

Über Diacetine und andere Glycerinabkömmlinge

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und Franz Zmerzlikar.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1913.)

Bei den Untersuchungen über die Kinetik der Verseifung der Glycerinester sind gewöhnlich die Acetine benutzt worden.¹ Diese sind aber recht unvollständig bekannt. Es sind zwei Monoacetine und zwei Diacetine möglich. Aber es ist nur ein Monoaceticin bekannt und die vorliegenden Angaben bieten keine Gewähr dafür, daß es rein war. Auch ist seine Konstitution nicht ermittelt worden, wenn man es auch vielleicht als wahrscheinlich ansehen darf, daß überwiegend das α -Monoaceticin vorlag. Was die Diacetine betrifft, so sind allerdings zwei beschrieben, die vielleicht die möglichen Isomeren vorstellen. Aber jedenfalls ist das eine ganz ungenügend bekannt und die Konstitution beider unsicher. Dem einen Diaceticin, welches öfter dargestellt wurde, gibt Seelig² die Formel eines

¹ S. die Literatur bei Wegscheider, Mon. f. Ch., 29, 83 (1908). Ich benutze diese Gelegenheit, um nachzutragen, daß Stritar und Fanto (Mon. f. Ch., 28, 396 [1907]) kurz vor mir auf die Notwendigkeit hingewiesen haben, bei der Untersuchung der Umesterung oder Verseifung der Glyceride das Auftreten von Isomeren und demgemäß die Möglichkeit von sieben Reaktionen zu berücksichtigen. Näher sind sie allerdings auf diese Frage nicht eingegangen.

Wegscheider.

² Ber. D. ch. G., 24, 3471 (1891).

$\alpha\beta$ -Diacetins, obwohl die Entstehung des unsymmetrischen Diacetins als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Essigsäure auf Glycerin wenig wahrscheinlich ist. Laufer¹ erhielt ein möglicherweise davon verschiedenes Diacetin aus Epichlorhydrin und Silberacetat, also bei einer Reaktion, die eigentlich gar nicht zu einem Diacetin führen sollte. Die Bildung des Diacetins wäre etwa in der Weise zu erklären, daß sich zunächst infolge von Nebenreaktionen Essigsäure oder ihr Anhydrid bildete, welche sich dann an das zuerst gebildete Epichlorhydrinacetat anlagerte. Da bei der Anlagerung von Säuren an Epichlorhydrin der Säurerest in der Regel in die α -Stellung tritt, sollte das Produkt $\alpha\gamma$ -Diacetin sein.

Es wurden daher Versuche in Angriff genommen, welche den Zweck hatten, die isomeren Mono- und Diacetine darzustellen² und ihre Konstitution zu ermitteln. Die im folgenden mitgeteilten Versuche beziehen sich auf die Diacetine und sind in den Jahren 1908 bis 1909 ausgeführt worden. Sie haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

Isomere Diacetine. Das bei der Veresterung von Glycerin mit Eisessig als Hauptprodukt entstehende Diacetin ist entgegen der Annahme von Seelig das $\alpha\gamma$ -Diacetin. Es siedet bei 149° (12 mm), das $\alpha\beta$ -Diacetin bei 140 bis 142° (12 mm). Die Natur des Laufer'schen Diacetins bleibt nach wie vor unaufgeklärt. Da es nach Laufer niedriger siedet als das gewöhnliche Diacetin, könnte es mit dem $\alpha\beta$ -Diacetin identisch sein. Aber es ist schon früher bemerkt worden, daß bei der von

¹ Jb. f. Ch., 1876, 343.

² Bezüglich der Darstellung der Glyceride höherer Fettsäuren sind in den letzten Jahren (größtenteils nach Abschluß der hier zu beschreibenden Versuche) wesentliche Fortschritte gemacht worden. Es sei auf die Arbeiten von Grün und seinen Mitarbeitern (Ber. D. ch. G., 38, 2284 (1905); 40, 1792 (1907); 42, 3750 (1909); 43, 1288 (1910); 45, 3420 (1912); Chem. Zentr. 1912, II, 89), Quensell (Ber. D. ch. G., 42, 2440 (1909), van Eldik Thieme (J. pr. Ch. N. F., 85, 284 [1912]) und Bellucci (Chem. Zentr. 1911, I, 1047, 1348) hingewiesen. Durch Will (Ber. D. ch. G., 41, 1107 [1908]) sind die isomeren Glycerindinitrate dargestellt worden. Über Glyceride halogensubstituierter Essigsäuren s. Alpern und Weizmann, Chem. Zentr., 1911, I, 720.

Laufer durchgeführten Reaktion eher die Entstehung von $\alpha\gamma$ -Diacetin zu erwarten wäre.

Natur des käuflichen Diacetins. Das käufliche Diacetin besteht gewöhnlich überwiegend aus $\alpha\gamma$ -Diacetin, was ja zu erwarten ist. Eine nach Angabe der liefernden Fabrik in gleicher Weise dargestellte Probe enthielt aber $\alpha\beta$ -Diacetin. Die Aufklärung dieser auffallenden Tatsache wird sich vielleicht aus Versuchen ergeben, die im hiesigen Laboratorium im Gang sind. Wahrscheinlich ist jedenfalls, daß in der Fabrik zufällig einmal gerade das $\alpha\beta$ -Diacetin herausfraktioniert wurde. In das rohe Gemisch der Acetine kann das $\alpha\beta$ -Diacetin auf verschiedenen Wegen gelangen. Erstens wird es wohl bei der Veresterung des Glycerins entstehen, wenn auch in geringerer Menge als das isomere. Zweitens ist zu erwarten, daß bei der Verseifung des Triacetins mehr $\alpha\beta$ - als $\alpha\gamma$ -Diacetin entsteht.¹ In der Tat machen es noch nicht abgeschlossene Versuche, die Herr Josef Saski im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat, wahrscheinlich, daß bei der unvollständigen Verseifung des Triacetins mit Alkali oder alkoholischem Chlorwasserstoff beträchtliche Mengen von $\alpha\beta$ -Diacetin entstehen. Es könnte also bei energischer Veresterung des Glycerins in Gegenwart von Säuren Triacetin gebildet und dieses teilweise zu $\alpha\beta$ -Diacetin verseift worden sein. Drittens haben Versuche, die Herr Dr. Karl Kleissl im hiesigen Laboratorium angestellt hat, zu der allerdings noch nicht sichergestellten Vermutung Anlaß gegeben, daß das gewöhnliche Monoacetin bei der Destillation in Glycerin und $\alpha\beta$ -Diacetin zerfallen kann. Dann würde letzteres in das käufliche Präparat durch Zersetzung des vorhandenen Monoacetins hineinkommen. Endlich finden sich im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit Anhaltspunkte dafür, daß auch eine Umlagerung der Diacetine selbst denkbar ist.

Aus dem Vorstehenden und auch aus noch unveröffentlichten Beobachtungen von Dr. Kleissl über Monoacetin ergibt sich, daß die Messungen von J. Meyer über die Verseifung

¹ Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., 29, 97 (1908) unter Berücksichtigung der Berichtigung S. 233.

von Mono- und Diacetin¹ mit schlecht definierten Stoffen ausgeführt wurden. An der Auffassung des allgemeinen Verlaufes der Verseifung der Glyceride werden Versuche mit reinen Präparaten nichts ändern.² Aber die Zahlenwerte der Konstanten können noch nicht als festgestellt gelten.

Konstitution der Diacetine und ihre Beziehungen zu acetylierten Halogenhydrinen. Behufs Ermittlung der Konstitution der Diacetine erschien es wünschenswert, zuerst die beiden Diazetochlorhydrine kennen zu lernen, die bisher nur ungenügend untersucht sind. Sie lassen sich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Chlorhydrine bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure unschwer darstellen. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid allein wurde aus dem β -Chlorhydrin überwiegend das Monoacetat erhalten, welches sich durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure leicht vollständig acetylieren läßt. Auch das β -Aceto- $\alpha\gamma$ -dichlorhydrin wurde aus α -Dichlorhydrin in gleicher Weise hergestellt.

