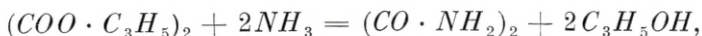


EN FORBEDRET FREMSTILLINGSMÅDE
FOR ALLYLALKOHOL OG EN KRITISK GENNEMGANG
AF DE TIDLIGERE KENDTE METHODER.

AF

AGNES HOFF.

Allylalkohol er første Gang fremstillet og beskrevet af HOFMANN & CAHOURS (A. 102, 285); de fremstiller den dels af Allyloxalat ved Indvirkning af tør Ammoniak, hvorved dannes Oxamid og Allylalkohol:



dels ved Forsæbning af forskellige andre Alkylsalte, f. Eks. Allylacetat, -butyrat og -benzoat, med Kaliumhydroxyd. Udgangsmaterialet for Fremstilling af disse Alkylsalte var Allyljodid, som kort Tid iførvejen for første Gang var fremstillet og identificeret af BERTHELOT & LUCA (A. ch. ph. [3] 43, 257).

Denne første Fremstillingsmaade har imidlertid nu kun historisk Interesse; Allylalkoholen er senere blevet fremstillet paa mange andre Maader, af hvilke her skal nævnes: 1. ved Brintning af Akrolein, 2. ved Indvirkning af Natrium paa Diklorhydrin, 3. ved Hydrolyse af Allyljodid og 4. ved Reduktion af Glycerin med Oxalsyre. Af disse Fremstillingsmaader er den sidste absolut den bedste, men ingen af dem kan imidlertid siges at være helt tilfredsstillende; i det følgende vil jeg gennemgaa dem alle og vise, at Allylalkohol

langt lettere og bedre lader sig fremstille ved Reduktion af Glycerin med Myresyre.

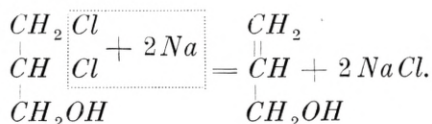
1. Brintning af Akrolein.

Akroleinets Brintning er undersøgt af LINNEMANN (A. 125, 315 og A. Spl. III, 257) og CLAUS (B. 3, 404), der prøver at reducere det med Brint in statu nascendi dels i alkalisk, dels i sur Vædske, og endelig af SABATIER & SENDE-RENS (A. ch. ph. [8] 4, 398), der bruger Brint med Nikkel som Katalysator. Resultatet af disse Undersøgelser er, at i alkalisk Vædske bliver Akroleinet polymeriseret eller reduceret til Propylalkohol, i sur Vædske bliver det reduceret til en Blanding af Propylalkohol og Allylalkohol; Reduktionen efter SABATIER & SENDERENS' Methode giver efter Forsøgsbetingelserne enten Propylalkohol eller Propionaldehyd.

Den eneste af disse Reduktionsmetoder, der fører til Dannelsen af Allylalkohol, er Reduktionen i sur Vædske, men da Allylalkohol fremstillet paa denne Maade altid vil være stærkt forurennet med Propylalkohol, hvorfra det ikke let lader sig skille, og da Akrolein er et ubehageligt Udgangsmateriale paa Grund af sin store Polymerisationsevne, vil man næppe kunne tænke sig Reduktionen af Akrolein som Fremstillingsmaade for Allylalkohol.

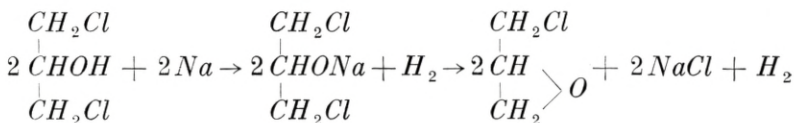
2. Indvirkning af Natrium paa Diklorhydrin.

Det har vist sig, at naar man behandler Diklorhydrin, baade symmetrisk og usymmetrisk, med Natrium, faar man blandt Reaktionsprodukterne Allylalkohol. Denne Reaktion forklares let, naar Talen er om usymmetrisk Diklorhydrin, idet Processen da kun bestaar i en simpel Klorfraspaltning:



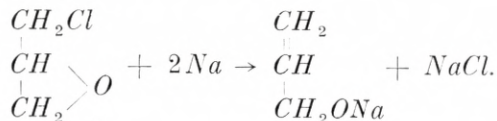
Den tilsvarende Reaktion ved det symmetriske Diklorhydrin vilde give Trimethylenalkohol $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{CHOH}$. Skønt man kender Trimethylen og flere Afledninger deraf, f. Eks. Methyltrimethylen $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ og Trimethylenedicarbonsyre $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{CH} \begin{array}{l} \langle \text{COOH} \\ \langle \text{COOH} \end{array}$, synes Trimethylenalkohol ikke at eksistere, og Erfaringen har vist, at ved denne Proces, hvor man skulde vente at faa den, faar man i Stedet for Allylalkohol. Hvorledes Processen foregaar, ved man ikke. Man kunde maaske tænke sig, at der i Trimethylenalkoholens treleddede Ring af en eller anden Grund er en saadan »Spænding«, at den ikke er bestandig, men maa sprænges i Dannelsesøjeblikket og samtidig omlejres til Allylalkohol.

Man har ment, at Epiklorhydrin var Mellemprodukt ved Dannelsen af Allylalkohol, og begrundet det med, at det fandtes blandt Reaktionsprodukterne. Dannelsen af Epiklorhydrin kan forklares ved, at Natriumet først indvirker paa Hydroxylgruppen under Dannelse af Alkoholat og dernæst forbinder sig med et Kloratom fra et af Nabokulstofatomerne og danner Epiklorhydrin:



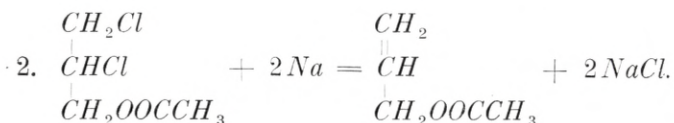
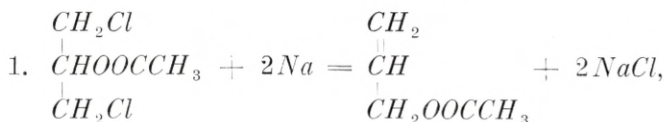
Hvorledes Allylalkohol derefter skulde dannes af Epiklorhydrin og Natrium, bliver vanskeligere at forklare; man maa tænke sig, at to Natriumatomer indvirker paa et Molekyle Epiklorhydrin under Dannelse af Natriumklorid og

Natriumalkoholat, som derefter ved en paafølgende Behandling med Vand giver Allylalkohol:



Hvis denne Forklaring skulde være rigtig, maatte man kunne fremstille Allylalkohol af Epiklorhydrin og Natrium, men baade HÜBNER & MÜLLER (A. 159, 184) og TORNØE (B. 24, 2676) har vist, at dette ikke lader sig gøre.

Derimod har TORNØE vist, at Epiklorhydrin ikke behøver at være Mellemprodukt; han behandler baade symmetrisk og usymmetrisk Diklorhydrin med Acetylklorid, hvorved der dannes de tilsvarende Eddikeæthere; disse Alkylsalte rectificerer han og behandler dem derpaa hver for sig med Natrium, og i begge Tilfælde faar han Allylacetat:



Da der i dette Tilfælde ikke findes noget Brintatom, der kan ombyttes med Natrium, er en Reaktion, der svarer til Dannelsen af Epiklorhydrin, udelukket.

