

Über die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Mononatriumglycerat.

Von **W. F. Loebisch** und **A. Looss**.

(Aus dem Laboratorium für ang. medizinische Chemie der k. k. Universität in Innsbruck.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. December 1881.)

Angeregt durch die Berthelot'sche Synthese der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Kalilauge versuchte Geuther¹ die Bildung der Propionsäure aus Kohlenoxyd und Natriumalkoholat bei der Einwirkung beider Substanzen auf dem Wasserbade auf einander, ohne jedoch das erhoffte Resultat zu erreichen. Nachdem jedoch Berthelot² unter analogen und Hagemann³ unter gleichen Bedingungen, die Bildung sehr geringer Mengen von Propionsäure neben viel Ameisensäure beobachteten, unternahm es Geuther,⁴ in Rücksicht darauf, dass die bezüglichen Versuche bisher nur bei einer Temperatur bis 100° C. ausgeführt wurden, dass andererseits die alkoholfreien Metallalkoholate eine beträchtlich höhere Temperatur bis über 200° ertragen können und dass bei höherer Temperatur die Absorption des Kohlenoxyds durch dieselben rascher vor sich gehen dürfte, die Bildung der Propionsäure aus den obgenannten Verbindungen unter diesen Verhältnissen zu prüfen.

Von den Resultaten, welche Geuther bei der unter diesen Gesichtspunkten durchgeführten Versuchsreihe erhielt, führen wir an dieser Stelle nur diejenigen an, welche zum Ausgangspunkte der von uns studirten Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Mono-

¹ Annal. d. Chemie und Pharm. CIX. 73.

² Annal. de Chimie et de Phys. (3) LXI. 463.

³ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. IV. 877.

⁴ Annal. d. Chemie und Pharm. CCII. 288.

natriumglycerat wurden. Wie die Versuche von Geuther und Fröhlich zeigen, bildet sich durch einfache Addition von Kohlenoxyd zu den kohlenstoffärmeren Alkoholaten, thatsächlich die dem Alkohol zunächstliegende kohlenstoffreichere Säure und zwar in grösserer Menge als dies früher beobachtet wurde. So wurde durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriummethylat und Natriumäthylat, Essigsäure bezüglich Propionsäure erhalten, hingegen verlief die Reaction bei Anwendung kohlenstoffreicherer Alkoholate, z. B. von Amylat in der Weise, dass sich andere Säuren und zwar substituirte Valeriansäuren bildeten.

Demnach hielten wir es wünschenswerth, die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Mononatriumglycerat zu studiren, umsomehr als die Einwirkung von Kohlenoxyd auf das Metallalkoholat eines mehratomigen Alkohols bisher noch nicht untersucht wurde, ferner der geringe Kohlenstoffgehalt des Glycerins und die Haltbarkeit des Mononatriumglycerates bei 180° C. uns Producte hoffen liessen, welche für alle Fälle einen lehrreichen Beitrag zur Kenntniss des Verlaufes der fraglichen Reaction liefern dürften.

Das zu den nachfolgenden Versuchen benützte Mononatriumglycerat haben wir nach den Angaben von E. A. Letts¹ in einer circa 100 Grm. Natrium entsprechenden Menge dargestellt. Über dasselbe sind bisher nur noch von J. Puls² einige Angaben veröffentlicht. Da unsere Erfahrungen in Bezug auf die Darstellung und das Verhalten des Mononatriumglycerates manches Neue bieten, so wollen wir hier die betreffenden Beobachtungen in Kürze anführen.

Auch wir stellten das Natriumglycerat durch Umsetzen von Natriumäthylat mit Glycerin dar. Um Letzteres wasserfrei zu erhalten, haben wir es in einer Porcellanschale bis 175° erhitzt und eine Zeit lang auf dieser Temperatur erhalten, wobei allerdings theilweise Zersetzung eintritt. Nachdem man etwas erkalten liess, wurde das so behandelte Glycerin über Schwefelsäure in den Exsiccator gebracht. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich ein schwarzbraun gefärbter Niederschlag aus, von welchem das wasserfreie Glycerin als lichtgelber dickflüssiger Syrup abgegossen

¹ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1872. 259.