Nun wurden die Diacetine in die Diacetochlorhydrine übergeführt. Beim gewöhnlichen Diacetin vom Siedepunkt 149° wurden sowohl Phosphorpentachlorid als Schwefelchlorür mit Erfolg verwendet. In beiden Fällen wurde das Diacetat des β -Chlorhydrins erhalten, woraus die Konstitution des Diacetins als $\alpha\gamma$ -Diacetin hervorgeht. Als Nebenprodukte wurden das für die Konstitution ebenfalls beweisende β -Chlorhydrinmonoacetat, ferner α -Aceto- $\beta\gamma$ -Dichlorhydrin erhalten. Die Produkte, die nur ein Chlor enthielten, hatten also das Chlor ausnahmslos in der β -Stellung. Das α -Chlorhydrindiacetat (Siedepunkt 116° bei 12 mm) konnte nicht in irgend erheblicher Menge da sein. Denn es hätte jedenfalls die Chlorhydrinmonoacetatfraktion 113° (die beim Versuch mit Phosphorpentachlorid überdies zwischen 113 und 115.5° aufgefangen wurde) verunreinigen und sich in den Analysenzahlen verraten müssen.

Die Konstitution des bei 141° siedenden Diacetins als $\alpha\beta$ -Diacetin wurde ebenfalls durch die Einwirkung von

¹ Z. f. Elektroch., 13, 487, (1907); Z. f. physik. Ch., 67, 273 (1909).

² Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., 29, 98 (1908).

Phosphorpentachlorid bewiesen, da hierbei β -Aceto- α -Chlorhydrin (welches in Diaceto- α -chlorhydrin übergeführt wurde) und auch direkt etwas Diaceto- α -Chlorhydrin (letzteres allerdings nicht in ganz reinem Zustand) erhalten wurden.

Bei diesen Versuchen wurden auch Beobachtungen gemacht, die auf eine gegenseitige Umlagerung der Diacetine hinweisen.

Ein zweiter Konstitutionsbeweis wurde durch die Darstellung der Diacetine aus Halogenhydrinen erbracht. Das *s*-Dichlorhydrin gab mit Natriumacetat in recht guter Ausbeute das bei 149° siedende Diacetin. Die analoge Darstellung des isomeren Diacetins aus $\alpha\beta$ -Dibrom- oder -Dijodhydrin mit Natrium- oder Silberacetat führte zu keinem sicheren Ergebnis. Rein wurde dabei nur ein Jodhydrinmonoacetat (aus $\alpha\beta$ -Dijodhydrin und Silberacetat) erhalten. Wohl aber gelang es, das bei 140 bis 142° siedende Diacetin aus α -Chlorhydrindiacetat durch Überführung in das Jodhydrindiacetat und Behandlung des letzteren mit Silberoxyd und Wasser zu erhalten. Als Darstellungsmethode für größere Mengen von $\alpha\beta$ -Diacetin kommt dieser Weg allerdings kaum in Betracht. Es werden daher die Versuche fortgesetzt, dieses Diacetin durch Verseifung von Triacetin zu erhalten und dann durch Verseifung daraus auch das zweite Monoacetin zu gewinnen. Die Darstellung des letzteren soll auch vom *s*-Dichlorhydrin und vom β -Monochlorhydrin aus versucht werden.

Siedepunktregelmäßigkeiten. Die in dieser Arbeit untersuchten Glycerinester mit zwei gleichen Gruppen folgen der Regel, daß die Annäherung der gleichen Gruppen den Siedepunkt bei 12 *mm* herabdrückt; daher haben die symmetrischen Verbindungen den höheren Siedepunkt:

	Diacetine	Diaceto- chlorhydrine	Aceto- dichlorhydrine
symmetrisch	149°	124°	86°
unsymmetrisch	140 bis 142°	116°	81 bis 83°

Die Dichlorhydrine selbst verhalten sich aber nach den Literaturangaben umgekehrt.

Versuche.¹

I. Acetylierung des Glycerins.

Beim Erhitzen von Glycerin mit Eisessig entstehen vorwiegend Mono- und Diacetine,² aber auch Triacetin und Acetylalkkömmlinge eines Glycerinanhydrids.³

Diacetin läßt sich sehr gut nach der Vorschrift von Seelig darstellen. Ich bin von ihr nur insofern abgewichen, als ich nach dem ersten Abdestillieren des Eisessigs wieder 250 g Eisessig für 100 g angewandtes Glycerin (statt ungefähr 70 nach Seelig) zusetzte. Das Reaktionsprodukt wurde bei 12 mm Druck destilliert. Nachdem der Eisessig übergegangen war, begann erst von 125° an wieder etwas überzugehen. Doch stieg das Thermometer rasch bis zum Siedepunkt des Diacetins (149° bei 12 mm). Der zwischen 125 bis 149° siedende Anteil war sehr gering. Aus 100 g Glycerin wurden 150 g richtig siedendes, aber nach Geitel wahrscheinlich auch triacetinhaltiges Diacetin erhalten. Da das isomere Diacetin niedriger siedet, wie aus dem Folgenden hervorgeht, entsteht es beim Arbeiten nach Seelig höchstens in ganz geringer Menge.

Da die Darstellung nach Seelig langwierig ist (sie erfordert ein 25stündiges Erhitzen und dazwischen ein Abdestillieren des Eisessigs), wurde versucht, die Acetylierung durch Zugabe von Schwefelsäure zu beschleunigen. Der Erfolg der Vorversuche war jedoch ungünstig. Dies ist auffällig, da nach Grün⁴ Diglyceride höherer Fettsäuren unter Anwendung von Schwefelsäure leicht dargestellt werden können.

Mit dem nach Seelig dargestellten Diacetin ist gewöhnlich der Hauptbestandteil des käuflichen Diacetins identisch. Solches wurde zu verschiedenen Zeiten von Schuchardt (Görlitz) bezogen. Gewöhnlich ging die Hauptmenge bei 149 bis 150° (12 mm) über. Die Analyse stimmte auf Diacetin.

¹ Von Franz Zmerzlikar.

² Berthelot; Hübner und Müller (Z. f. Ch., 13, 344 (1870); Seelig, Ber., 24, 3466 (1891).

³ Geitel, J. pr. Ch. (2), 55, 422 (1897); 57, 116 (1898).

⁴ B., 38, 2284 (1905).

0·1840 g gaben 0·3206 g CO₂ und 0·1164 g H₂O.
Gef. C 47·51, H 7·08%; ber. f. C₇H₁₂O₅ C 47·71, H 6·87%.

Dieses Diacetin hat sich als $\alpha\gamma$ -Diacetin erwiesen.

Eine andere Sendung ging jedoch in der Hauptsache bei 139 bis 142° (12 mm) über. Diese Fraktion erwies sich als das zweite Diacetin. Seine Entstehung ist nicht aufgeklärt; denn nach einer brieflichen Mitteilung der Firma Schuchardt waren beide Präparate in gleicher Weise dargestellt worden.

Im Anschluß daran wurde auch käufliches Monoacetin von Schuchardt untersucht. Eine Sendung von 100 g ergab bei 12 mm Druck außer einem kleinen Vorlauf folgende Fraktionen: 147 bis 150° (50 g), 150 bis 164° (30 g), 164 bis 166° (15 g).

Die Fraktion 147 bis 150° erwies sich als Monoacetin.

0·2278 g gaben 0·3771 g CO₂ und 0·1655 g H₂O.
Gef. C 45·14, H 8·13%; ber. f. C₅H₁₀O₄ C 44·75, H 7·52%.

Die Fraktion 164 bis 166° konnte nach ihrem Siedepunkt Glycerin sein¹ und erwies sich auch durch die Analyse als solches.

0·4802 g gaben 0·6819 g CO₂ und 0·3695 g H₂O.
Gef. C 38·73, H 8·61%; ber. f. C₃H₈O₃ C 39·10, H 8·75%.

Als dieselben Fraktionen nach einem Jahre nochmals fraktioniert wurden, war die Menge des Monoacetins etwas, die der Fraktionen 150 bis 164° stark zurückgegangen, dafür war die Glycerinmenge auf 50 g gestiegen. Es muß also aus der Luft angezogenes Wasser verseifend gewirkt haben.

II. Acetylierung der Monochlorhydrine.

Es war beabsichtigt, die Konstitutionsbestimmung der Diacetine durch Überführung in die entsprechenden Diacetate der Chlorpropan-diole auszuführen. Diese Körper sind nicht mit Sicherheit in reinem Zustande bekannt.

¹ Vgl. Richardson, J. ch. soc., 49, 764; Scheij, Rec. trav. chim., 18, 181 (1899).

Berthelot und Luca¹ haben aus Glycerin mit Eisessig und Acetylchlorid ein Diacetochlorhydrin erhalten, dessen Siedepunkt bei etwa 245° lag.