Tilbage staar da at forklare Processen som en simpel Klorfraspaltning, som for det symmetriske Diklorhydrins Vedkommende ledsages af en Omløjring.

Efter dette skulde man paa Forhaand vente, at usymmetrisk Diklorhydrin vilde give størst Udbytte af Allylalkohol.

Indvirkningen af Natrium paa usymmetrisk Diklorhydrin (Kgp. 184° , fremstillet af Allylchlorid og Klorundersyring) er undersøgt af GEYERFELT (A. 154, 249), der faar et Produkt, der »koger ved 88° — 93° , lugter som Allylalkohol, og som ved Iltning giver Akrolein«.

Reaktionen mellem symmetrisk Diklorhydrin og Natrium er undersøgt af HÜBNER & MÜLLER (A. 159, 168) og TORNØE (B. 21, 1282), der viser, at der dannes Allylalkohol i betydelige Mængder. HÜBNER & MÜLLER bruger til disse Forsøg først Diklorhydrin fremstillet af Saltsyre og Glycerin og viser, at det ved Behandling med Natrium giver Allylalkohol. Dette Diklorhydrin har imidlertid ikke noget konstant Kogepunkt, men kan skilles i to Hovedfraktioner med Kgp. 174° — 176° og 181° — 184° , svarende til, at det er en Blanding af symmetrisk og usymmetrisk Diklorhydrin. Nu har det vist sig, at man ved at addere Klorbrinte til Epiklorhydrin faar et Diklorhydrin med konstant Kogepunkt ved 175° , medens man ved Addition af Klor til Allylalkohol faar et andet Diklorhydrin med Kgp. 182° . For at se, hvilket af disse Diklorhydriner, der er det symmetriske, behandler HÜBNER & MÜLLER det førstnævnte Diklorhydrin (Kgp. 175°) med Natrium og faar da Allylalkohol, hvoraf de slutter, at dette er det usymmetriske Diklorhydrin, og det andet maa da være det symmetriske.

Ser man paa Dannelsesmaaden for disse to Diklorhydriner, kan der næppe være Tvivl om, at Allylalkohol ved Addition af Klor giver usymmetrisk Diklorhydrin, at det altsaa er det usymmetriske, der har Kgp. 182° , og MARKOWNIKOFF (A. 208, 349) viser da ogsaa senere, at det er det symmetriske, der koger ved 175° , da det ved Iltning giver Dikloracetone.

For at prøve, om symmetrisk Diklorhydrin ved Behandling med Natrium virkelig kunde give Allylalkohol, gjorde jeg HÜBNER & MÜLLER'S Forsøg efter.

9,2 gr (0,4 Mol) Natrium skæres i Skiver og anbringes under 50 ccm Æther i en $\frac{1}{2}$ Ltr. Kolbe forbunden med Tilbagesvaler og Skilletragt; fra Skilletragten tildryppes 25,8 gr (0,2 Mol) symmetrisk Diklorhydrin (Kahlbaums Præparat) opløst i 50 ccm vandfri Æther; Reaktionen reguleres ved Afkøling i Isvand. Reaktionsblandingen henstaar til næste Dag, hvorefter der tilsættes 100 ccm Vand for at opløse det udskilte Natriumklorid og omdanne muligt tilstedeværende Alkoholat til Alkohol. Kolben sættes nu i Forbindelse med et Fraktionsapparat med Opsats og underkastes brudt Destillation. Første Fraktion bestaar af Æther, anden Fraktion 80° — 99° vejer 37,3 gr, heraf udsaltes Allylalkoholen med Kaliumkarbonat, og den destilleres paany paa Paraffinbad; Kgp. 88° — 99° , vejer 5,9 gr.

I dette Destillat bestemmes Mængden af Allylalkohol ved Titring med Brom i Kaliumbromid. Titringen udføres saaledes, at der til den afvejede Mængde Allylalkohol sættes et lille Overskud af Brom, saaledes at Vædsken holder sig gul; der tilsættes derefter Jodkalium, og det frigjorte Jod titreres tilbage med Natriumthiosulfat. Denne Methode er angivet og gennemprøvet af WALLACE & ATKINS (J. ch. soc. Lond. 101, 1179).

I dette Tilfælde blev der afvejet 1,298 gr, der ved Titring brugte 23,52 ccm 1,056 n Bromopløsning. Destillatet har da indeholdt 3,279 gr Allylalkohol, og Udbyttet har været 28,2 %.

Da jeg ikke kunde være sikker paa, at det Diklorhydrin, jeg arbejdede med, ikke indeholdt noget usymmetrisk Diklorhydrin, vilde jeg prøve Produktets Renhed ved at bestemme dets Kogepunkt. 50 gr blev afvejet og destilleret i et almindeligt Destillationsapparat, 1,8 gr destillerede over under 180° , 33,6 gr destillerede mellem 180° — 190° . Da det symmetriske Diklorhydrin koger ved 176° , det usymmetriske ved 184° , kunde Kogepunktet altsaa ingen Oplys-

ning give om, hvorvidt Præparatet fortrinsvis indeholdt symmetrisk eller usymmetrisk Diklorhydrin.

For derfor at naa til et Resultat maatte jeg gaa til en Rensning af Diklorhydrinet, idet jeg først omdannede det til Epiklorhydrin, der derefter ved Addition af Klorbrinte skulde give det symmetriske Diklorhydrin. Epiklorhydrinet havde Kogepunktet 114° — 116° og gav ved Behandling med Saltsyre et Diklorhydrin, der efter at være rectificeret 2 Gange havde Kgp. $175^{\circ},9$ — $176^{\circ},2$.

Med dette Diklorhydrin udførtes følgende Forsøg.

9,2 gr Natrium skæres i Skiver og anbringes under 50 ccm Æther i samme Apparat som før; der tildryppes en Opløsning af 25,8 gr symmetrisk Diklorhydrin i 50 ccm vandfri Æther. Reaktionen forløber voldsomt og maa reguleres ved Afkøling. Næste Dag tilsættes 80 ccm Vand, og Reaktionsproduktet underkastes brudt Destillation, idet der varmes paa Paraffinbad. 1ste Fraktion 34° — 44° vejer 60,6 gr, bestaar af Æther, 2den Fraktion 80° — 99° vejer 37,0 gr, udsaltes med 33 gr Kaliumkarbonat og rectificeres over 3 gr Kaliumkarbonat. Destillatet vejer 5,5 gr, Kgp. 93° — 99° . Heraf afvejes 0,4110 gr, der ved Titring bruger 8,90 ccm 1,156 n Bromopløsning. Destillatet har da indeholdt 4,00 gr Allylalkohol, Udbyttet har været 34,4%.

Dette Forsøg viser da, at symmetrisk Diklorhydrin ved Behandling med Natrium giver Allylalkohol.

Et tilsvarende Forsøg blev gjort med usymmetrisk Diklorhydrin.

Det usymmetriske Diklorhydrin blev fremstillet af Allylalkohol og tørt Klor. Det rensede Produkt havde Kgp. 181° — 185° , Hovedmængden destillerede ved 182° . Dette Diklorhydrin blev brugt til følgende Forsøg.