² Journal f. prakt. Chemie N. F. XV. 101.

werden kann. Von diesem wurde die berechnete Menge, der auf ungefähr 60° C. im Wasserstoffstrom abgekühlten Lösung des Natriumäthylats, in 2—3 Portionen unter gleichzeitigem Umschütteln des Kolbens zugesetzt.¹ Unter bedeutender Wärmeentwicklung geht hierbei die Umsetzung um so energischer vor sich, bei je höherer Temperatur sie eingeleitet wurde, andererseits kann diese bei Zimmertemperatur und bei bedeutendem Überschuss des Natriumäthylats auch ganz ausbleiben. Das durch Waschen mit absolutem Alkohol und durch rasches Abpressen gereinigte Mononatriumglycerat stellt ein blendend weisses Pulver dar, welches begierig Wasser anzieht und unter dem Mikroskop eine krystallinische Structur zeigt.

Bei der Natriumbestimmung des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Pulvers ergaben: 0·5318 Grm. Substanz 0·2345 Grm. Natriumsulfat.

In 100 Theilen :

	Berechnet für
	$C_3H_7NaO_3 + C_2H_6O$
Na 14·27	<u>14·39</u>

Nach E. A. Letts genügt es, das Natriumglycerinat bei der Temperatur des siedenden Wassers im Wasserstoffstrom zu erwärmen, damit dasselbe den Krystallisationsalkohol vollständig abgibt. Nach unseren Erfahrungen gelingt es erst durch längeres Erhitzen bei 175—180° im Wasserstoffstrom das Product vollkommen frei von Krystallisationsalkohol zu erhalten, und es verhält sich in dieser Beziehung das Natriumglycerat ähnlich den übrigen Natriumalkoholaten, von denen das Methylat auf 170°, das Amylat sogar bis auf 250° erhitzt werden muss, um es vollkommen vom Krystallisationsalkohol zu befreien. Das alkoholfreie Natriumglycerat erscheint unter dem Mikroskop als feines, amorphes Pulver, welches mit absolutem Alkohol benetzt, diesen begierig aufnimmt, wobei es zugleich krystallinische Formen annimmt.

¹ Die einzelnen Partien wurden im Kolben zu 0·5 Liter dargestellt. Aus 20 Grm. Natrium und der 12fachen Menge Äthylalkohol wurde zuuächst das Natriumäthylat bereitet und in dasselbe 80 Grm. wasserfreies Glycerin eingetragen.

J. Puls l. c. gelang es, das Natriumglycerinat nur in heissem Methylalkohol zu lösen, aus welchem es beim Erkalten in Form von Schuppen und Warzen auskrystallisirte. Analytische Daten über die Zusammensetzung dieser Verbindung wurden nicht mitgetheilt.

Digerirt man alkoholhaltiges Natriumglycerat mit der circa 100fachen Gewichtsmenge wasserfreien Äthylalkohols auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrom, so löst sich jenes vollkommen; lässt man im Wasserstoffstrom erkalten und stellt dann den Kolben bei Seite, so scheiden sich nach mehrtägigem Stehen deutliche Krystalle aus, welche, wie die Natriumbestimmung zeigte, ebenfalls aus, ein Molekül Krystallisationsalkohol enthaltendem, Natriumglycerat bestehen.

Es ergaben 0.5173 Grm. Substanz 0.2320 Grm. Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Berechnet für
	$C_3H_7NaO_3 + C_2H_6O$
Na 14.51	14.39

Über die Eigenschaften dieser Krystalle theilt uns Dr. Blas aus dem mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Innsbruck Folgendes mit:

Die Mehrzahl der vorliegenden Krystalle zeigt rechteckige Blättchen, welche zu dünnen Krusten aggregirt die Wände des Gefässes überziehen. Ihre Länge erreicht selten 0.5 Mm., ihre Breite ist ungefähr halb so gross, ihre Dicke mag den zehnten Theil der Breite betragen. Sie sind farblos, schwach ins Gelbliche spielend und vollkommen durchsichtig. Als Krystallflächen treten bei den meisten Individuen nur die drei Pinakoide auf, von denen übrigens nur ein Paar deutlich entwickelt ist, die beiden anderen dagegen in Folge der häufigen Abrundung der Kanten und Ecken selten deutlich zur Ansicht kommen. Auch erscheinen die Individuen durch gegenseitige Hemmung nur theilweise entwickelt. Nur an wenigen Exemplaren sind an Stelle eines Pinakoids prismatische Flächen, welche sich unter einem Winkel von circa 120° schneiden.

