt auch nicht durch Kochen mit Acetanhydrid, wohl aber durch Kochen mit Acetanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat.

Dabei wurden 60 g grüßlich pulverisirtes Natriumacetat in 150 g Acetanhydrid eingetragen. Nachdem durch Umschütteln und Umrühren gleichförmige Durchfeuchtung und Beimischung des Natriumacetats (das sich gern zu Klumpen zusammenballt, welche die spätere Auflösung erschweren) erzielt war, wurde mit 200 g Glycerindiacetat versetzt und 16 Stunden mittelst Oelbad am Rückflusskühler gekocht. Unter Verwendung einer dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volum des Reaktionsgemisches entsprechenden Menge Aether und eines ebensolchen Volums an Wasser wurde nach dem Erkalten gleichzeitig mit Wasser und Aether behandelt, bis völlige Auflösung eingetreten war. Nach kräftigem Durchschütteln der beiden Lösungen miteinander und eingetretener Scheidung wurde die ätherische das Triacetat enthaltende Lösung durch ein Faltenfilter filtrirt und ohne Weiteres rectificirt.

Unter einem Druck von 40 mm geht das Triacetat fast einheitlich bei 171° über.

Dasselbe besass

einen Kohlenstoffgehalt von 49.31 pCt. (statt 49.55),

» Wasserstoffgehalt » 6.46 » (statt 6.42).

Der etwas zu geringe Kohlenstoffgehalt dürfte andeuten, dass noch etwas Diacetat vorhanden, also die geringst mögliche Menge an Acetanhydrid und Natriumacetat in Anwendung gebracht war. Es dürfte sich also empfehlen, in Betreff der erwähnten Zeit und Mischungsverhältnisse (Natriumacetat und Acetanhydrid) eher zuzulegen, als abzubrechen.

Die Ausbeute entsprach reichlich der Menge des angewandten Diacetats.

Es ist dieses Glycerintriacetat das einfachste der bisher bekannten Fette, wenigstens ist Glycerintriformiat meines Wissens noch nicht dargestellt.

Es siedet

unter einem Druck von 40 mm bei 171^o,
 » » » » 760 mm » 258—259^o.

Sein spec. Gew. ist 1.155. In Wasser ist es schwerlöslich, und ertheilt demselben beim Aufkochen keine saure Reaction, ist also im Gegensatz zu Glycoldiacetat sehr beständig. Mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol ist es mischbar, fast unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Das etwas dickflüssigere Glycerindiacetat dagegen siedet unter einem Druck

von 40 mm bei 172—174^o,
 » 760 mm » 259—261^o.

Sein spec. Gew. ist 1.178. Mit Wasser, Aether, Chloroform, Benzol ist es mischbar, fast unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Eigenthümlicher Weise trat bei starker Verdünnung der Benzollösung eine Trübung auf. Auch war ein aus gewöhnlichem (nicht von Kahlbaum bezogenem) Glycerin durch etwas längeres Kochen dargestelltes Diacetat mit 48.09 pCt. Kohlenstoff und 6.82 pCt. Wasserstoff nur mit beschränkten Mengen Wasser mischbar. Durch mehr Wasser wurde die Mischung getrübt und erst bei Zusatz noch weiterer Mengen Wasser wieder klar. Aufkochen der wässrigen Lösung hatte keine saure Reaction zur Folge.

Zusatz von Sodalösung zu concentrirter wässriger Diacetatlösung veranlasste Trübung. Kohlensäureentwicklung war beim Aufkochen mit Sodalösung nicht bemerkbar.

Mit den Resultaten früherer Forscher stehen diese Angaben über Glycerindiacetat und Triacetat nicht in Einklang. Das im Handbuch von Beilstein angeführte, von Schmidt¹⁾ dargestellte Triacetat vom Siedepunkt 268^o kann seiner Darstellungsweise wie seinem specifischen Gewicht (1.174) nach nichts Anderes gewesen sein als Diacetat (spec. Gew. 1.178).

Aus einem Gemisch von Diacetat und Triacetat, wie es Schmidt in Händen zu haben glaubte, das eine oder andere zu isoliren, ist überhaupt nicht möglich und auch die Angaben von Böttinger hierüber²⁾ werden damit haltlos.

Chlorproducte.