Truchot² hat aus Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid ein Chlorhydrindiacetat vom Siedepunkt 245° (740 *mm*) und von der Dichte 1.243 bei 4° erhalten, welches aber nach Franchimont³ ein Gemisch von Triacetin und Acetodichlorhydrin ist oder wenigstens bei der Destillation unter Atmosphärendruck in diese Körper zerfällt.

Seelig⁴ hat ein zunächst recht unreines Diacetochlorhydrin (Siedepunkt 137 bis 144° bei 40 *mm*) aus dem gewöhnlichen Diacetin mit Chlorwasserstoff und Eisessig erhalten. Erst nach Behandlung mit Essigsäureanhydrid zeigte es ungefähr den richtigen Chlorgehalt und sott nunmehr unter 40 *mm* Druck bei 141 bis 148° (143°). Bei Ersatz des Eisessigs durch Essigsäureanhydrid oder beim Einleiten von HCl in Triacetin entstand ein reineres Produkt vom Siedepunkt 142 bis 149° (40 *mm*). Ein Produkt vom gleichen Siedepunkt erhielt er aus α -Chlorhydrin mit Essigsäureanhydrid.

Aus Triacetin und HCl hat auch de la Aceña⁵ ein Diacetochlorhydrin vom Siedepunkt 145 bis 150° (40 *mm*) dargestellt; er betrachtet es als Diacetochlorhydrin, da das ähnlich dargestellte Diacetobromhydrin bei der Reduktion Propandiol-1, 2 gab. Es dürfte recht unrein gewesen sein, da er die Dichte 1.1307 bei 15° angibt.

Die Diacetochlorhydrine sind also nur ungenügend bekannt. Daher wurden sie von mir durch Acetylierung der Monochlorhydrine dargestellt.

1. Acetylierung des α -Monochlorhydrins.

Kochen mit Essigsäureanhydrid oder längeres Stehenlassen mit Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Zinkchlorid gab keine glatte Acetylierung.⁶ Dagegen gab das Franchimont'sche Acetylierungsverfahren⁷ ein gutes Ergebnis.

20 g durch Fraktionieren im Vakuum gereinigtes α -Monochlorhydrin⁸ wurde mit 40 g Essigsäureanhydrid versetzt und

¹ J. Ber., 1857, 478.

² Ann. Chem. Pharm., 138, 299 (1866).

³ Rec. trav. chim., 1, 43 (1882).

⁴ Ber., 24, 3468 (1891).

⁵ C. R., 139, 868 (1904).

⁶ Vgl. Bigot, Ann. chim. phys. (6), 22, 492 (1891).

⁷ Vgl. Skraup, Mon. f. Chem., 19, 458 (1898).

⁸ Den Siedepunkt habe ich zu 136° (20 *mm*) gefunden. Hanriot (Ann. chim. phys. [5], 17, 73 [1879]) gibt 139° bei 18 *mm* an, Grün und v. Skopnik (Ber. D. ch. G., 42, 3753 [1909]) 130 bis 131° bei 18 *mm*.

1 bis 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Es trat heftige Reaktion ein; aus diesem Grunde ist es nicht zweckmäßig, größere Portionen auf einmal zu verarbeiten.

Dann wurde über Nacht stehen gelassen und hierauf bei 12 mm Druck destilliert. So wurde eine fast theoretische Ausbeute an dem bei 116° (12 mm) siedenden α -Monochlorhydrindiacetat (Diaceto- α -Chlorhydrin) erzielt. Falls die Acetylierung nicht vollständig war, sind die Nebenfraktionen noch einmal zu acetylieren.

Bei dem ersten Versuch wurde käufliches, nicht weiter gereinigtes α -Monochlorhydrin verwendet und die Aufarbeitung in anderer Weise vorgenommen. Das Reaktionsprodukt aus 65 g rohem α -Monochlorhydrin wurde mit Wasser geschüttelt und die ölige Schicht nach dem Trocknen mit Chlorcalcium in ätherischer Lösung mehrmals bei 12 mm Druck fraktioniert. Die erhaltenen Fraktionen waren: unter 100° (13 g), 100 bis 116° (3.7 g), 116° (20 g), 116 bis 123° (5 g), 123 bis 125° (hauptsächlich 124°) (3.5 g), 125 bis 140° (11 g).

Die **Fraktion 116°** erwies sich als ein Chlorhydrindiacetat und ist als α -Monochlorhydrindiacetat anzusprechen, weil sie bei diesem Versuch das Hauptprodukt war, insbesondere aber, weil sie bei Verwendung von reinem α -Monochlorhydrin und erschöpfender Acetylierung in fast theoretischer Ausbeute entstand.

I. 0.2717 g gaben 0.4305 g CO₂ und 0.1415 g H₂O.

II. 0.3399 g gaben 0.2520 g AgCl.¹

Gef. C 43.21, H 5.83, Cl 18.33%; ber. f. C₇H₁₁O₄Cl C 43.18, H 5.70, Cl 18.23%.

Die Dichte ist $d_{15}^{15} = 1.205$.

Mit dem α -Monochlorhydrindiacetat sollen nach ihren Bildungsweisen die Substanzen von Truchot (sofern sie nicht ein Gemenge ist) und Seelig (wenigstens die aus α -Chlorhydrin) identisch sein. Da die Substanz von Berthelot und Luca denselben Siedepunkt (245°) hatte wie die von Truchot, so kann sie ebenfalls α -Monochlorhydrindiacetat gewesen sein. Diese Annahme wird durch die im folgenden

¹ Alle Halogenbestimmungen wurden nach Carius ausgeführt.

mitgeteilten Beobachtungen gestützt, denen zufolge β -Monochlorhydrindiacetat bei 12 mm Druck um 8° höher siedet als α -Monochlorhydrindiacetat und ersteres bei Atmosphärendruck den Siedepunkt 250 bis 260° hat. Hiernach kann der Siedepunkt 245° bei Atmosphärendruck wohl nur dem α -Monochlorhydrindiacetat entsprechen.

Die **Fraktion 124°** erwies sich ebenfalls als ein Chlorhydrindiacetat. Da sie aus reinem α -Monochlorhydrin nicht entsteht, muß sie β -Monochlorhydrindiacetat sein und einer Verunreinigung des käuflichen α -Monochlorhydrins mit der β -Verbindung ihre Entstehung verdanken.

I. 0·3224 g gaben 0·5055 g CO₂ und 0·1626 g H₂O.

II. 0·3027 g gaben 0·2230 g AgCl.

Gef. C 42·76, H 5·64, Cl 18·22%; ber. f. C₇H₁₁O₄Cl C 43·18, H 5·70, Cl 18·23%.

Die **wässrige Lösung** enthielt noch viel organische Substanz. Sie wurde daher ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Als dann der Äther vertrieben und der Rückstand behufs Fraktionierung bei 12 mm Druck erhitzt wurde, verwandelte sich das Öl bei 80° plötzlich in eine gelatinöse Masse, aus der unter 100° noch eine nicht unerhebliche Menge abdestillierte. Offenbar hatte sich eine Chlorcalciumverbindung gebildet.

Diese wurde mit Wasser versetzt, das sich ausscheidende Öl durch Ausäthern abgetrennt und bei 12 mm fraktioniert. Nach einem stark nach Essigsäure riechenden Vorlauf gingen zwischen 100 bis 130° 18 g über. Eine daraus abgeschiedene, bei 121 bis 123° siedende Fraktion wurde analysiert.

I. 0·3222 g gaben 0·4881 g CO₂ und 0·1407 g H₂O.

II. 0·2932 g gaben 0·4456 g CO₂ und 0·1414 g H₂O.

III. 0·3779 g gaben 0·2993 g AgCl.

IV. 0·3812 g gaben 0·3017 g AgCl.

Gef. C I 41·30, II 41·45; H I 4·89, II 5·40; Cl III 19·58, IV 19·57%, O aus I und III 34·22, aus II und IV 33·58%; ber. f. 3 C₇H₁₁O₄Cl + C₅H₉O₃Cl C 41·86, H 5·79, Cl 19·95, O 32·40%.