Im polarisirten Licht erscheinen sehr lebhaft Interferenzfarben. Dichroismus ist nicht zu beobachten. Zwischen rechtwinklig gekreuztem Nichol werden die Blättchen durch alle drei Pinakoidflächenpaare gesehen, zweimal dunkel, und zwar immer, wenn eine Lang- oder Schmalseite des Rechteckes einem Nicholhauptschnitt parallel ist. Die Krystalle sind also rhombische.

Wie wir bei einem Versuche in den letzten Tagen erfuhren, erhält man das alkoholhaltige Natriumglycerinat direct in Krystallen, wenn man das wasserfreie Glycerin in eine heisse Lösung von Natriumäthylat in überschüssigem Alkohol einträgt, beim Erkalten der Mischung. Der Überschuss an Alkohol betrug die gleiche Menge, welche zur Lösung des etwa gebildeten Natriumglycerinates (S. p. 4.) nöthig gewesen wäre.

Die Versuchsanordnung für die Einwirkung von trockenem Kohlenoxydgas¹ auf entalkoholtes Natriumglycerat entsprach der von Geuther (l. c. p. 1.) für analoge Fälle angegebenen. Es wurden für je einen Versuch circa 40 Grm. von im Ölbad bei 180° entalkoholtem Natriumglycerat in eine sorgfältig getrocknete weite Verbrennungsröhre eingefüllt und in einem Luftbad, welches drei Thermometer enthielt und mit drei Bunsen'schen Brennern auf 185–190° erhitzt war, der Einwirkung von durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetem Kohlenoxydgas ausgesetzt. Am Ende der Röhre war ein rechtwinklig gebogenes, in eine feine Spitze ausgezogenes Ableitungsrohr mittelst eines Korkes angefügt.

Erst zwischen 150–160° C. trat bei einem Gasstrom von mässiger Geschwindigkeit volle Absorption des Kohlenoxydgases ein, bei 180° C. ging ein sehr angenehm harzartig riechendes farbloses Destillat von der Consistenz eines dünnflüssigen Syrups über, welches sich am Ende der Röhre ansammelte, und dem sich nach längerer Dauer der Einwirkung auch braun gefärbte Producte beimengten. Nachdem das Kohlenoxydgas 16–24 Stunden lang hindüber geleitet war, traten keine trockenen Destillationsproducte mehr am Ende der Röhre auf, es war mehr keine Absorption des Gases bemerkbar und somit die Einwirkung abgeschlossen. In dieser Weise wurden ungefähr 300 Grm. Natriumglycerat behandelt. Die am Ende der Röhre angesammelten Producte der trockenen Destillation wurden für sich aufgesammelt und untersucht (*a*).

Der Röhreninhalt zeigte sich nach beendeter Operation stellenweise stark gebräunt, im Übrigen aus einer krümeligen,

¹ Dasselbe wurde aus gelbem Blutlaugensalz und concentrirter Schwefelsäure dargestellt.

weisslichen Masse bestehend. Derselbe wurde in Wasser gelöst die entstandene stark alkalische Lösung so lange der Destillation unterworfen, als an den hinübergehenden Tropfen der eigenthümliche brenzliche Geruch des Destillates wahrnehmbar war. Das Destillat wurde hierauf mit Äther geschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben und mit frisch geschmolzenem Kaliumcarbonat entwässert. (*b*).

Der Rückstand von der Destillation der alkalischen Flüssigkeit wurde nach dem Abkühlen allmähig mit soviel Schwefelsäure versetzt, um sämmtliches Natrium in saures Sulfat zu verwandeln, wobei starkes Aufbrausen von entwickelter Kohlensäure stattfand und hierauf bis zur möglichsten Concentration der Destillation unterworfen. Das stark saure Destillat, welches eine schwache emulsionähnliche Trübung zeigte und nach längerem Stehen eine geringe Menge einer hellgelben öligen Schicht abschied, wurde mit vorher entalkoholtem Äther ausgezogen. (*c*).

Der nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säuren vorhandene Rückstand wurde zunächst mit Äther so lange geschüttelt, als sich dieser braun färbte. (*d*).