Um über die Einheitlichkeit oder Nichteinheitlichkeit des Glycerindiacetats Aufschluss zu erhalten, wurde die Eisessiglösung desselben reichlich mit der theoretisch erforderlichen Menge Chlorwasserstoff gesättigt und 2 Stunden auf 100^o erhitzt. Dabei konnte ein

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 100.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 263, 359.

unter 40 mm Druck bei 137—144° einheitlich (Vor- und Nachlauf gleich) übergehendes Monochlorproduct und ein offenbar aus zwei verschiedenen Isomeren bestehendes und unter 40 mm Druck sich auf die Fractionen 101—107°, 107—113° ziemlich gleich vertheilendes Dichlorproduct isolirt werden. Nebenbei war auch noch ziemlich viel unverändertes Diacetat vorhanden und waren merkliche Mengen niedriger siedende Producte (Dichlorhydrin, Trichlorpropan!?) gebildet.

	Das Monochlorproduct enthält	Monochlordiacetat	Monochlormonacetat verlangt
Cl	20.80	18.25	23.21 pCt.
C	41.10	43.19	39.34 »
H	5.88	5.66	5.90 »

Es lag also voraussichtlich ein durch Monochlormonacetat verunreinigtes Monochlordiacetat vor und auch bei überschüssigem Vorhandensein von Glycerindiacetat ist es unvermeidlich, dass einestheils Acetyl abgespalten, andernteils Dichlorproduct gebildet wird. Letzteres hatte für die niedriger siedende Fraction (101—107°) einen höheren Chlorgehalt (45.45 pCt.) ergeben, als für die höher siedende Fraction (107—113°) und selbst der Chlorgehalt der letzteren (42.42 pCt.) war noch merklich höher, als Dichloracetat verlangt (41.52), was auf schwer entfernbare Verunreinigungen durch Dichlorhydrin zurückgeführt wurde.

Ganz dasselbe Resultat ergab sich, als durch siedendes Diacetat am Rückflussrohr längere Zeit ein starker Chlorwasserstoffstrom geleitet wurde. In beiden Fällen war Dichlorproduct annähernd so reichlich gebildet, wie Monochlorproduct. Es wurden aber aus 200 g Diacetat nur ca. 30 g Monochlorproduct erhalten. Da siedendes Glycerintriacetat sich gegen trocknen Chlorwasserstoff verhältnissmässig sehr widerstandsfähig erwiesen hatte (siehe Unten) so wurden diese Misserfolge zunächst mit der in obigen Fällen immer in Betracht kommenden Anwesenheit von Feuchtigkeit in Verbindung gebracht.

130 g Acetanhydrid (statt 108 g) unter Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, sodann mit 190° g Diacetat vermischt und wieder mit Chlorwasserstoff gesättigt [wobei im Ganzen 70 g Chlorwasserstoff (statt 40) aufgenommen wurden] und nunmehr 30—40 Stunden auf 110° erhitzt, lieferten aber ebenfalls nur 45—50 g eines nach 8 maligem Rectificiren unter 40 mm Druck zwischen 142—149° übergehenden Monochlordiacetats. Chlorgehalt 17.94 pCt. statt 18.25 pCt. Siedepunkt unter 760 mm Druck 230—240°.

Nebenbei waren ziemlich viel Glycerintriacetat, auch ein unter 40 mm Druck einheitlich bei 108—112° unter 760 mm Druck bei 189—199° übergehendes Dichloracetat und ferner niedriger siedende Producte gebildet.

Es scheint dieses Monochlordiacetat also ausschliesslich aus zunächst entstehendem Glycerintriacetat hervorgegangen zu sein. Directe vergleichende Versuche mit Glycerindiacetat und Glycerintriacetat unter Anwendung von Acetanhydrid-Chlorwasserstofflösung ergaben zwar etwas zweifelhafte Resultate. Doch wurde durch 70stündiges Einleiten von Chlorwasserstoff in siedendes Glycerintriacetat ein Monochlordiacetat mit ganz demselben Siedepunkt (142—149°) und ganz demselben specifischen Gewicht (1.204) erhalten. Selbst hierbei war aber die überwiegende Menge Triacetat unverändert geblieben.