9,2 gr Natrium skæres i Skiver og anbringes under 50 ccm Æther i det sædvanlige Apparat; der tildryppes en Opløsning af 25,8 gr Diklorhydrin i 50 ccm Æther. I Modsætning til

forrige Forsøg forløber Reaktionen her trægt, saa at Afkøling er unødvendig. Reaktionsblandingen henstaar til næste Dag. Skønt der her ligesom ved de andre Forsøg kun var anvendt 2 Atomer Natrium paa eet Molekyle Diklorhydrin, og man dog kunde vente, at der kunde bruges 3 Atomer (hvis Endeproduktet var Allylalkoholat), er der i Modsætning til de forrige Forsøg noget ubrugt Natrium tilbage; dette Natrium fjernes, og til den øvrige Reaktionsblanding sættes der da 120 ccm Vand for at faa det udskilte Natriumklorid opløst og eventuelt dannet Alkoholat sønderdelt. Kolben forbindes derefter med et Fraktionsapparat, og Blandingen underkastes brudt Destillation. 1ste Fraktion 35°—38° bestaar af Æther, 2den Fraktion 80°—99° vejer 58 gr, udsaltes med 55 gr Kaliumkarbonat, giver da kun 3,5 ccm Olie, der skilles fra og destilleres over lidt Kaliumkarbonat; giver 1,6 gr, Kgp. 93°—96°. Af Destillatet afvejes 0,6538 gr, der titreres med 14,72 ccm 1,043 n Bromopløsning; Destillatet har da indeholdt 1,09 gr Allylalkohol, og Udbyttet har været 9,4%.

Skønt man paa Forhaand skulde vente, at usymmetrisk Diklorhydrin vilde give størst Udbytte af Allylalkohol, kom jeg altsaa her til det overraskende Resultat, at det modsatte var Tilfældet. Heraf at slutte, at det er symmetrisk Diklorhydrin, der har Kgp. 182°, usymmetrisk, der har Kgp. 174°, vilde sikkert være forhastet, da det er vægtige Grunde, der taler for det modsatte; der kunde derimod være Rimelighed for at antage, at Epiklorhydrin dannes lettere af usymmetrisk end af symmetrisk Diklorhydrin, da den primære Alkoholgruppe muligvis lettere danner Alkoholat end den sekundære, og naar der først er dannet Epiklorhydrin, er jo Muligheden for Dannelsen af Allylalkohol udelukket. Da det kun var min Hensigt med dette Arbejde at undersøge Betingelserne for Fremstillingen af Allylalkohol, er jeg ikke gaaet nærmere ind paa Spørgsmaalet, men haaber senere at komme tilbage hertil.

Resultatet af disse Undersøgelser er da, at medens der ved Indvirkning af Natrium paa symmetrisk Diklorhydrin dannes Allylalkohol i betydelige Mængder, synes der ved det usymmetriske Diklorhydrin at foregaa andre Reaktio-
ner og Allylalkoholdannelsen er her ganske underordnet.

3. Hydrolyse af Allyljodid.

En anden Methode til Fremstilling af Allylalkohol, der ved første Øjekast kunde se noget fristende ud, er angivet af NIEDERIST (A. 196, 349).

Han behandler forskellige Alkoholradikalers Halogenforbindelser med Overskud af Vand og finder, at de hydrolyseres, idet der dannes Halogenbrinte og Alkohol. Blandt andet behandler han Allyljodid med Vand og faar da Jodbrinte og Allylalkohol; om denne Allylalkohol siger han, at den er meget ren, og Udbyttet er næsten kvantitativt, og han anbefaler derfor Methodens til Fremstilling af ren Allylalkohol.

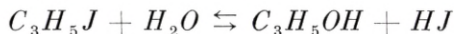
Hans Forsøg gentog jeg, idet jeg varmede 20,8 gr Allyljodid og 400 gr Vand paa Dampbad i en 1 Ltr. Kolbe med Tilbagesvaler. Allerede efter 18 Timers Forløb er Allyljodidet gaaet i Opløsning. Opvarmningen fortsættes ialt 66 Timer. Tillbage i Kolben var der 408,5 gr; 20,3 gr (væsentlig Vand) var altsaa dampet bort.

Jodbrinten blev bestemt ved Titration med Baryt; 8,5 gr forbrugte 12,45 ccm 0,200 n Baryt; Udbyttet af Jodbrinten var da 96,6%. For at bestemme Allylalkoholen blev 309,6 gr neutraliseret med stort Overskud af fast Kaliumkarbonat, og Allylalkoholen sammen med noget Vand blev dernæst destilleret af. Destillatet vejede 59,3 gr, heraf blev 11,15 gr titreret med 27,1 ccm 1,00 n Bromopløsning. Udbyttet af Allylalkohol var da 76,8%. Grunden til, at Udbyttet af Allylalkohol var saa meget mindre end Udbyttet af Jodbrinte,

maa søges i, at noget Allylalkohol er dampet bort ved den lange Opvarmning. Forsøget blev da gentaget med den Forandring, at der nu blev varmet i lukket Flaske.

20 gr Allyljodid blev varmet paa Dampbad 2 Døgn sammen med 433 gr Vand. 9,81 gr blev titreret med 12,58 ccm 0,200 n Baryt. Udbyttet af Jodbrinte har da været 97,5%. Til 431,8 gr blev der sat 50 gr Kaliumkarbonat, og Allylalkoholen sammen med noget Vand blev destilleret af. Destillatet vejede 118,6 gr; heraf blev 14,22 gr titreret med 24,97 ccm 1,056 n Bromopløsning. Udbyttet af Allylalkohol har da været 96,8%, hvilket stemmer udmærket med Udbyttet af Jodbrinte.

Da man omvendt kan fremstille Allyljodid af Jodbrinte og Allylalkohol, maa Processen.



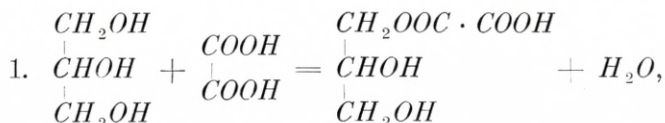
være reciprok, og Forsøget viser da, at ved de Fortyndinger, der er Tale om her, ligger Ligevægten langt ude tilhøjre.

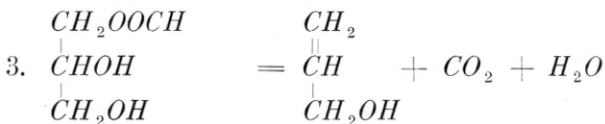
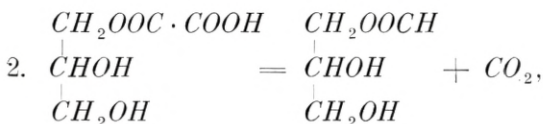
Det kunde maaske se lidt fristende ud paa Grund af det store Udbytte at fremstille Allylalkohol paa denne Maade, men dels er Allyljodid et altfor kostbart Udgangsmateriale, dels er den vundne Allylalkohol saa stærkt fortyndet, at det i hvert Tilfælde ikke kan betale sig at fremstille den vandfrie Allylalkohol heraf.

4. Reduktion af Glycerin med Oxalsyre.

Den eneste Maade, hvorpaa man hidtil let har kunnet fremstille større Mængder af Allylalkohol, er efter TOLLENS' almindelig kendte Methode ved Opvarmning af Glycerin med Oxalsyre (A. 156, 129).