Die nach dieser Extraction zurückgebliebene Flüssigkeit wurde nach dem Verjagen des Äthers schliesslich zur Wiedergewinnung von etwaigem bei der Reaction unzerlegt gebliebenem Glycerin benützt. (*e*).

a) Die gesammelten Producte der trockenen Destillation — 70 C. C. einer bräunlich gelben angenehm harzartig riechenden Flüssigkeit — haben wir zunächst über freiem Feuer zu destilliren versucht; doch bewog uns das bald eintretende heftige Stossen, den Versuch am Ölbad fortzusetzen. Hierbei wurden zwei Hauptproducte erhalten, deren Eines zwischen 80—95° C. hinüberging, während der bei weitem grössere Theil zwischen 170—190° destillirte. Auch bei 100° blieb der Quecksilberfaden längere Zeit stehen; es enthielten die Destillate somit auch Wasser. Es wurden diese daher vor dem Fractioniren hehufs Entwässerung, zugleich in Rücksicht auf etwa vorhandene ketonartige Körper mit frisch geschmolzenem kohlen-saurem Kali versetzt, und zwar so lange, bis nach dem mehrmaligen Abheben des gelösten kohlen-sauren Kalis, das neu hinzugefügte wasserfreie Salz nicht mehr in Lösung ging.

Der Rückstand des eben geschilderten Destillationsversuches enthielt ausser einer schwarzbraunen Masse, die sich leicht in Alkohol löste, einen weisslichen darin unlöslichen Theil, welcher bei der Untersuchung als kohlen-saures Natron erkannt wurde.

Nachdem vollkommen entwässert war, wurde von Neuem destillirt, und wir erhielten schliesslich nach längerem Fractioniren:

1. der Hauptmenge nach circa 50 C. C. zwischen 188—191° C. corr. übergehendes Destillat;
2. eine geringe Menge, kaum über 1 C. C., zwischen 196—206° C. corr.;
3. eine sehr geringe Menge zwischen 205—212° C. corr. übergehend, welche bei der weiteren Fractionirung des ursprünglich zwischen 182—190° C. übergegangenen Theiles erhalten wurde,
4. und eine sehr geringe Menge, welche schon unter 100° C. zwischen 67—72·5° C. überdestillirte.

Es wurde alles bei 189° C. corr. Übergewende gesammelt und zur weiteren Analyse verwendet. Das Destillat war eine farblose, klare, ölige Flüssigkeit von angenehmen Geruch.

- I. 0·1865 Grm. Substanz gaben, im Bayonetrohr mit Kupferoxyd verbrannt, 0·3255 Grm. Kohlensäure und 0·1791 Grm. Wasser;
- II. 0·2893 Grm. Substanz 0,5011 Grm. Kohlensäure und 0,2763 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_3H_8O_2$
C . . .	47·59	47·18	47·36
H . . .	10·67	10·61	10·52

Die Bestimmung der Dampfdichte der Flüssigkeit wurde nach dem Verfahren von V. Meyer¹ mit Benützung der sehr zweckmässigen Modification von J. Piccard² ausgeführt.

¹ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XI, 1867 und 2253.

² Ibidem, XIII, 991.

- I. 0·0195 Grm. Substanz verdrängten bei der Temperatur des siedenden Äthylbenzoats 7·0 C. C. Luft, gemessen bei einer Temperatur von 20° C. und bei einem Barometerstande von 712·75 Mm. (umgerechnet von Wiener Zoll.)
- II. 0·0484 verdrängten 16,1 C. C. Luft, gemessen bei einer Temperatur von 20·5° C. und bei einem Barometerstande von 713 Mm.

Dampfdichte:

Gefunden		Berechnet
I	II	
2·52	2·73	2·62

Das spec. Gewicht der Flüssigkeit fanden wir bei 19° C. 1·047. Wurtz¹ findet für das zwischen 188—189° C. siedende Propylenglycol bei 0° C. ein spec. Gewicht von 1·051, bei 23° C. 1·038, Bêlohoubek² für das bei 187° C. siedende Product ein spec. Gewicht von 1·054 bei 0° C. Es ist somit das Hauptproduct der trockenen Destillation als Propylenglycol genügend charakterisirt.