15 stündiges Erhitzen des aus Glycerindiacetat mit essigsaurer Chlorwasserstofflösung erhaltenen Monochlorproductes vom Siedepunkt 137—144° mit überschüssigem Acetanhydrid auf 180—190° (geeigneter wäre wahrscheinlich eine Temperatur von 170°), wobei geringe Chlorwasserstoffabspaltung bemerkbar war, hatte ein nach 3maligem Rectificiren unter 40 mm Druck bei 141—148° (143°) übergehendes Monochlordiacetat mit 18.12 pCt. Chlor (statt 18.25 pCt.), Erhitzen eines direct aus wasserfreiem Glycerin mit Chlorwasserstoff bei 125° dargestellten durch 3maliges Retificiren im Vacuum gereinigten α -Chlorhydrins mit überschüssigem Acetanhydrid hatte ein nach 3maligem Fractioniren bei 142—149° (144°) übergehendes Monochlordiacetat mit 17.72 pCt. Chlor ergeben. Aus einem gleichzeitig mit dem α -Chlorhydrin erhaltenen ebenfalls durch 3maliges Rectificiren im Vacuum gereinigten Dichlorhydrin dagegen konnten nach gleicher Behandlung mit Acetanhydrid (Chlorwasserstoffabspaltung war nicht zu constatiren) zwei nach 3maligen Fractioniren unter 40 mm Druck bei 108—112°, 112—116° (letztere Fraction — etwas beträchtlicher als erstere — enthielt 40.40 pCt. Chlor statt 41.52 pCt.) übergehende Dichloracetate abgeleitet werden. Die niederen Chlorgehalte der aus α -Chlorhydrin und Dichlorhydrin erhaltenen Acetate wurden damit in Verbindung gebracht, dass 3maliges Fractioniren zur Reinigung von α -Chlorhydrin und Dichlorhydrin trotz des äusserst einheitlichen Eindrucks, den namentlich der Siedepunkt des ersteren (unter 40mm Druck 144°) machte, wahrscheinlich nicht ausreicht, dass ferner für die Reinigung durch Rectificirung kleinere Substanzmengen an sich unvortheilhaft sind.

Das aus Glycerintriacetat sich ableitende Dichloracetat vom Siedepunkt 108—112° (40 mm Druck) dürfte, da es bei seiner Ableitung aus Dichlorhydrin noch von einem höher siedenden Isomeren begleitet ist und die symmetrische Stellung der beiden Chloratome den niedrigeren Siedepunkt bedingt¹⁾ als symmetrisches Dichloracetat zu bezeichnen sein.

¹⁾ Pornóé, diese Berichte XXIV, 2677.

Da ferner mittelst essigsaurer Chlorwasserstofflösung aus Glycerindiacetat ein einheitliches (offenbar mit dem unter völligem Ausschluss von Wasser aus Glycerindiacetat bez. Triacetat erhältlichen identisches) Monochlorproduct und zwei verschiedene Dichlorproducte (deren zu niedrige Siedepunkte mit schwer entfernbaren Verunreinigungen zu erklären sind) abgeleitet werden konnten, da ausserdem nur bei endständiger Stellung der Hydroxylgruppe gleichzeitige Bildung zweier Dichloracetate aus Glycerindiacetat möglich ist, so ist einestheils die Einheitlichkeit des Glycerindiacetats, andertheils die Constitution desselben als eines α -Hydrins mit endständiger Hydroxylgruppe sehr wahrscheinlich gemacht.

Oxydationsproducte.

Die Wahrscheinlichkeit, dass das Glycerindiacetat ein einheitliches α -Hydrin ist, regte auch zu Versuchen an, dasselbe zu Aldehyd zu oxydiren. Doch ist es bisher noch nicht gelungen, ein ganz reines Product zu erhalten. Der Aldehyd geht offenbar sehr leicht in Säure über, erfährt auch leicht Abspaltung von Acetyl.

Dagegen konnte als weitergehendes Oxydationsproduct Mesoxalsäure constatirt werden.

25 g Glycerindiacetat gelöst in 300 g roher concentrirter Salpetersäure längere Zeit (im Sommer nicht mehr als 60 Stunden im Winter bis zu 90 Stunden und darüber) bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen (wobei zu starker Erwärmung während der ersten 24 Stunden durch Einsetzen in ein Wasserbad vorgebeugt wurde) sodann mit gleichem Volum Wasser verdünnt, hierauf in 300 g 33 proc. Natronlauge nachdem dieselbe zuvor Verdünnung mit ihrem doppelten Volum Wasser erfahren hatte, allmählich unter Umschwenken eingetragen und nunmehr (die Flüssigkeit reagirte noch stark sauer) mit 300 g einer in 1000 g 260 g Bleizucker enthaltenden Bleizuckerlösung versetzt, gaben 28 g Niederschlag, aus welchem bis zu 27 pCt. der Theorie an Mesoxalsäurehydrazon (bezogen auf die aus 25 g Glycerinacetat theoretisch zu erwartende Menge) isolirt werden konnten. Der Schmelzpunkt des Hydrazons lag bei 161°. Der Stickstoffgehalt entsprach 13.53 pCt. (statt 13.46 pCt.).

Die Ausbeute an Bleiniederschlag liess sich durch Steigerung der Salpetersäuremenge noch etwas verbessern, aber nicht sehr bedeutend.

Ganz analog dem Glycerindiacetat verhielt sich auch das Triacetat gegen Salpetersäure, nur dass die Einwirkung der letzteren zu Anfang eine gemässigte war.