Reaktionen foregaar som bekendt efter Ligningerne:





Af disse foregaar 1. og 2. under 150° , 3. først over 200° . Monoformin er altsaa Mellemprodukt ved Reaktionen, og for at se, om det er Myresyren, der virker reducerende paa Glycerinet, opvarmer TOLLENS Glycerin med Myresyre, som tilsættes portionsvis; til 50 gr Glycerin sætter han efterhaanden 70 gr 56%’s Myresyre og faar da fremstillet 8 gr Allylalkohol; dette svarer til et Udbytte paa 16,2% af Myresyren, 25,4% af Glycerinet. Forøvrigt tillægger TOLLENS ikke dette Forsøg videre Betydning.

For at fremstille Allylalkohol ophedes Oxalsyre og Glycerin sammen i passende Mængdeforhold i en Retort med Forlag. Ved 100° — 150° destillerer Vand af sammen med noget Myresyre, som opstaar, idet Vandet hydrolyserer noget af det dannede Monoformin. Destillatet 200° — 250° indeholder al Allylalkoholen, som udsaltes heraf med Kaliumkarbonat, befries for Akrolein ved Henstand med Kaliumhydroxyd og renses ved Destillation. Overskudet af Glycerin, der bliver tilbage i Retorten, kan benyttes igen efter Tilsætning af mere Oxalsyre.

Udbyttet beregnet paa Oxalsyren bliver 35—40%, beregnet paa Glycerinet højst 20%; det bliver størst, naar man arbejder med rene Stoffer, men kan falde betydelig, hvis Oxalsyren er alkaliholdig, idet TOLLENS har vist, at Alkalier, der ikke er bundet til en stærk Syre, sætter Udbyttet stærkt ned; dog kan der bødes herpaa ved Tilsætning af Ammoniumklorid (MÜNDE & TOLLENS, A. 167, 222 Anm.).

Reaktionens Forløb kan følges ved Analyse af den ud-

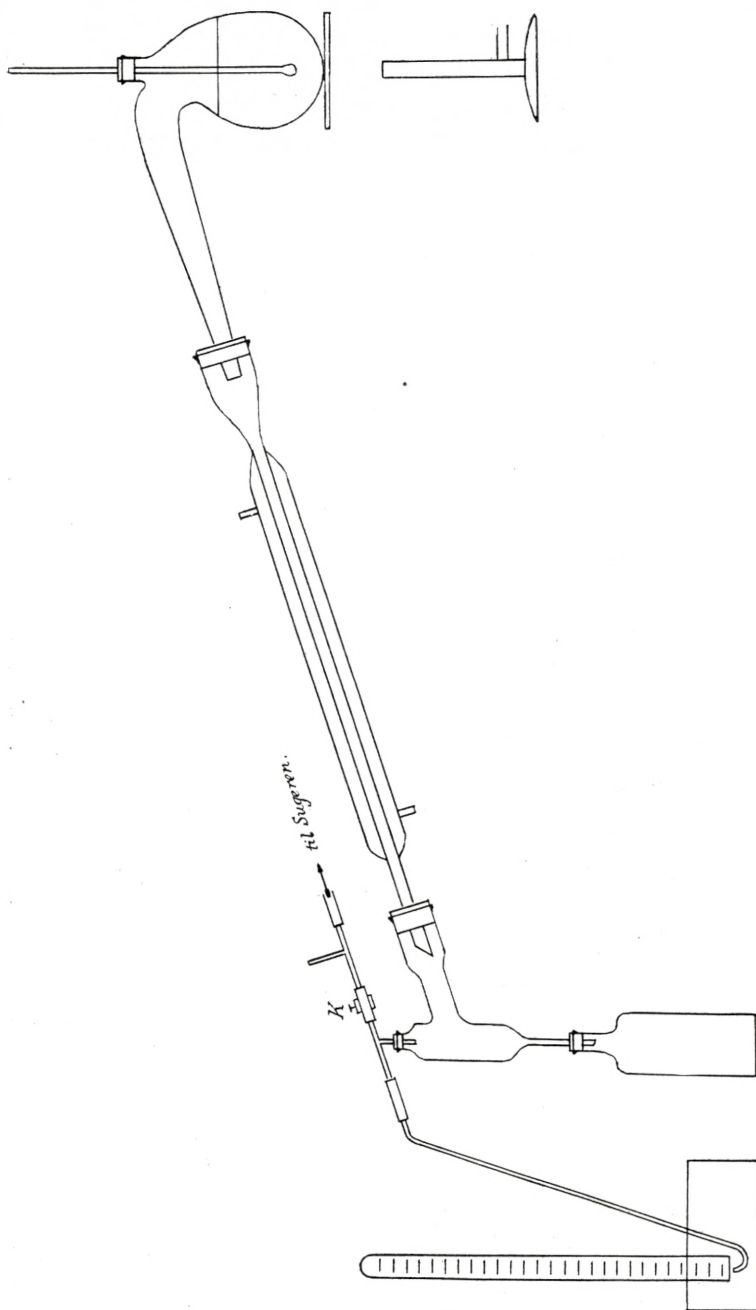
viklede Luft, idet denne aldrig bestaar af ren Kulsyre, men altid indeholder noget Kulilte, — jo mere Kulilte, des ringere vil Udbyttet blive af Allylalkohol; naar Processen forløber heldig, maa Kulilteindholdet ikke overstige 8%.

TOLLENS' Fremstillingsmaade prøvede jeg igennem.

Glycerinet, jeg brugte, indeholdt 12% Vand, Oxalsyren var almindelig teknisk Oxalsyre, der ved Glødning efterlod en alkalisk Rest, hvorfor jeg brugte en Tilsætning af Ammoniumklorid. Til 200 gr Glycerin blev der sat 50 gr Oxalsyre, der var blandet med 1% Ammoniumklorid; det blev opvarmet i hosstaaende Apparat, hvis Forlag er indrettet saaledes, at det er nemt at opsamle og undersøge den udviklede Luftart; lukkes Klemhanen K, vil den udviklede Luft boble op i Maalerøret M, aabnes Klemhanen igen, vil Luften gaa i Sugerens. Luften opsamles over Vand; naar Maalerøret er fyldt, lukker man det forneden med Fingeren og bringer det over i en Skaal med Natron; her absorberes Kulsyren, medens Kulilten bliver tilbage og prøves ved sin Brændbarhed.

Ved lidt over 100° begynder der en Destillation ledsaget af en Luftudvikling, der bestaar af 91% Kulsyre, 9% Kulilte. Ved 150° er Luftudviklingen og Destillationen i Aftagende og ophører næsten ved 200°; Forlaget skiftes da. Ved ca. 220° begynder Destillation og Luftudvikling igen; den udviklede Luft indeholder nu 89% Kulsyre, 11% Kulilte. Ved 255° er baade Luftudvikling og Destillation stærkt aftaget, hvorfor Opvarmningen afbrydes. Første Destillat (A_1) vejede 43,7 gr, andet Destillat (B_1) 22,7 gr, begge Destillater var farvede. Retortindholdet blev staaende for at benyttes endnu en Gang.

