

Darstellung des Dinatriumglycerates.

Von W. F. Loebisch und A. Looss.

(Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie der Universität in Innsbruck.)

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

J. Puls,¹ welcher das Mononatriumglycerat in der Weise darstellte, dass er in wasserfreies Glycerin kleine Mengen von 30procentigem Natriumamalgam eintrug, äussert sich am Schlusse der citirten Arbeit: „Der Versuch, mehr als ein Atom H in Glycerin durch Na zu substituiren, wurde vielfach angestellt, scheiterte aber immer daran, dass trotz aller Vorsichtsmassregeln sich das Ganze unter Verpuffen entzündete.“ Von E. A. Letts, der das Mononatriumglycerat durch Umsetzen von Natriumäthylat mit Glycerin darstellte,² wird über einen zum selben Zwecke unternommenen Versuch nicht berichtet. Wir setzten die Möglichkeit einer Darstellung des Dinatriumglycerates auf letzterem Wege voraus, und es ist uns nach mehreren Versuchen gelungen, dasselbe genügend rein zu bekommen, um es zum Ausgangspunkte für weitere Reactionen verwerthen zu können.

Bei dem ersten Versuch wurde 1 Grm. Natrium in das Äthylat überführt, in die Lösung wurde die für das Dinatriumglycerat berechnete Menge von entalkoholtem Mononatriumglycerat (4·95 Grm.) auf Einmal eingetragen, und am Rückflusskühler im Wasserstoffstrom eine Zeit lang gekocht. Hierauf wurde die Mischung im Ölbad bei 180° C. so lange erwärmt, als noch Alkoholdämpfe übergingen. Eine Probe des in dieser Weise von Alkohol befreiten Productes wurde zur Natriumbestimmung verwendet.

Es ergaben 0·7793 Grm. Substanz 0·7044 Grm. Natriumsulfat, daher 29·27% Natrium, statt der für $C_3H_6Na_2O_3$ berechneten

¹ Journ. f. prakt. Chemie. N. F. XV, 83.

² Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. V., 159.

33·82%, Für ein Gemisch von je ein Molekül krystallalkoholfreiem Natriumäthylat und Mononatriumglycerat berechnen sich 25·27% Natrium. Es ist also diesmal nicht sämtliches Natriumäthylat umgesetzt worden. Nach dem Behandeln des Reactionproductes mit viel heissem Alkohol, krystallisirte beim Erkalten des Filtrates unverändertes Mononatriumglycerat aus der Lösung.

Es wurde nun bei dem zweiten Versuche, die für den Austausch eines H-Atoms im Mononatriumglycerat berechnete Menge von metallischem Natrium direct in die Lösung des Mononatriumglycerates in Äthylalkohol eingetragen. Das Natrium löste sich in dem bedeutenden Überschuss von Äthylalkohol mit Leichtigkeit. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade eine Zeit lang digerirt und dann der Alkohol wie oben im Ölbade abdestillirt. Erst als der grösste Theil des Alkohols überdestillirt war, ging die Umsetzung plötzlich vor sich, wobei durch die stürmische Reaction, die Masse in dem Kolben umhergestreut wurde. Der Kolben ging hiebei nicht zu Grunde, auch der letzte Rest des Alkohols wurde durch die Destillation entfernt. Doch wurde mit dem zurückgebliebenen, an der Glaswand des Kolbens fest adhärenenden, feinkörnigen Producte keine Analyse ausgeführt, da, ehe wir die hiefür nöthige Menge von den Wänden des Kolbens sammeln konnten, das mit grosser Begierde aus der Luft Feuchtigkeit anziehende Product zum grossen Theil schon zersetzt war.

Erst die folgende Darstellungsart lieferte befriedigende Resultate. Eine gewogene Menge von krystallalkoholhaltigem Mononatriumglycerat wurde unter absolutem Alkohol möglichst fein zerrieben, und der alkoholischen Lösung der berechneten Menge von Natriumäthylat zugesetzt. (Es entsprechen 1 Grm. Natrium 2·95 Grm. Natriumäthylat C_2H_5ONa , ferner 6·95 Grm. krystallalkoholhaltiges Mononatriumglycerat $C_3H_7O_3Na + C_2H_5.OH.$) Es wurde nun am Rückflusskühler im Wasserstoffstrom mehrere Stunden lang die Mischung gekocht und schliesslich bei $180^\circ C.$, wie oben der Alkohol, verjagt.

Es blieben trockene, glänzendweisse, feinporige Stücke zurück, welche leicht zu krystallinischem Pulver zerfielen. Dieses zieht aus der Luft mit grosser Begierde unter gleichzeitiger Erwärmung Feuchtigkeit an und zerfliesst schliesslich zu einem ätzenden Syrup. Die Stücke wurden in dem mit Wasserstoff

gefüllten, mit der dicht verschlossenen Mündung nach abwärts gerichteten Kolben, in welchem sie gewonnen wurden, belassen, und die Partien für die Analyse jeweilig demselben entnommen.

I. Es ergaben 0·6245 Grm. Substanz, 0·6612 Grm. Natriumsulfat;

II. 0·1543 Grm. Substanz, 0·1562 Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_3H_6Na_2O_3$:
Na. . .	34·3	32·8	33·82.

Die Natriumbestimmungen, deren zweite einige Tage später als die erste ausgeführt wurde, zeigen, dass wir in der That das Dinatriumglycerat, wenn auch nicht ganz rein vor uns haben, und dass nach dem zuletzt geschilderten Verfahren die Substitution eines zweiten Atom H durch Na im Glycerinmolekül möglich ist. Dass die zweite Natriumbestimmung eine so bedeutende Differenz gegen die erste ergab, wird damit erklärt, dass die Substanz trotz des dichten Verschlusses Feuchtigkeit aus der Luft aufsaugt, dies geschieht noch mehr beim Entnehmen der Substanz für die Analyse und beim Wägen derselben, trotz allen üblichen Cautelen. Demgemäss fällt der Procentgehalt an Natrium, je später nach Darstellung die Probe für die Analyse entnommen wird. Die dritte Na-Bestimmung, welche von derselben Substanz in der dritten Woche ausgeführt wurde, ergab nunmehr nur noch 31·8% Natrium, statt der berechneten 33·8%.

Das so erhaltene Dinatriumglycerat schmilzt bei 220° C. unter gleichzeitiger Blasenbildung, bei 270° C. destillirt eine braune Flüssigkeit über.

Unvermeidliche Fehlerquellen der geschilderten Darstellungsart sind auch bedingt durch die Wägung des metallischen Natriums unter Petroleum und durch die des Mononatriumglycerates unter Alkohol, doch sind sie nicht so bedeutend, um die Branchbarkeit des so entstandenen Dinatriumglycerates als Ausgangspunkt für weitere Reactionen irgendwie zu gefährden.