Es lag also im wesentlichen ein Gemisch von Mono- und Diacetaten der Chlorpropandiole vor; vielleicht war auch

in geringem Maße Austausch von Chlor durch Hydroxyl eingetreten, da der Sauerstoffgehalt entschieden etwas zu hoch ausfiel. Daher wurden die bei 100 bis 130° siedenden Fraktionen mit sehr wenig Wasser geschüttelt und das in Wasser Lösliche ausgeäthert. Durch Destillation wurde dann aus dem wasserlöslichen Anteil eine Fraktion von Siedepunkt 113° (12 mm) erhalten, welche sich als ein *Monacetat eines Chlorpropandiols* erwies.

I. 0·4279 g gaben 0·6243 g CO₂ und 0·2322 g H₂O.

II. 0·2320 g gaben 0·2159 g AgCl.

Gef. C 39·79, H 6·07, Cl 23·01%; ber. f. C₅H₉O₃Cl C 39·35, H 5·95, Cl 23·25%.

Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure gibt der Körper ein bei 124 bis 127° (15 mm) oder 122 bis 125° (12 mm) siedendes Produkt, welches nach dem Siedepunkt als β-Chlorhydrindiacetat anzusprechen ist. Der bei 113° siedende Körper ist demnach das schon von Henry¹ aus Allylacetat und unterchloriger Säure, sowie von Bigot² aus Glycid und Acetylchlorid dargestellte β-Chlorhydrinmonoacetat (α-Aceto-β-Chlorhydrin).

2. Acetylierung des β-Monochlorhydrins.

β-Monochlorhydrin wurde nach der Vorschrift von Hanriot³ dargestellt. Die Ausbeute war nicht gut (14 g reines Produkt aus 60 g Allylalkohol). Sie wird etwas verbessert, wenn man das Quecksilber aus der Ätheralkohollösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt. Der Siedepunkt (145° bei 20 mm Druck) stimmte mit der Angabe von Hanriot (auf p. 77 145 bis 146° bei 20 mm, auf p. 73 146° bei 18 mm) ungefähr überein.

Das β-Monochlorhydrin reagiert (abweichend vom α-Chlorhydrin) mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid ohne Zusatz eines Kondensationsmittels unter Erwärmung. Bei der

¹ J. pr. Chem. (2), 10, 187 (1874).

² Ann. chim. phys. (6), 22, 489 (1891).

³ Ann. chim. phys. (5), 17, 76 (1879).

Fraktionierung unter 11 bis 12 *mm* Druck wurden aus 17 g β -Monochlorhydrin die Fraktionen: unter 113° (2 g), 113° (10 g), über 113° (6 g) erhalten. Die letztere enthielt noch unverändertes β -Monochlorhydrin und vielleicht auch sein Diacetat.

Die Hauptfraktion (113°) erwies sich bei verschiedenen Darstellungen als das schon erwähnte, aus unreinem α -Chlorhydrin erhaltene β -*Monochlorhydrinmonoacetat*. Es hat einen schwach ätherartigen Geruch.

I. 0·3120 g gaben 0·4581 g CO₂ und 0·1669 g H₂O.

II. 0·3312 g gaben 0·4809 g CO₂ und 0·1858 g H₂O.

III. 0·4182 g gaben 0·6141 g CO₂ und 0·2066 g H₂O.

IV. 0·2716 g gaben 0·2523 g AgCl.

Gef. I C 40·04, H 5·990/0; II C 39·59, H 6·280/0; III C 40·05, H 5·530/0; IV Cl 22·970/0; ber. f. C₅H₉O₃Cl C 39·35, H 5·95, Cl 23·250/0.

Der Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck (750 *mm*) liegt bei 230 bis 234° (korr.), genügend übereinstimmend mit den Angaben von Henry (230°) und von Bigot (228 bis 231°). Die Dichte ist $d_{15}^{15} = 1·235$.

Das so gewonnene β -Chlorhydrinmonoacetat läßt sich durch Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure leicht weiter acetylieren.

Das so erhaltene β -*Chlorhydrindiacetat* hat schwach ätherartigen Geruch und siedet bei 124° (12 *mm*). Hierdurch ist der Beweis geliefert, daß das aus rohem α -Monochlorhydrin erhaltene Diacetat von gleichem Siedepunkt in der Tat auf eine Beimengung von β -Chlorhydrin zurückzuführen ist.

0·3478 g gaben 0·5486 g CO₂ und 0·1858 g H₂O.

Gef. C 43·02 H 5·980/0; ber. f. C₇H₁₁O₄Cl C 43·18, H 5·700/0.

Halogen- und Acetylbestimmungen an Präparaten anderer Darstellung finden sich im folgenden.

Die Dichte ist $d_{15}^{15} = 1·211$. Bei Atmosphärendruck (755 *mm*) ist die Substanz nicht unzersetzt flüchtig. Es bilden sich zunächst dünnflüssige Tropfen von ausgesprochenem Essigsäuregeruch. Bei 250 bis 260° (korr.) geht die Hauptmenge als stark riechendes Öl über. Im Kolben bleibt eine dunkle Flüssigkeit von stechendem Geruch zurück.

III. Überführung des Diacetins 149° (12 mm) in Chlorhydrinabkömmlinge.

Daß Seelig die Umwandlung des Diacetins in Chlorhydrinabkömmlinge durch Chlorwasserstoff bewirkte und ein bei 142 bis 149° (40 mm) übergehendes Chlorhydrindiacetat erhalten hat, wurde bereits erwähnt. Er hielt diesen Körper für identisch mit dem aus α -Chlorhydrin und Essigsäureanhydrid entstehenden; doch waren mit Rücksicht auf den geringen Siedepunktunterschied der Isomeren seine Präparate für eine Identifizierung wohl nicht rein genug. Infolgedessen wurden behufs Austausches der freien Hydroxylgruppe durch Chlorphosphortri- und -pentachlorid, sowie Schwefelchlorür verwendet. Letzteres reagierte am glattesten. Die Versuche haben gezeigt, daß (abweichend von der Annahme Seelig's) das Diacetin vom Siedepunkt 149° (12 mm) symmetrisches oder $\alpha\gamma$ -Diacetin ist.

1. Einwirkung von Phosphortrichlorid.

Die Anwendung von Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Chlorzink für die Darstellung von Alkylchloriden ist von Dehn und Davis¹ empfohlen worden. Im vorliegenden Falle hat sie kein befriedigendes Ergebnis geliefert. Die Operation wurde unter Anwendung von 14 g Phosphortrichlorid für 30 g Diacetin im allgemeinen genau nach der Vorschrift ausgeführt. Nur wurde nach Beendigung der Reaktion nicht destilliert, sondern vorsichtig mit Wasser versetzt. Es bildeten sich drei Schichten, eine oberste wässrige und zwei ölige. Die mittlere (10 g) war in Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol löslich, die unterste (18 g) in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich. Beide Öle destillierten zwischen 35 und ungefähr 127° (12 mm) über und hinterließen einen festen Rückstand (das unterste Öl in größerer Menge). Die wässrige Schicht verflüchtigte sich bis 70° (12 mm) unter Hinterlassung eines festen Rückstandes.

Die festen Rückstände gaben nach dem Ausfällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff neben geringen Mengen eines

¹ Chem. Zentr. 1907, II, 1777.

unter 70° (12 *mm*) destillierenden Öles einen zähen, wahrscheinlich phosphorhaltigen Rückstand (9 *g*).

Die destillierbaren Reaktionsprodukte gingen bei 12 *mm* überwiegend unter 100° über (10·9 *g*); nur 5·8 *g* gingen zwischen 100 und 128° über.

2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

In fünf Partien zu je 12 *g* Diacetin (dargestellt nach Seelig) wurden je 15 *g* Phosphorpentachlorid so langsam eingetragen, daß die eintretende Erwärmung nicht erheblich über die Körpertemperatur hinausging; nötigenfalls wurde mit Eis gekühlt. Das Phosphorpentachlorid ging hierbei nicht vollständig in Lösung.

Dann wurde kurze Zeit auf das Wasserbad gestellt, bis eben wieder deutlich Reaktion eintrat, und dies so oft wiederholt, bis das Phosphorpentachlorid verschwunden war. Das Öl wurde hierauf behufs Befreiung von den Chloriden des Phosphors zweimal auf Eis getropft und umgeschüttelt.

(Ein vorausgegangener Versuch, bei dem ohne Erwärmung gearbeitet und vom unverbrauchten Phosphorpentachlorid abgessen worden war, schlug fehl. Beim Schütteln des Öles mit Eis trat starke Erwärmung ein und das Öl ging fast vollständig in Lösung. Durch Ausäthern wurde eine Flüssigkeit gewonnen, die bei 12 *mm* größtenteils unter 100° destillierte. Nur etwa ein Viertel vom Gewicht des angewandten Diacetins ging bei 100 bis 127° über.)