Da Kulilteindholdet i den udviklede Luft var temmelig stort, og Udbyttet af Allylalkohol følgelig maatte blive temmelig ringe, antog jeg, at dette hidrørte fra, at der ikke var tilsat tilstrækkeligt Ammoniumklorid. Næste Dag tilsatte jeg derfor 37 gr Oxalsyre blandet med 2% Ammoniumklorid



og opvarmede paany. Den første Luftudvikling var nu en Blanding af 97% Kulsyre og 3% Kulilte, Luften, der udvikledes ved 245°—260°, indeholdt 6—8% Kulilte, ved 263° afbrødes Destillationen. A_2 vejede 13,0 gr, B_2 46,7 gr, begge var de brunt farvede. Den forøgede Mængde Ammoniumklorid havde altsaa haft en heldig Indflydelse, der viste sig dels ved, at Kulilteindholdet blev lavere, dels ved, at Destillatet 200°—260° tiltog i Vægt. B_1 og B_2 behandledes sammen efter TOLLENS' Maade og gav 14,7 gr Allylalkohol, Kgp. 91°—98°; af denne Allylalkohol afvejedes 0,8607 gr, der blev titreret med 32,89 ccm 0,8627 n Bromopløsning. Udbyttet beregnet paa Oxalsyren har da været 30,6%.

Derefter gjorde jeg et Forsøg, hvor jeg udelukkende anvendte Oxalsyren blandet med 2% Ammoniumklorid. Til 200 gr Glycerin blev der sat 50 gr Oxalsyre og destilleret af; efter Afkøling blev der igen tilsat 50 gr Oxalsyre og destilleret paany. Retortindholdet var ved denne Operation svundet meget stærkt ind og blevet meget tyktflydende og stærkt farvet, hvorfor jeg ikke ansaa det for egnet til videre Brug. 1ste Luftudvikling indeholdt 2% Kulilte, 2den Luftudvikling 6—8% Kulilte. Kulilteindholdet var altsaa blevet mindre, og samtidig viste det sig, at Udbyttet af Allylalkohol var steget til 39%; den foreliggende Oxalsyre behøver altsaa en Tilsætning af 2% Ammoniumklorid for at give et tilfredsstillende Udbytte.

Beregner man Udbyttet paa Glycerinet stiller Forholdene sig mindre gunstig, idet det kun har udgjort 16,2%. TOLLENS naar ved sine Præparationer op til 20%, men dette hidrører sikkert fra, at ved de større Mængder, han bruger (ca. 2 kg Glycerin), lader Glycerinet sig bedre udnytte.

5. Reduktion af Glycerin med Myresyre.

Endskønt TOLLENS' Methode til Fremstilling af Allylalkohol i mange Maader er udmærket og i hvert Tilfælde

maa siges at være den bedste af de hidtil kendte, saa er der dog den Ulempe ved den, at de Urenheder, der saa at sige altid er i Oxalsyren, spiller saa stor en Rolle for Udbyttet. Ganske vist kan man jo bøde derpaa ved Tilsætning af Ammoniumklorid, men alle de uorganiske Salte, der saaledes bliver tilbage i Glycerinet, gør, at det snart maa kasseres, idet det bliver mørkt og tjæreagtigt, ja endog Destillatet bliver farvet af Destruktionsprodukterne. Herfra stammer det, at der højst opnaas 20 %'s Udbytte af Glycerinet.

For at omgaa disse Vanskeligheder kunde man da se sig om efter et andet Udgangsmateriale, der helst ifølge sin Natur ikke indeholdt disse Urenheder, og Tanken om at bruge Myresyre i Stedet for Oxalsyre laa da lige for, saa meget mere som TOLLENS jo selv har vist, at man kan faa Allylalkohol af Glycerin og Myresyre. Reaktionen maa her i det væsentlige blive den samme som ved Oxalsyren, blot at der her selvfølgelig ikke først dannes et Oxalat, men straks dannes et Formin; den første Kulsyreudvikling vil altsaa udeblive.

Resultatet af Undersøgelserne overtraf Forventningerne, idet jeg opnaaede et større Udbytte baade af Myresyren og særlig af Glycerinet, og desuden viste det sig, at Glycerinet kunde vedblive at blive brugt uden tilsyneladende at tage Skade deraf. Saaledes var noget Glycerin efter at være brugt 10 Gange kun meget svagt farvet, og ved en Destillation kunde der genvindes næsten 90 % af det. Endnu en Fordel er det, at den raa Allylalkohol er meget lettere at rense, idet den kun indeholder meget lidt Akrolein, saa man kan undgaa Behandlingen med Kaliumhydroxyd.

Først gjorde jeg et Par orienterende Forsøg, hvor jeg benyttede den samme Mængde Glycerin flere Gange, idet jeg først tilsatte een Portion Myresyre og destillerede af, efter Afkøling tilsatte endnu en Gang Myresyre og destillerede o. s. v. ialt 2—3 Gange. Glycerinet, der stod til min Raadighed,

indeholdt 12% Vand, og jeg anvendte det dels, som det var, dels afvandet ved 170°; det afvandede Glycerin indeholdt dog endnu 3% Vand. Af Myresyre havde jeg dels en teknisk med et Indhold af 85% Myresyre, dels en ren med et Indhold af 95% Myresyre. Den tekniske synes kun at staa tilbage for den rene ved sit større Vandindhold. Forsøgene blev udførte i det samme Apparat, som jeg havde benyttet ved Forsøgene med Oxalsyre: Retort med Svalerør og Forlag; Retorten opvarmes paa Luftbad, Thermometret dypper ned i Vædsken. Ved ca. 130° synes der at komme en Luftudvikling, men en Luftanalyse viste, at denne Luft ikke indeholdt hverken Kulsyre eller Kulilte, derimod 20% Ilt, det er altsaa blot den atmosfæriske Luft, der først ved denne Temperatur uddrives af Vanddampene; ved 200° skiftes Forlag, ved ca. 225 begynder Destillation og Luftudvikling igen, ved 250°—260° er baade Luftudvikling og Destillation stærkt aftaget, hvorfor Opvarmningen afbrydes ved denne Temperatur. Hele Opvarmningen har da varet 5—6 Timer. Luften, der udvikles, er den samme Blanding af Kulsyre og Kulilte som ved Forsøgene med Oxalsyre. Destillatet 200°—250° udsaltes med og destilleres over Kaliumkarbonat; i dette Destillat bestemmes Alkylalkoholen ved Titration med Brom i Kaliumbromid. Saavel begge Destillater som det, der bliver tilbage i Retorten, er, i Modsætning til Forsøgene med Oxalsyre, fuldstændig farveløse. Destillatet under 200° kaldes *a*, Destillatet 200°—250° kaldes *b*, den rensede Alkylalkohol kaldes *B*.

Forsøg Nr. 1.

200 gr afvandet Glycerin opvarmes med 21 gr 95%’s Myresyre, Forlaget skiftes ved 200°, Opvarmningen afbrydes ved 250°; a_1 vejer 10,3 gr, b_1 vejer 27,7 gr.

Efter Afkøling tilsættes igen 21 gr 95%’s Myresyre; a_2 vejer 6,7 gr, b_2 vejer 34,9 gr.

Efter Afkøling tilsættes endnu engang 21 gr 95⁰/₀'s Myresyre; a_3 vejer 6,7 gr, b_3 vejer 33,9 gr.

Af $b_1 + b_2 + b_3$ udsaltes Allylalkoholen, skilles fra, destilleres over 5 gr Kaliumkarbonat, giver 57,4 gr, Kgp. 84°—98°. Af B afvejes 1,957 gr, der titreres med 49,02 ccm 1,056 n Bromopløsning. Udbyttet beregnet paa Myresyren har været 58,2⁰/₀, beregnet paa Glycerinet 36,0⁰/₀.