Wie schon oben erwähnt, wurden von den übrigen Fractionen, welche oberhalb und unterhalb des analysirten Productes lagen, nur sehr geringe Mengen erhalten. In Bezug auf das bei 212° C. siedende Product war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass neben Isopropylenglycol auch das Trimethylenglycol entstanden sei; in Beziehung auf das Verhalten der Siedepunkte bei mehratomigen Alkoholen, wäre es auch möglich gewesen, dass eines der niedriger siedenden Producte sich als eines der Butenglycole erweist. Doch ergab sich aus den Verbrennungsanalysen, dass sowohl die nieder siedenden als die höher siedenden Fractionen auf das Hauptproduct hinweisen, zugleich zeigte das bei 212° C. siedende Product einen zu hohen Kohlenstoffgehalt um als isomeres des Propylenglycol aufgefasst werden zu können. Es ergab die Fraction von 180—183° C. an C 47 Procent und H 10·5 Procent die Fraction von 207—212 an C 49·05 Procent und an H 10·0 Procent.

¹ Annal. d. Chimie III S. LV. p. 439.

² Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XII, 1872.

Auch bei den geringen Mengen, welche unter 100°C . gewonnen wurden, konnte der Siedepunkt mit den Ergebnissen der Verbrennungsanalyse nicht in Einklang gebracht werden, um so weniger als der weiteren Fraction des Productes durch die geringe Menge, die wir zur Verfügung hatten, eine Schranke gesetzt war. Doch weisen die Resultate der Verbrennungsanalyse des zwischen 67 und 72°C . erhaltenen Productes ziemlich deutlich auf Methylalkohol hin.

Es ergaben $0\cdot1651$ Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt $0\cdot2205$ Grm. Kohlensäure und $0\cdot1975$ Grm. Wasser

In 100 Theilen:

	Berechnet für CH_4O
C	<u>36·4</u> 37·5
H	13·3 12·5

b) Die Producte der alkoholischen Destillation ergaben nach dem Verjagen des Äthers, eine geringe Menge eines braunen Syrups, welcher nach mehrwöchentlichem Stehen eine spärliche krystallinische Ausscheidung zeigte. Die Krystalle wurden durch Abpressen so weit als möglich gereinigt; sie waren in Wasser, Alkohol und Äther, sammt den daran hängenden schmierigen Producten löslich. Für eine Elementaranalyse war die vorhandene Menge nicht ausreichend. Der Schmelzpunkt der Kryställchen schwankte bei mehreren Bestimmungen zwischen 131 — 137°C .

c) Der ätherische und mit Wasser gewaschene Auszug des sauren Destillates liess nach dem Verjagen des Äthers einen so geringen Rückstand, dass auf eine Trennung der Säuren durch fractionirte Destillation nicht gedacht werden konnte. Der schwach braun gefärbte Rückstand hatte einen stechenden Geruch und war zum grössten Theile im Wasser leicht löslich, nur eine geringe Quote der Säuren schwamm in Form eines Fettauges auf dem Wasser.

Nachdem eine Probe der wässerigen Lösung der flüchtigen Säuren mit Quecksilberoxyd erwärmt, dieses unter gleichzeitiger Gasentwicklung reducirte, so wurde die Gesamtmenge der Lösung am Rückflusskühler zur Entfernung der Ameisensäure

so lange bei allmählichem Zusatz von Quecksilberoxyd gekocht, bis nach weiterem Zusatz dieses keine Entwicklung von Kohlen säuregas mehr bemerkbar war, was nach Verbrauch von ungefähr 5 Grm. Quecksilberoxyd eintrat. Hierauf wurde von abgetrenntem metallischem Quecksilber abfiltrirt, das Filtrat zur Abscheidung von gelöstem Quecksilber mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom entstandenen Niederschlag wieder getrennt und die mit kohlen saurem Natron gesättigte Flüssigkeit aus dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der alkoholische Auszug des Rückstandes lieferte mit Schwefelsäure angesäuert und erhitzt keinen Geruch nach Essigäther.

Ein anderer kleiner Theil der sauren Flüssigkeit wurde, nachdem der Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade verjagt war, zur Vorprobe mit kohlen saurem Baryt neutralisirt, zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol extrahirt und das alkoholische Extract der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der krystallinische Rückstand roch deutlich nach Buttersäure, und deutete durch seine Krystallform — rhombische Blättchen — und durch die Löslichkeitsverhältnisse in absolutem Alkohol auf buttersauren Baryt.