Das vom Eiswasser getrennte und unter Anwendung von Äther gesammelte Öl gab bei 12 *mm* folgende Fraktionen: bis 81° (5 *g*), 81 bis 83° (7 *g*), 83 bis 113° (8 *g*), 113 bis 115·5° (21 *g*), 115·5 bis 124° (3 *g*), 124 bis 126° (5 *g*), 126 bis 139° (5 *g*), 139 bis 142° (3 *g*).

Die **Fraktion 81 bis 83°** erwies sich als ein Dichlorpropylacetat.

0·2679 *g* gaben 0·3458 *g* CO₂ und 0·1140 *g* H₂O.

Gef. C 35·21, H 4·760/10; ber. f. C₅H₈O₂Cl₂ C 35·10, H 4·710/10.

Die Substanz hat einen schwach ätherartigen Geruch und siedet unter 755 *mm* Druck bei 191 bis 192° (korr.).

Da sie niedriger siedet als das bei der Acetylierung des s-Dichlorhydrins entstehende Produkt (siehe das Folgende), so

ist sie als α -Aceto- $\beta\gamma$ -dichlorhydrin ($\alpha\beta$ -Dichlorhydrinacetat, Acetat des 2, 3-Chlorpropanol [1]) anzusprechen. Sie ist wahrscheinlich identisch mit dem von Franchimont¹ aus Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid erhaltenen Körper (Siedepunkt 188 bis 190°) und vielleicht auch der Hauptbestandteil des von Henry² untersuchten Einwirkungsproduktes von Acetylchlorid auf *s*-Dichlorhydrin (Siedepunkt 194 bis 195°, $d^8 = 1.274$), da bei dieser Reaktion Umlagerung durch Zwischenvorgänge nicht ausgeschlossen ist. Denselben Stoff haben endlich auch Tornoe³ aus α -Dichlorhydrin und de la Aceña⁴ aus Allylalkohol dargestellt, aber wahrscheinlich nicht rein (Siedepunkt 115 bis 120° bei 40 mm, $d^{15} = 1.1677$).

Zum Vergleich wurde auch β -Aceto- $\alpha\gamma$ -dichlorhydrin durch Acetylierung von *s*-Dichlorhydrin mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure dargestellt. Es siedet unter 12 mm bei 86° und hat die Dichte $d_{15}^{14.5} = 1.269$. Es wurde bereits auf anderen Wegen von Berthelot und Luca,⁵ von Truchot,⁶ dann von Bigot⁷ (Siedepunkt 204°) aus symmetrischem Dichlorhydrin und Essigsäureanhydrid, aber ohne Schwefelsäurezusatz (im Einschmelzrohr oder unter Zusatz von Chlorzink) und von Tornoe aus *s*-Dichlorhydrin und Acetylchlorid dargestellt. In unreinem Zustand hat Seelig⁸ diesen Körper aus *s*-Dichlorhydrin und Essigsäureanhydrid erhalten, ferner de la Aceña⁴ aus Triacetin und HCl (Siedepunkt 115 bis 120° bei 40 mm, $d^{15} = 1.1618$).

Bei längerem Stehen des α -Aceto- $\beta\gamma$ -Dichlorhydrins tritt (wahrscheinlich unter Mitwirkung des Wasserdampfes der

¹ Rec., 1, 43 (1882).

² Ber., 4, 704 (1871).

³ Ber. D. ch. G., 24, 2677 (Siedepunkt 199 bis 202°). Den Siedepunkt des Isomeren aus α -Dichlorhydrin gibt er zu 196° an. Vielleicht sind die Siedepunkte verwechselt.

⁴ C. R., 139, 868 (1904).

⁵ J. B. f. Ch., 1857, 478 (Siedepunkt 205°).

⁶ Ann. Chem. Pharm., 138, 297 (1866). Er gibt den Siedepunkt 202 bis 203° (740 mm) und $d^{11} = 1.283$.

⁷ Ann. chim. phys. (6), 22, 492 (1891).

⁸ Ber. 24, 3470 (1891).

Luft) teilweise Zersetzung ein. Bei neuerlicher Fraktionierung bekam man einen ziemlich bedeutenden Vorlauf, der mit Wasser ein darin unlösliches Öl (Epichlorhydrin und Chlorallylacetat?) und eine Lösung gab, die Essigsäure (etwa 6% des Vorlaufes) und auch etwas Salzsäure enthielt.

Durch sechsstündiges Erhitzen von 8 g des α -Aceto- β - γ -chlorhydrins mit 15.6 g Bleioxyd und 1.05 g Wasser im Einschmelzrohr auf 100° wurde nur ein Drittel des Chlors als Chlorblei herausgenommen. Der Versuch wurde vorerst nicht weiter verfolgt.

Die **Fraktion 113 bis 115.5°** ist das auch aus β -Chlorhydrin erhaltene β -Chlorhydrinmonoacetat.

I. 0.2882 g gaben 0.4171 g CO₂ und 0.1456 g H₂O.

II. 0.2568 g gaben 0.2404 g AgCl.

Gef. C 39.47, H 5.65, Cl 23.16%; ber. f. C₅H₉O₃Cl C 39.34, H 5.95, Cl 23.25%.

Die **Fraktion 124 bis 126°** war β -Chlorhydrindiacetat.

0.2410 g gaben 0.3834 g CO₂ und 0.1324 g H₂O.

Gef. C 43.39, H 6.15%; ber. f. C₇H₁₁O₄Cl C 43.18, H 5.70%.

Die **Fraktion 139 bis 142°** war unreines Diacetin.

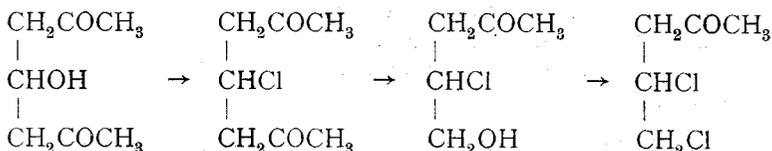
0.2207 g gaben 0.3789 g CO₂ und 0.1277 g H₂O.

Gef. C 46.81, H 6.48%; ber. f. C₇H₁₂O₅ C 47.71, H 6.87%.

Die mangelhafte Übereinstimmung deutet auf eine Verunreinigung mit chlorhaltigen Produkten hin. Jedenfalls ist es aber auffallend, daß die Fraktion gerade beim Siedepunkt des isomeren Diacetins übergang. Es kann also nicht als ausgeschlossen betrachtet werden, daß in geringem Maße Umlagerung des angewandten Diacetins in das isomere eintrat.

Der Umstand, daß nur das eine der beiden Chlorhydrindiacetate, und zwar das des β -Chlorhydrins isoliert werden konnte, und daß das Hauptprodukt der Reaktion (das Chlorhydrinmonoacetat) ebenfalls das Chlor in β -Stellung hat, machen es wahrscheinlich, daß das bei 149° (12 mm) siedende

Diacetin $\alpha\gamma$ -Diacetin ist. Die chlorhaltigen Reaktionsprodukte können dann nach folgender Reaktionsfolge entstanden sein:



3. Einwirkung von Schwefelchlorür.

135 g Diacetin wurden in drei gleiche Teile geteilt und mit zusammen 84 g Schwefelchlorür 40 Minuten unter Umschütteln am Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen und vom ausgeschiedenen Schwefel so gut als möglich abfiltriert; doch ging immer etwas feinverteilter Schwefel durchs Filter. Beim nachfolgenden Destillieren ging der Schwefel mit über. Aus den niedriger siedenden Anteilen konnte er durch wiederholtes Destillieren entfernt werden. Die über 126° (12 mm) siedenden Fraktionen aber waren immer wieder von Schwefel getrübt und konnten nur durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff davon befreit werden. Bei den niedriger siedenden Fraktionen ist dies nicht möglich, da sie in Schwefelkohlenstoff zu leicht löslich sind.

Nach dreimaliger Fraktionierung bei 12 mm Druck waren folgende Fraktionen vorhanden: Vorlauf 6·2 g, 81 bis 82° (25 g), 82 bis 113° (6·9 g), 113° (13 g), 113 bis 124° (10 g), 124 bis 126° (22·5 g), 126 bis 138° (12·8 g), 139 bis 144° (20 g).