Forsøg Nr. 2.

200 gr afvandet Glycerin opvarmes med 23,5 gr 85⁰/₀'s Myresyre; Forlaget skiftes ved 200°, Destillationen afbrydes ved 237°; a_1 vejer 13,4 gr, b_1 vejer 26,1 gr.

Efter Afkøling tilsættes 23,5 gr 85⁰/₀'s Myresyre; Forlaget skiftes ved 205°, Destillationen afbrydes ved 249°; a_2 vejer 11,5 gr, b_2 vejer 33,6 gr.

Efter Afkøling tilsættes igen 23,5 gr 85⁰/₀'s Myresyre; Forlaget skiftes ved 198°, Destillationen afbrydes ved 252°; a_3 vejer 11,7 gr, b_3 vejer 30,0 gr.

Af $b_1 + b_2 + b_3$ udsaltes Allylalkoholen med 12 gr K_2CO_3 , destilleres over 5 gr K_2CO_3 , giver 52,8 gr, Kgp. 86°—98°. Af B afvejes 0,9698 gr, der titreres med 30,09 ccm 0,8802 n Bromopløsning. Udbyttet har været 55,3⁰/₀ beregnet paa Myresyren, 34,2⁰/₀ beregnet paa Glycerinet.

Forsøg Nr. 3.

200 gr afvandet Glycerin opvarmes med 70,6 gr 85⁰/₀'s Myresyre; Forlaget skiftes ved 200°, Destillationen afbrydes ved 254°; a_1 vejer 40,7 gr, b_1 vejer 70,7 gr.

Efter Afkøling tilsættes 60 gr 85⁰/₀'s Myresyre; Forlaget skiftes ved 200°, Destillationen afbrydes ved 257°; a_2 vejer 17,9 gr, b_2 vejer 39,2 gr.

Af $b_1 + b_2$ udsaltes Allylalkoholen med 17 gr K_2CO_3 , destilleres, giver 63,5 gr, Kgp. 84°—99°. Af B afvejes 0,9182 gr, der titreres med 30,71 ccm 0,8802 n Bromopløsning. Udbyttet beregnet paa Myresyren har været 38,7⁰/₀, beregnet paa Glycerinet 44,3⁰/₀.

En skematisk Opstilling af Forsøgene ser saaledes ud:

Forsøg Nr.	Glycerin	Myresyre	Mol Glycerin + Mol Myresyre	Udbyttet pr. Glycerin	Udbyttet pr. Myresyre
1	200 gr 97% ^s	63 gr 95% ^s	5 Mol + 3 Mol	36,0 %	58,2 %
2	200 gr 97% ^s	70,5 gr 85% ^s	5 Mol + 3 Mol	34,2 %	55,3 %
3	200 gr 97% ^s	130,6 gr 85% ^s	6 Mol + 7 Mol	44,3 %	38,7 %

Af disse Forsøg kan det ses, at et Overskud af Glycerin giver bedst Udbytte af Myresyren, endvidere ser det ud til, at Vandindholdet i den tekniske sætte Udbyttet ned. For at prøve dette nøjere gjorde jeg en anden Række Forsøg, hvor jeg dels varierede Forholdet mellem Glycerin og Myresyre, dels Vandindholdet. Ved disse Forsøg blev der kun tilsat Myresyre een Gang og destilleret af; den raa Allylalkohol blev dernæst udsaltet paa almindelig Maade og destilleret over Kaliumkarbonat, hvortil var sat lidt Kaliumhydroxyd, og Indholdet af Allylalkohol blev bestemt paa samme Maade som før. Baade *a* og *b* reagerer surt paa Grund af den Myresyre, der er destilleret af uden først at have reageret. Mængden af Myresyre, der saaledes var gaaet tabt, blev bestemt ved Titration med 0,1998 n Baryt. Til denne Titration er der det at bemærke, at den ikke kan udføres helt nøjagtig paa Grund af Destillatets Indhold af Allylformiat; den alkaliske Reaktion forsvinder derfor nogenlunde hurtig igen ved Allylformiatets Forsæbning; der bliver derfor kun titreret, til Vædsken første Gang viser alkalisk Reaktion; naar det gøres hurtig, kan det ogsaa gøres temmelig nøjagtig.

Forsøg Nr. 4.

200 gr 88%^s Glycerin og 70,5 gr 85%^s Myresyre opvarmes sammen. Forlaget skiftes ved 200°, Opvarmningen afbrydes ved 258°. *a* vejer 67,0 gr, *b* vejer 69,6 gr. Af *a* afvejes 0,9712 gr, der titreres med 20,73 ccm 0,2 n Baryt; *a* har da indeholdt 13,6 gr Myresyre. Af *b* afvejes 1,080 gr,

der titreres med 5,81 ccm 0,2 n Baryt; *b* har indeholdt 3,44 gr Myresyre; der er altsaa destilleret 17,0 gr Myresyre af, d. v. s. 28,4% af hele den tilsatte Mængde Myresyre. *b* neutraliseres og udsaltes med Kaliumkarbonat, destilleres, giver 38,6 gr, Kgp. 86°—96°. Af *B* afvejes 0,8868 gr, der titreres med 25,26 ccm 1,094 n Bromopløsning. Udbyttet beregnet paa Myresyren har været 46,2%.

Forsøg Nr. 5.

200 gr 88%⁰'s Glycerin og 103,4 gr 85%⁰'s Myresyre opvarmes. Forlaget skiftes ved 200°, Opvarmningen afbrydes ved 260°. *a* vejer 87,4 gr, *b* vejer 82,4 gr. Af *a* afvejes 0,9517 gr, der titreres med 26,43 ccm 0,2 n Baryt; *a* har indeholdt 22,3 gr Myresyre. Af *b* afvejes 1,742 gr, der titreres med 22,00 ccm 0,2 n Baryt; *b* har indeholdt 9,6 gr Myresyre; der er destilleret 31,9 gr Myresyre af, d. v. s. 36,3% af hele den tilsatte Mængde Myresyre. Allylalkoholen udsaltes af *b*, destilleres, udgør 45,5 gr, Kgp. 85°—98°. Af *B* afvejes 0,9634 gr, der titreres med 27,32 ccm 1,094 n Bromopløsning. Udbyttet beregnet paa Myresyren har været 37,0%.

Forsøg Nr. 6.

157 gr 88%⁰'s Glycerin og 122 gr 85%⁰'s Myresyre opvarmes. Forlaget skiftes ved 205°, Opvarmningen afbrydes ved 265°. *a* vejer 99,0 gr, *b* vejer 79,2 gr. Af *a* afvejes 0,7442 gr, der titreres med 32,3 ccm 0,2 n Baryt; *a* har indeholdt 39,5 gr Myresyre. Af *b* afvejes 1,197 gr, der titreres med 12,5 ccm 0,2 n Baryt; *b* har indeholdt 7,61 gr Myresyre; der er altsaa destilleret 47,1 gr Myresyre af, d. v. s. 45,0% af hele den tilsatte Mængde Myresyre. Af *b* udsaltes Allylalkoholen, destilleres, udgør 42,1 gr, Kgp. 82°—96°. Af *B* afvejes 0,9019 gr, der titreres med 25,13 ccm 1,094 n Bromopløsning. Udbyttet beregnet paa Myresyren har været 28,5%.