Wir haben daher den ganzen disponiblen Rückstand der in Wasser gelösten flüchtigen Säuren nach der Oxydation der Ameisensäure mittelst Quecksilberoxyd und nachdem das überschüssige Quecksilber entfernt war, mit Soda neutralisirt und zur Trockne eingedampft, die trockene Masse am Rückflusskühler wiederholt mit heissem absolutem Alkohol extrahirt und nach dem jeweiligen Erkalten filtrirt; auf diese Weise erhielten wir ein in kaltem Alkohol leicht lösliches Natronsalz in der ungefähren Menge von etwas über 1·5 Grm.

Der Rückstand wurde nun noch einmal mit heissem absolutem Alkohol behandelt und diesmal auch heiss filtrirt. Beim Erkalten des alkoholischen Filtrates wurde eine sehr geringe Menge, 0·12 Grm., eines Natronsalzes abgetrennt. Die Natriumbestimmung dieser geringen Menge ergab keine Zahlen, welche mit hinreichender Bestimmtheit auf das Vorhandensein einer reinen Verbindung schliessen liessen. Die minimale Menge einer in Wasser unlöslichen flüchtigen Säure wurde mit heissem Wasser gewaschen und dann mit kohlen saurem Natron neutralisirt. Aus

dem trockenen Rückstande löste Alkohol circa 0·1 Grm. eines stark nach *Anethum graveolens* riechenden Salzes.

Das in kaltem Alkohol leicht lösliche Salz in der Menge von über 1 Grm. ergab zunächst bei der Natriumbestimmung folgendes Resultat: 0·3570 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergaben 0·2225 Grm. Natriumsulfat, gleich 20·19 Procent Natrium. Da das Natronsalz der Milchsäure und das der Buttersäure in ihrem Gehalt an Natrium (das erstere mit 20·5 Procent Na, das zweite mit 20·9 Procent Na) so nahe stehen, dass die von uns erhaltene Differenz, innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung eines möglicherweise nicht chemisch reinen Salzes zu liegen kommt, so wurde zur weiteren Feststellung desselben die organische Analyse benützt.

Es ergaben 0·2249 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz mit Kupferoxyd verbrannt 0·2971 Grm. CO₂, 0·1127 Grm. H₂O (und 0·1084 Grm. CO₃Na₂).

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₇ NaO ₂
C. . . . 41·52	43·6
H. . . . 5·6	6·3

Wir haben daher das Salz, welches auf buttersaures Natron hinwies, behufs nochmaliger Reinigung mit kaltem absolutem Alkohol aufgenommen und filtrirt.

Der Rückstand der alkoholischen Lösung ergab wie oben bis zum constanten Gewichte getrocknet bei der Analyse folgende Daten:

0·2231 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0·3069 CO₂, 0·1244 H₂O (und 0·1075 CO₃Na₂).

0·1616 Grm. ergaben 0·1680 Grm. Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₇ NaO ₂
C. . . . 43·00	43·6
H. . . . 6·2	6·3
Na. . . 20·9	20·9

wonach das Salz als buttersaures Natron erkannt wurde.

Der Rest des disponiblen buttersauren Natrons wurde zur Entscheidung der Frage, ob hier Normale oder Iso-Buttersäure vorliegt, in das Kalksalz übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde das Natronsalz mit Schwefelsäure zerlegt, die freigemachte Säure abdestillirt, das Destillat mit Kalkwasser in geringem Überschusse versetzt, hierauf Kohlensäure eingeleitet, zum Verjagen der überschüssigen Kohlensäure wieder eingedampft, und aus dem trockenen Rückstande das Kalksalz der Buttersäure mit heissem Wasser extrahirt.

Beim Eindampfen der Lösung, welche deutlich nach Buttersäure roch, schied sich nach längerem Erwärmen an der Oberfläche der concentrirten Lösung das Kalksalz in Form einer krystallinischen Schichte ab.

Diese wurde mit der Platinspatel abgehoben. Die über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrockneten Krystalle erschienen unter dem Mikroskope als rhombische Blättchen; sie behielten ihren fettigen Krystallglanz — verwitterten also nicht.