Die Fraktion 81 bis 82° war wieder das Acetat des $\alpha\beta$ -Dichlorhydrins.

I. 0·2372 g gaben 0·3068 g CO₂ und 0·1043 g H₂O.

II. 0·4760 g gaben 0·7945 g AgCl.

Gef. C 35·27, H 4·92, Cl 41·28%; ber. f. C₅H₈Cl₂O₂ C 35·10, H 4·71, Cl 41·47%.

Die Fraktion 113° zeigte bei Atmosphärendruck einen Siedepunkt von ungefähr 230° (unscharf) und gab bei der

Acetylierung ein Produkt vom Siedepunkt 124° (11 bis 12 *mm*). Sie war daher β -Chlorhydrinmonoacetat.

I. 0·3450 *g* gaben 0·4988 CO_2 und 0·1946 *g* H_2O .

II. 0·2259 *g* gaben 0·2130 *g* AgCl .

Gef. C 39·43, H 6·31, Cl 23·32%; ber. f. $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}$ C 39·34, H 5·95, Cl 23·25%.

Die Fraktion 124 bis 126° war β -Chlorhydrindiacetat.

I. 0·2340 *g* gaben 0·3725 *g* CO_2 und 0·1178 *g* H_2O .

II. 0·1727 *g* gaben 0·1255 *g* AgCl .

III. 0·2066 *g* gaben 0·1522 *g* AgCl .

IV. 0·2564 *g* gaben bei der Acetylbestimmung nach Wenzel mit H_2SO_4 (1 : 3) ein Destillat, welches $29\cdot58 \text{ cm}^3$ 0·1028 normale KOH verbrauchte. Dasselbe enthielt jedoch (trotz des Ag_2SO_4 -Zusatzes bei der Verseifung) HCl (Verbrauch $0\cdot8 \text{ cm}^3$ 0·1025 normale AgNO_3) und SO_2 (Verbrauch 24 cm^3 0·01014-normale Jodlösung).

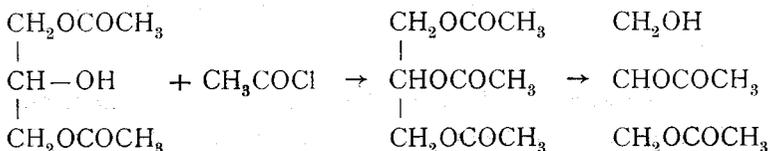
Gef. C 43·41, H 5·64, Cl II 17·97, III 18·22, CH_3CO 45·56%; ber. f. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl} = \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}(\text{COCH}_3)_2$ C 43·18, H 5·70, Cl 18·23, CH_3CO 44·23%.

Die Fraktion 139 bis 144° (20 *g*) wurde nochmals fraktioniert und gab dann 15 *g* eines bei 140 bis 142° (12 *mm*) siedenden Diacetins.

0·1932 *g* gaben 0·3371 *g* CO_2 und 0·1281 *g* H_2O .

Gef. C 47·57, H 7·42%; ber. f. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ C 47·71, H 6·87%.

Die Substanz war nach der Analyse ziemlich rein. Es ist daher unwahrscheinlich, daß sie unverändertes Ausgangsprodukt war, dessen Siedepunkt durch Verunreinigungen um 8° erniedrigt wurde. Somit muß die schon durch den Versuch mit Phosphorpentachlorid nahegelegte Annahme gemacht werden, daß Phosphorpentachlorid und Schwefelchlorür Umlagerung bewirken. Mit Rücksicht darauf, daß immer erhebliche Acetylbspaltung beobachtet wurde, könnte die Umlagerung in folgender Weise vor sich gehen:



Phosphorpentachlorid und Schwefelchlorür haben also im wesentlichen die gleichen Produkte geliefert. Der Versuch mit Schwefelchlorür hat aber β -Chlorhydrindiacetat in viel besserer Ausbeute gegeben. Hierdurch kann als bewiesen gelten, daß das bei 149° (12 mm) siedende Diacetin α - γ -Diacetin ist.

IV. Überführung des Diacetins 140 bis 142° (12 mm) in Chlorhydrinabkömmlinge.

80 g Diacetin vom Siedepunkt 140 bis 142° (aus käuflichem Diacetin) wurden in Portionen zu 10 g langsam mit 112 g Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung versetzt. (Bei Zimmertemperatur verlief die Reaktion sehr heftig.) Das Reaktionsprodukt wurde in einen mit Eis beschickten Scheidetrichter gegossen; unter der wässrigen Schicht setzte sich ein Öl ab. Als nun umgeschüttelt wurde, nahm die Menge des Öles ab und das Eis schmolz vollständig. Das übrig gebliebene, unter Anwendung von Äther gesammelte Öl (50 g) gab bei 12 bis 14 mm Druck folgende Fraktionen: Vorlauf (enthielt u. a. Essigsäure und etwas Salzsäure, 10·1 g), 108° (10 g), 110 bis 113° (3 g), 113 bis 116° (4 g), 116 bis 126° (1·8 g), 126 bis 136° (3 g), 136 bis 146° (überwiegend bei 139° , 6 g), 146 bis 150° (1·5 g).

Die **Fraktion 108°** (12 mm) war ein nicht ganz reines Chlorhydrinmonoacetat.

I. 0·3948 g gaben 0·5792 g CO_2 und 0·2162 g H_2O .

II. 0·3361 g gaben 0·3020 g AgCl.

III. 0·3984 g gaben 0·3593 g AgCl.

Gef. C 40·01, H 6·13, Cl II 22·22, III 22·30%; ber. f. $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}$ C 39·34, H 5·95, Cl 23·25%.

Bei der Acetylierung gab es ein bei 116° (12 mm) siedendes Produkt, also α -Chlorhydrindiacetat. Daher ist der bei 108° siedende Körper als ein α -Chlorhydrinmonoacetat anzusprechen, und zwar als das von Bigot¹ aus Glycid und Acetylchlorid, sowie aus Epichlorhydrin und Essigsäure dargestellte β -Aceto-chlorhydrin. Die drei Isomeren haben nach Bigot folgende

¹ Ann. chim. phys. (6), 22, 489 (1891).

Siedepunkte bei Atmosphärendruck: β -Aceto- α -chlorhydrin 218 bis 220°, Aceto- β -chlorhydrin 228 bis 231°, γ -Aceto- α -chlorhydrin 240°.¹ Nun siedet der hier erhaltene Körper bei 12 mm um 5° tiefer als das Aceto- β -chlorhydrin. Da ein Schneiden der Dampfdruckkurven bei diesen Stellungsisomeren unwahrscheinlich ist, folgt, daß es das niedriger siedende von den beiden Aceto- α -chlorhydrinen sein muß.

Die zwischen 110 bis 116° liegenden Fraktionen enthalten wahrscheinlich neben β -Aceto- α -chlorhydrin α -Chlorhydrindiacetat (Siedepunkt 116° bei 12 mm); doch konnte es nicht ganz rein gewonnen werden.

Eine bei 111° siedende Fraktion gab 20·94, die bei 113 bis 116° siedende 18·87% Cl; ber. f. $C_7H_{11}O_4Cl$ Cl 18·23%.

β -Chlorhydrindiacetat (Siedepunkt 124°, 12 mm) kann nicht in erheblicher Menge dagewesen sein, wie aus dem Ergebnis der Fraktionierung hervorgeht.

Der bei 139° siedende Anteil war unverändertes Diacetin.

0·2692 g gaben 0·4730 g CO_2 und 0·1640 g H_2O .

Gef. C 47·92, H 6·82%; ber. f. $C_7H_{12}O_5$ C 47·71, H 6·87%.

Über die Natur der um 150° übergehenden Anteile kann infolge eines unglücklichen Zufalles nichts gesagt werden. Der Siedepunkt würde darauf hindeuten, daß die Umlagerung der Diacetine mit Phosphorpentachlorid nach beiden Richtungen erfolgt.

Der Versuch bietet eine sehr erwünschte Bestätigung des aus dem Versuch mit dem Diacetin (Siedepunkt 149°) gezogenen Schlusses. Die beiden Diacetine liefern mit Phosphorpentachlorid isomere Acetochlorhydrine, die sich durch die Stellung des Chlors unterscheiden. Da das Diacetin vom Siedepunkt 140 bis 142° hierbei einen Abkömmling des α -Chlorhydrins liefert, ist es als $\alpha\beta$ -Diacetin anzusprechen.