Forsøg Nr. 7.

189,9 gr 97%⁰'s Glycerin og 108,2 gr 85%⁰'s Myresyre opvarmes. Forlaget skiftes ved 205°, Opvarmningen afbrydes

ved 268°. *a* vejer 64,7 gr, *b* vejer 124,2 gr. Af *a* afvejes 0,9720 gr, der titreres med 29,96 ccm 0,1888 n Baryt, *a* har indeholdt 17,32 gr Myresyre. Af *b* afvejes 1,893 gr, der titreres med 11,03 ccm 0,1888 n Baryt; *b* har indeholdt 6,28 gr Myresyre; der er destilleret 23,6 gr Myresyre af, d. v. s. 25,7% af hele den tilsatte Mængde Myresyre. Af *b* udsaltes Allylalkoholen, destilleres, udgør 50,4 gr, Kgp. 82°—94°. Af *B* afvejes 0,7634 gr, der titreres med 20,94 ccm 1,144 n Bromopløsning. Udbyttet beregnet paa Myresyren har været 39,6%.

Forsøg Nr. 8.

189,9 gr afvandet Glycerin og 96,8 gr 95%’s Myresyre opvarmes. Forlaget skiftes ved 200°, Opvarmningen afbrydes ved 255°. *a* vejer 50,1 gr, *b* vejer 114,2 gr. Af *a* afvejes 0,9573 gr, der titreres med 31,0 ccm 0,2 n Baryt, *a* har indeholdt 14,9 gr Myresyre. Af *b* afvejes 1,047 gr, der titreres med 6,50 ccm 0,2 n Baryt; *b* har indeholdt 6,52 gr Myresyre; der er destilleret 21,4 gr Myresyre af, d. v. s. 23,3% af den tilsatte Myresyre. Allylalkoholen udsaltes af *b*, destilleres, udgør 54,1 gr, Kgp. 88°—96°. Af *B* afvejes 0,9016 gr, der titreres med 25,77 ccm 1,144 n Bromopløsning. Udbyttet beregnet paa Myresyren har været 44,3%.

Resultaterne gives her skematisk:

Forsøg Nr.	Glycerin	Myresyre	Mol Glycerin + Mol Myresyre	Vandindh.	Myresyre destilleret af	Udbyttet pr. Myresyre
4	200 gr 88%’s	70,5 gr 85%’s	3 Mol + 2 Mol	12,8%	28,4%	46,2%
5	200 gr 88%’s	103,4 gr 85%’s	1 Mol + 1 Mol	13,0%	36,3%	37,0%
6	157 gr 88%’s	122 gr 85%’s	2 Mol + 3 Mol	13,0%	45,0%	28,5%
7	190 gr 97%’s	108,2 gr 85%’s	1 Mol + 1 Mol	7,3%	25,7%	39,6%
8	190 gr 97%’s	96,8 gr 95%’s	1 Mol + 1 Mol	3,7%	23,3%	44,3%

Sammenligner man de tre første Forsøg med hinanden, vil det ses, at jo mere Glycerin, der anvendes i Forhold til Myresyren, desto større Udbytte faar man af Myresyren; Tabet

af Myresyre hidrører for en stor Del fra, at den destillerer af uden at have reageret og derved unddrager sig Reaktionen. Vil man se paa, hvad Indflydelse Vandindholdet har paa Udbyttet, kan man sammenligne Forsøgene 5, 7 og 8 og her viser en Formindskelse af Vandindholdet, som man maatte vente, en tydelig Stigning i Udbyttet.

Efter at have fastslaaet disse Resultater, gjorde jeg derefter et Hovedforsøg, hvor jeg vilde fremstille Allylalkohol i større Mængder. Da jeg havde set, at det var heldigt at have Overskud af Glycerin, benyttede jeg 5 Mol Glycerin paa 1 Mol Myresyre. Efter at Allylalkoholen er destilleret af, tilsættes efter Afkøling ækvivalente Mængder Glycerin og Myresyre og destilleres paany, dette gentages ialt 10 Gange. Paa denne Maade opnaas det, at der hele Tiden i Retorten er 5 Mol Glycerin paa 1 Mol Myresyre. Det Overskud af Glycerin, der er tilsat første Gang, vindes nemt igen ved Destillation og kan altsaa fraregnes, naar man udregner, hvor stort Udbytte man har faaet af Glycerinet. Myresyre og Glycerin giver altsaa i dette Tilfælde lige stort Udbytte. Forsøget blev foretaget i samme Apparat som de tidligere. Glycerinet jeg brugte, var det afvandede, Myresyren den paa 95^o/_o.

Forsøg Nr. 9.

825 gr (600 gr + 165 gr) 97^o/_o's Glycerin og 84,2 gr 95^o/_o's Myresyre opvarmes sammen; Forlaget skiftes ved 200°, Opvarmningen afbrydes ved 250°. Efter Afkøling tilsættes 165 gr Glycerin og 84,2 gr Myresyre o. s. v. ialt 10 Gange. Opvarmningen efter hver Tilsætning varer ca. 4 Timer. Der er da 10 Destillater under 200° og 10 Destillater 200°—250°.

a_1 vejer 48,8 gr	b_1 vejer 143,6 gr
a_2 — 29,8 -	b_2 — 163,0 -
a_3 — 31,3 -	b_3 — 150,6 -
a_4 — 24,6 -	b_4 — 155,8 -

a_5 vejer 26,0 gr	b_5 vejer 157,4 gr
a_6 — 29,3 -	b_6 — 143,0 -
a_7 — 24,5 -	b_7 — 140,2 -
a_8 — 26,3 -	b_8 — 143,0 -
a_9 — 31,1 -	b_9 — 128,4 -
a_{10} — 22,0 -	b_{10} — 149,3 -
<hr/>	<hr/>
a vejer 293,7 gr	b vejer 1474,3 gr

I a bestemmes Myresyren; der afvejes 2,914 gr, der titreres med 31,80 ccm 0,2 n Baryt; der har da været 26,6 gr Myresyre, hvilket svarer til 3,7% af hele den tilsatte Myresyremængde.

b udsaltes med 500 gr Kaliumkarbonat; efter Tilsætning af 400 gr Kaliumkarbonat filtreres Vædsken gennem Glasuld fra det udskilte Kaliumformiat, hvorefter de sidste 100 gr tilsættes. Det hele henstaar derefter 2 Døgn i Skilletragten, for at den kulsure alkaliske Vædske kan forsæbe event. tilstedeværende Formiater. Den kulsure alkaliske Vædske skilles da fra, Allylalkoholen bringes over i Destillationsapparatet og destilleres, giver 554 gr, Kgp. 91° — 100° . Af dette Destillat afvejes 0,9118 gr, der titreres med 32,69 ccm 0,8970 n Bromopløsning; det har da indeholdt 517,5 gr Allylalkohol.

Da det havde været umuligt at skille Allylalkoholen nøjagtig fra det underste Lag paa Grund af det udskilte Kaliumformiat, blev tilsidst ogsaa den kulsure alkaliske Vædske destilleret. Destillatet 88° — 100° vejede 44,4 gr, men da det var lidt farvet, blev det rectificeret over 5 gr Kaliumkarbonat og gav 42,5 gr, Kgp. 88° — 100° . Af dette Destillat blev 0,8891 gr titreret med 23,42 ccm 0,907 n Bromopløsning; det har altsaa indeholdt 29,5 gr Allylalkohol.