0·3740 Grm. Substanz verloren bei 100° getrocknet 0·0273 Grm. Wasser. ¹

0·2650 Grm. Substanz lieferten nach starkem Glühen 0·0660 Grm. Kalk.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für (C ₄ H ₇ O ₂) ₂ Ca+H ₂ O
H ₂ O.	7·29	7·57
Ca..	17·8	17·24

Die Buttersäure ist demnach durch das Verhalten des Kalksalzes als Normale Buttersäure charakterisirt.

Der braun gefärbte ätherische Auszug *d* liess nach dem Verjagen des Äthers eine harzartige, glänzende, syrupöse Masse zurück, welche, da sie beim Behandeln mit verschiedenen Lösungs-

¹ Gegenüber Linnemann (Annalen der Chemie CLX. 230) stimmen unsere Erfahrungen mit denen von Grünzweig (Annalen der Chemie CLXII. 204), dass der normalbuttersaure Kalk 1 Molekül Krystallwasser bei 100° verliert.

mitteln immer wieder dasselbe, einer näheren chemischen Charakteristik unzugängliche Product lieferte, nicht weiter untersucht wurde.

Eine Quote des Rückstandes der mit Äther extrahirten sauren Flüssigkeit *e* wurde, wie schon oben erwähnt, zum Nachweis von etwa unzersetztem Glycerin benützt; dieselbe wurde, mit kohlen-saurem Baryt neutralisirt, auf dem Wasserbade eingedampft. Der zähe klebrige Rückstand wurde mit absolutem Alkohol möglichst verrieben, mehrere Stunden lang mit demselben digerirt, hierauf die alkoholische Lösung filtrirt. Beim Abdestilliren des Alkohols aus dieser Lösung trübte sich nach dem Verjagen des Alkohols die Flüssigkeit durch Abscheidung nunmehr unlöslicher Barytverbindungen. Der Rückstand wurde nun so lange mit absolutem Alkohol aufgenommen, bis sich die alkoholische Lösung beim Destilliren nicht mehr trübte. Schliesslich wurde der Rückstand der letzten Destillation in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit der zehnfachen Menge Äther versetzt, von der nach mehrstündigem Stehen gebildeten Abscheidung abfiltrirt, und diese mit Alkohol-Äther gewaschen. Der nach dem Verdampfen der Lösung zurückgebliebene Rückstand zeigte die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Glycerins.

Es erscheint demnach als Hauptproduct der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Mononatriumglycerat: Propylenglycol. Als Nebenproducte traten auf: Methylalkohol, Kohlensäure, Ameisensäure und Normal-Buttersäure. Da Methylalkohol auch von A. Fernbach¹ aus den Destillationsrückständen der nach Bêlohoubek² ausgeführten Gewinnungsmethode des Propylenglycols zu gleicher Zeit neben sehr geringen Mengen von Äthyl- und Propylalkohol aufgefunden wurde, so differiren die Producte der von uns ausgeführten Reaction sehr wenig von jenen, welche Bêlohoubek bei der trockenen Destillation von Glycerin mit Natriumhydroxyd erhielt.

Nur das Auftreten der Normal-Buttersäure würde der Vermuthung Raum geben, dass eine Synthese von CO mit einem Reductionsproducte des Glycerins stattgefunden habe, doch ist

¹ Bullet. de la Soc. chim. de Paris XXXIV.

² Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, XII. 1872.

das Vorkommen derselben in der von uns beobachteten geringen Menge auch durch eine secundäre, bei der hohen Versuchstemperatur leichtmögliche Reaction, ebenfalls nicht ausgeschlossen.

Was die Ausbeute an Propylenglycol betrifft, so erhielten wir 10 Procent von dem Gewichte des verarbeiteten Glycerins an reinem Producte vom Siedepunkt 189° C. Berücksichtigen wir jedoch, dass aus einer Probe des Rückstandes vom sauren Destillate so bedeutende Mengen von Glycerin wieder gewonnen wurden, dass wir annehmen müssen, es sei kaum mehr als 75 Procent des Glycerins in die Reaction mit einbezogen worden, dann erhöht sich die Ausbeute auf 13·3 Procent.

Bêlohoubek erhielt bei der trockenen Destillation des Mononatriumglycerates nur 10 Procent an Rohpropylenglycol (Fraction zwischen 183 — 195° , ein anderesmal zwischen 182 — 186°) und beim Destilliren des Glycerins mit Natriumhydroxyd sogar bedeutend weniger.