Zu erwähnen ist noch, daß ein auffälliger Unterschied der beiden Diacetine bezüglich der Leichtigkeit der Reaktion mit

¹ Berthelot und Luca, J. B. 1857, 478 (?); Reboul, J. B. 1860, 462; Bigot a. a. o. p. 491.

Phosphorpentachlorid nicht zutage trat. Dagegen haben Grün und Corelli¹ beobachtet, daß unsymmetrische Diglyceride höherer Fettsäuren mit Thionylchlorid viel leichter reagieren als symmetrische.

V. Diacetin aus *s*-Dichlorhydrin.

Es schien wünschenswert, die Konstitution der Diacetine auch noch durch synthetische Versuche zu prüfen. Als Ausgangsmaterial schienen die Chlorhydrine geeignet, da sie schon wiederholt mit Erfolg zur Darstellung von Glycerinestern benutzt worden sind.² In der Tat zeigte sich der Erwartung gemäß, daß der als $\alpha\gamma$ -Diacetin angesprochene Körper ohne Schwierigkeit aus symmetrischem Dichlorhydrin entsteht.

20 g Dichlorhydrin wurden mit 25·5 g entwässerten und gut gepulverten Natriumacetats innig gemischt und 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Die Luft im Rohr war durch Kohlendioxyd verdrängt worden. Der Röhreninhalt wurde mit Äther aufgenommen, filtriert und der Äherrückstand im Vacuum destilliert. Es wurden zunächst 4 g erhalten, die unter 18 mm Druck bei 86° übergangen (wahrscheinlich unverändertes Dichlorhydrin, wenn auch der Siedepunkt etwas zu hoch gefunden wurde). Dann folgten weitere 4 g bei gleichmäßigem Thermometeranstieg, dann wieder eine ziemlich einheitlich übergehende Substanz, die nach mehrmaligem Fraktionieren 15 g betrug und sich durch den Siedepunkt 149 bis 152° (12 mm) und die Analyse als identisch mit der als $\alpha\gamma$ -Diacetin angesprochenen Substanz erwies.

0·2602 g gaben 0·4534 g CO₂ und 0·1638 g H₂O.

Gef. C 47·52, H 7·05%; ber. f. C₇H₁₂O₅ C 47·71, H 6·87%.

Mit Silberacetat reagiert das *s*-Dichlorhydrin am Wasserbade nur sehr träge.³ Nach fünfständigem Erhitzen wurden 80% des Dichlorhydrins unverändert zurückgewonnen (Siedepunkt 76 bis 80° bei 11 mm; am reinen Dichlorhydrin habe ich bei 11 mm den Siedepunkt 76° beobachtet). Die Menge des gebildeten Chlorsilbers betrug nur 5% der theoretischen.

¹ Chem. Zentr. 1912, II, 69.

² Krafft, Ber., 36, 4341 (1903); Guth, Chem. Zentr. 1903, I, 133.

³ Vgl. Wurtz, Ann. Chem. Pharm., 102, 339 (1857).

VI. Einwirkung von Acetaten auf α - β -Dihalogenhydrine.

Diese Reaktion sollte zur Bildung von α - β -Diacetin führen. Sie verläuft aber im Gegensatz zur Einwirkung von Natriumacetat auf *s*-Dichlorhydrin sehr unglatt.

1. β -Dibromhydrin und Natriumacetat.

Es wurde käufliches β -Dibromhydrin bei 11 *mm* Druck fraktioniert und das innerhalb eines Grades übergelende verwendet.

20 *g* β -Dibromhydrin wurden mit 15 *g* wasserfreien Natriumacetats im Einschmelzrohr 8 Stunden auf 150° erhitzt. Einmal stieg die Temperatur vorübergehend auf 200°. Im unteren Teil der Röhre bemerkte man eine kohlige Masse. Die Fraktionierung des Ätherlöslichen im Vakuum gab die Fraktionen 20 bis 40° (7 *g*), 40 bis 100° (5 *g*), 100 bis 166° (5 *g*). Vielleicht hat das Natriumacetat als Alkali gewirkt und Epibromhydrin erzeugt. Der Versuch wurde nicht weiter verfolgt, da eine leidliche Ausbeute an Diacetin nicht zu erwarten war.

2. β -Dibromhydrin und Silberacetat.

30 *g* β -Dibromhydrin und 50 *g* Silberacetat wurden gut gemischt, dann 8 Stunden am Wasserbad (wobei Dunkelgräufärbung eintrat), schließlich $\frac{3}{4}$ Stunden am Ölbad auf 200° erhitzt (dabei bemerkte man stechend riechende Dämpfe).

Nach dem Aufnehmen mit Äther erhielt man bei 14 *mm* folgende Fraktionen: 30 bis 45° (12 *g*), 45 bis 100° (0.5 *g*), 100 bis 110° (10 *g*, wohl unverändertes Dibromhydrin), 110 bis 135° (4 *g*), 135 bis 145° (5 *g*, vielleicht Diacetin), 145 bis 165° (6 *g*). Die Reaktion verläuft also sehr unglatt.

3. β -Dijodhydrin und Silberacetat.

Es wurde erwartet, daß das Dijodhydrin mit Silberacetat glatter reagieren würde. Das β -Dijodhydrin wurde nach Hübner und Lellmann¹ dargestellt.

¹ Ber., 14, 207 (1881).

40 g im Vakuum getrocknetes Dijodhydrin wurde allmählich zu 50 g Silberacetat gegeben. Da unter beträchtlicher Erwärmung und Verflüssigung Reaktion eintritt, wurde die Operation in drei Partien vorgenommen. Dabei trat ein stechender Geruch (Essigsäure) auf. Es wurde unter öfterem Verreiben einige Stunden stehen gelassen, dann mit Äther aufgenommen. Das Ungelöste enthielt fast 90% des Jodgehaltes des Dijodhydrins als Jodsilber. Das in Äther Lösliche wurde im Vakuum fraktioniert. Man erhielt hierbei folgende Fraktionen: bis 100° (10 g, enthält u. a. nach der Titration soviel Essigsäure, als einem Viertel des angewendeten Silberacetats entspricht), 100 bis 139° (1.5 g), 139 bis 142° (4.5 g), 142 bis 145° (4 g), 145 bis 150° (4.5 g), 150 bis 155° (2 g). Im Kolben blieb ein brauner Rückstand. In den bei 139 bis 150° siedenden Fraktionen schwammen weiße Nadeln, die abfiltriert wurden.

Ein zweiter Versuch mit 66 g Dijodhydrin, bei dem die Erwärmung durch Wasserkühlung und Anwendung kleiner Portionen möglichst vermieden wurde, gab sehr schlechte Ergebnisse. Das Jod wurde ebenfalls größtenteils in Jodsilber übergeführt (angewandt 0.211 Mole Dijodhydrin, erhalten 0.381 Mole AgJ), freie Essigsäure entstand noch reichlicher (angewandt 0.467 Mole Silberacetat, erhalten 0.158 Mole Essigsäure). Die Ausbeute an Fraktionen 139 bis 150° war klein, dafür wurde eine beträchtliche Menge höher siedender Substanz erhalten (139 bis 144° 9 g, 144 bis 150° 5 g, 150 bis 160° 6 g, 160 bis 164° 4 g).

Die **weißen Nadeln**, welche sich in dem Öl abgeschieden hatten, wurden durch Abpressen auf Tonplatten, dann durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Sie schmelzen unscharf bei 150°, sind löslich in Benzol, schwerer in Äther und Alkohol und sind nach dem Jodgehalt wahrscheinlich ein *Jodhydrinmonoacetat* (Monoacetat des β -Jodhydrins oder β -Acetat des α -Jodhydrins).

0.1543 g gaben 0.1468 g AgJ.

Gef. J 51.44%; ber. f. $C_5H_9O_3J$ 52.01%.

Die **zwischen 139 und 150° übergehenden Fraktionen** nähern sich in ihrer Zusammensetzung einigermaßen einem Diacetin, sind aber stark jodhaltig. Beispielsweise gab die

Fraktion 139 bis 142° des zuerst erwähnten Versuches folgende Werte:

I. 0·1585 g gaben 0·2664 g CO₂ und 0·1093 g H₂O.

II. 0·3947 g gaben 0·0697 g AgJ.

III. 0·1975 g gaben 0·0339 g AgJ.

IV. 0·2150 g verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 24·7 cm³ 0·09258 normale KOH.

Gef. C 45·82, H 7·72, CH₃CO 45·76, J II 9·54, III 9·28%; ber. f. C₇H₁₂O₅ C 47·71, H 6·87, CH₃CO 48·87, J 0%.