Resultatet af Forsøget har da været, at 842 gr 95%’s Myresyre og 1650 gr 97%’s Glycerin har givet 547 gr Allylalkohol. Udbyttet beregnet paa saavel Myresyre som Glycerin har været 54,1%.

Tilbage i Retorten blev der 774 gr svagt gult farvet Vædske (kaldes *C*); heraf bringes 448 gr over i et Destillationsapparat og destilleres i Vakuum (24 mm). Destillatet udgjorde 399 gr, og Kogepunktet holdt sig konstant ved 181°, først da de sidste ca. 20 gr destillerede over, begyndte Temperaturen at stige langsomt; ved 220° blev Destillationen afbrudt. Tilbage i Kolben blev der en meget tyktflydende gul Vædske, der rimeligvis er Polymerisationsprodukter sammen med noget mere Glycerin. Der kunde da ved Destillation ialt genvindes 690 gr rent Glycerin, medens Overskudet af Glycerin kun var 660 gr.

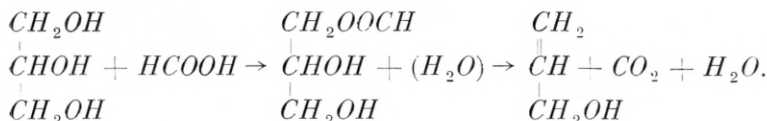
For at se, om der i *C* skulde være nogle Formiater blev 142 gr deraf forsøbet ved Kogning i 1½ Time med 100 ccm 4 n Natron; derefter blev der tilsat 200 ccm 4 n Fosforsyre, og Blandingen blev underkastet Destillation for at vinde Myresyren, men Destillatet reagerede ikke engang surt. *C* har altsaa ikke indeholdt Formiater.

Al Myresyren maa altsaa genfindes i Destillationsprodukterne. Nu har Udbyttet af Allylalkohol været 54%. Da jeg ved et lille Forsøg, som jeg senere skal omtale, viste, at der udvikles et Mol Kulsyre for hvert Mol Allylalkohol, der dannes, maa 54% af Myresyren altsaa være blevet til Kulsyre. Noget Myresyre er ogsaa blevet til Kulilte, men da den udviklede Luft højst har indeholdt 10% Kulilte, bliver dette ikke mere end 5—6%; endelig er noget Myresyre destilleret af som fri Myresyre, men det har denne Gang kun været ca. 4%. Resten af Myresyren, altsaa ca. 36%, maa være destilleret af som Formiater. For Glycerinets Vedkommende er 54% brugt til Dannelsen af Allylalkohol, og regner man, at de 774 gr, der er blevet tilbage i Retorten, er Glycerin, er Overskudet altsaa steget fra 660 til 774 gr; der har altsaa ophobet sig 114 gr i Retorten, hvilket udgør 7,5% af de 1650 gr; der mangler altsaa ca. 38% af Glycerinet, som maa findes i Destillatet. Nu er det ikke rimeligt, at

38% af Glycerinet skulde være destilleret af som saadant, da Temperaturen ikke er naaet højere end til ca. 50° under Glycerinets Kogepunkt. Antager man derimod, at det er Monoformin, der er destilleret af, har man paa een Gang Forklaringen baade for Glycerinets og for Myresyrens Vedkommende, og da det netop er lige Molekyler Glycerin og Myresyre, der mangler, taler Sandsynligheden for, at denne Forklaring er rigtig. At saa meget Monoformin er destilleret af uden at være sønderdelt, maa hidrøre fra, at vi ikke er langt fra Monoforminets Kogepunkt. Monoforminet er aldrig fremstillet i ren Tilstand, saa man kan ikke udtale sig bestemt om dets Kogepunkt, men det er sikkert lavere end Glycerinets. TOLLENS mener ganske vist at have haft Monoforminet i Hænde (A. 156, 129) og udtaler, at det i Vakuüm koger ved 165°, medens Glycerin i det samme Vakuüm koger ved 175°—180°, altsaa ved højere Temperatur, men hans Analyser giver Værdier, der ligger imellem Værdierne for Glycerin og Monoformin; det har rimeligvis været en Blanding af disse to, han har haft.

For helt at klarlægge Reaktionen var det min Hensigt at fremstille Monoforminet og undersøge dets Forhold ved Opvarmning. Det lykkedes mig imidlertid ikke at fremstille Monoforminet rent; derimod lykkedes det mig ved et lille Forsøg at vise, at der udvikles eet Mol Kulsyre for hvert Mol Allylalkohol, der dannes. Til Forsøget brugte jeg 200 gr afvandet Glycerin og 21 gr 95%’s Myresyre. Apparatet, der blev brugt, var det samme som før, blot med den Forandrig, at den udviklede Luft ikke blev ledet til Sugerens, men fra Apparatet først passerede en Vaskeflaske med Vand, der skulde befri den for medrevet Myresyre, dernæst gennem et Kalciumkloridrør, to Natronkalkrør, et Kalciumkloridrør og tilsidst til Aftrækket. Allylalkoholen blev bestemt paa almindelig Maade ved Titring. Natronkalkrørene blev

vejede før og efter Forsøget; Vægtforøgelsen udgjorde 9,7 gr; der er altsaa udviklet 9,7 gr Kulsyre. Udbyttet af Allylalkohol var 12,74 gr, hertil svarer der 9,65 gr Kulsyre. Forsøget viser altsaa, at Allylalkohol og Kulsyre udvikles i ækvivalente Mængder, og bekræfter, at Reaktionen foregaar efter Skemaet:



Fremstillet paa denne Maade indeholder Allylalkoholen altid 7—12% Vand, da den kun er afvandet med Kaliumkarbonat. Den fuldstændige Afvanding sker simplest ved Kogning med friskbrændt Kalk. Nogle af de bedste Prøver paa, at Allylalkoholen er helt vandfri, har man i Kogepunkts- og Vægtfyldebestemmelser, da et lille Vandindhold sætter Vægtfylden op og gør Kogepunktet lavere og ubestemt. Afvandingen maa fortsættes ved Opvarmning med fornyet brændt Kalk, indtil Kogepunktet bliver konstant. Opvarmningen maa ikke være for stærk, men kan f. Eks. foregaa paa Dampbad. Tabene ved Afvandingen kan beløbe sig til henimod 20%.

I den helt vandfri Allylalkohol bestemte jeg Kogepunkt og Vægtfylde og fandt Kg. $\begin{matrix} = 97^{\circ},4 \\ 761 \text{ mm} \end{matrix}$ og $\begin{matrix} f_{18} = 0,8534. \\ 4 \end{matrix}$

I Bull. de la soc. ch. de Paris [4] 13, 1103 har KOEHLER offentliggjort en Afhandling om Fremstilling af Allylalkohol af Glycerin og Myresyre. Da nævnte Afhandling er meget kortfattet og næsten ingen Oplysninger giver, og da jeg desuden havde udført mit Arbejde, inden KOEHLERS Afhandling udkom, har jeg ikke omtalt den tidligere.

Ekspementerne til dette Arbejde er udført i Løbet af

Aaret 1913 paa Universitetets kemiske Laboratorium, og jeg vil benytte Lejligheden til endnu engang at bringe Hr. Professor Dr. phil. E. BILMANN min Tak for den Elskværdighed, hvormed baade Lokale og Materialer blev stillet til min Raadighed.