Die Zahlen lassen sich nicht durch ein Gemisch von Diacetin und Acetodjodhydrin erklären; ein solches Gemisch müßte ärmer an C und H sein.

Die Fraktion 145 bis 150° desselben Versuches ergab C 45·88, H 7·87, J 10·47%, die Fraktion 139 bis 144° des zweiterwähnten Versuches J 12·4%.

Es gelang in keiner Weise, diese Fraktionen von Jod zu befreien. Destillation bewirkte keine Abnahme; beim Abkühlen in einer Kältemischung krystallisierte aus dem Öl nichts aus. Nach achtmaligem Ausschütteln mit einem Gemisch von Toluol und Ligroin, in dem das Öl wenig löslich ist, war die Stärke der qualitativen Halogenreaktion nur wenig, die Ölmenge aber beträchtlich vermindert.

Eine Fraktion von unbekanntem Jodgehalt wurde neuerdings mit Silberacetat behandelt. Es trat Erwärmung ein, aber das Produkt enthielt trotzdem noch 8·8% Jod.

Ebensowenig führten Reduktionsmittel zum Ziel. Die Fraktion mit 12·4% Jod zeigte, nachdem sie in alkoholischer Lösung fünfmal mit Zinkstaub bei Zimmertemperatur behandelt worden war, und nach darauffolgendem dreistündigen Erwärmen am Wasserbad mit frischem Zinkstaub noch immer 5·1% Jod. Wurde noch Eisessig hinzugefügt, so gab der feste Abdampfrückstand bei 140 bis 150° kein Destillat. Auch Aluminiumamalgam in Alkohol entfernte das Jod nicht.

Somit mußte auf die Isolierung des Diacetins auf diesem Wege verzichtet werden.

VII. Darstellung des $\alpha\beta$ -Diacetins.

Nachdem es nicht gelungen war, aus den β -Dihalogenhydrinen ein reines Diacetin zu gewinnen, wurden als Ausgangsmaterial die Diacetyl- α -halogenhydrine gewählt.

1. α -Chlorhydrindiacetat und Silberoxyd.

18 g aus α -Monochlorhydrin bereitetes Diacetat (Siedepunkt 116° bei 12 mm) wurde mit 10 g feuchten Silberoxyds (enthaltend 8.9 g Ag_2O , aus Versehen etwas weniger als die theoretische Menge) 8 Stunden am Wasserbad erwärmt, mit Äther aufgenommen und filtriert. Das Filtrat bildete zwei Schichten. Das in Äther unlösliche Öl (4 g) war unreines Glycerin. Es ging in der Hauptsache bei 160 bis 165° (12 mm) über.

0.2349 g (Siedepunkt 160 bis 165°) gaben 0.3249 g CO_2 und 0.1862 g H_2O .

Gef. C 37.72, H 8.87%; ber. f. $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ C 39.10, H 8.75%.

Die ätherische Lösung gab bei 12 mm nach einem Vorlauf folgende Fraktionen: 107 bis 113° (2.5 g), 113 bis 119° (6 g unverändertes Chlorhydrindiacetat), 119 bis 127° (2 g), 127 bis 142° (2 g).

Der Umsatz war also sehr unvollständig und war zum Teil unter Abspaltung des Acetyls eingetreten. Ob ein Ersatz des Silberoxyds durch Silbernitrit ein besseres Ergebnis liefern würde, ist zweifelhaft. Wenigstens hat Grün¹ in einer nach Abschluß dieser Versuche erschienenen Arbeit mit der Einwirkung von Silbernitrit auf β -Acetodichlorhydrin kein günstiges Ergebnis erzielt.

2. α -Jodhydrindiacetat und Silberoxyd.

α -Chlorhydrindiacetat wurde in Portionen zu 10 g mit Jodkalium 13 Stunden auf 150° erhitzt. Zuerst wurden je 8.5 g Jodkalium zugesetzt und dann nach je einer Stunde je 1 g, so daß im ganzen ungefähr 20 g zugesetzt wurden. Dann wurde filtriert, mit Äther nachgewaschen und destilliert. Die Hauptmenge ging bei 12 mm bei 110 bis 130° (in der Hauptsache von 120° an) als dunkelgefärbte Flüssigkeit über. Diese ist weit entfernt, reines Jodhydrindiacetat zu sein; wohl aber ist das Chlor größtenteils durch Jod ersetzt.

¹ Ber. D. ch. G., 43, 1289 (1910).

Bei einem Vorversuch wurde eine durch 19stündiges Erhitzen mit Jodkalium auf 150° gewonnene Probe vom Siedepunkt 130 bis 135° (12 mm) analysiert.

0·4178 g gaben 0·2166 g AgCl + AgJ und daraus durch Behandeln im Chlorstrom 0·1360 AgCl.

Gef. J 26·77, Cl 0·560/0; ber. f. $C_7H_{11}O_4J$ J 44·370/0.

Das beigemengte jodfreie Produkt kann vielleicht Acetate des Propylenglykols enthalten.

Das rohe, bei 110 bis 130° siedende Jodhydrindiacetat wurde mit einem starken Überschuß ($\frac{2}{3}$ seines Gewichtes) Silberoxyd und etwas Wasser vermischt, wobei eine ziemliche Erwärmung und ein ätherartiger Geruch auftrat, dann 3 Stunden am Wasserbad erhitzt. Hernach wurde mit Äther aufgenommen, filtriert, mit Chlorcalcium getrocknet und mehrmals bei 12 mm destilliert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten: 116 bis 130° (25 g), 130 bis 140° (8 g), 140 bis 142° (19 g), 142 bis 150° (5 g).

Die Fraktion 116 bis 130° scheint bei neuerlicher Behandlung mit Silberoxyd keine erheblichen Mengen der bei 140 bis 142° siedenden Substanz mehr zu geben.

Die Fraktion 140 bis 142° war ein noch schwach halogenhaltiges Diacetin. Das daraus erhaltene Halogensilber war fast weiß und bestand sehr wahrscheinlich überwiegend aus Chlorsilber infolge eines kleinen Chlorgehaltes des Jodhydrindiacetates, der schwerer reagierte.

I. 0·2785 g gaben 0·4846 g CO_2 und 0·1656 g H_2O .

II. 0·2969 g gaben 0·0052 g Halogensilber.

Eine unter Beimischung unreiner Fraktionen neuerdings mit Silberoxyd behandelte Probe gab folgende Zahlen:

III. 0·3438 g gaben 0·6030 g CO_2 und 0·2031 g H_2O .

IV. 0·3390 g gaben 0·0047 g Halogensilber.

Gef. C I 47·44, H I 6·66, Cl II 0·43 oder J II 0·95, C III 47·83, H III 6·61, Cl IV 0·34, J IV 0·75, im Mittel C 47·63, H 6·63, Cl 0·39 (oder J 0·850/0); ber. f. $C_7H_{12}O_5$ C 47·71, H 6·87, Halogen 0/0; für ein Gemisch von 97·860/0 $C_7H_{12}O_5$ und 2·140/0 $C_7H_{11}O_4Cl$ C 47·61, H 6·84, Cl 0·390/0; für ein Gemisch von 98·09 $C_7H_{12}O_5$ und 1·910/0 $C_7H_{11}O_4J$ C 47·35, H 6·81, J 0·850/0.

Durch neuerliches zwölfstündiges Behandeln der Fraktion 140 bis 142° mit feuchtem Silberoxyd am Wasserbad konnte sie annähernd halogenfrei erhalten werden, allerdings mit

großem Verlust an Substanz. Es wurden nur 10% mit dem Siedepunkt 140 bis 142° (12 *mm*) wiedergewonnen, die mit Kupferoxyd in der Flamme noch immer eine schwache Grünfärbung zeigten.

I. 0·3126 *g* gaben eine unwägbare Trübung von Halogensilber.

II. 0·3210 *g* gaben 0·5617 *g* CO₂ und 0·1984 *g* H₂O.

Gef. C 47·72, H 6·92%; ber. f. C₇H₁₂O₅ C 47·71, H 6·87%.

Diese Bildungsweise des bei 140 bis 142° siedenden Diacetins ist ein weiterer Beweis dafür, daß es das unsymmetrische $\alpha\beta$ -Diacetin ist.
