II. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Chemische Mittheilungen;

von

Dr. R. Mohs.

I. Ueber die Einwirkung von einfach-essigsaurem Glykoläther auf Mononatriumglykolat.

Die Einwirkung des einfach-essigsauren Glykoläthers auf Mononatriumglykolat wurde ausgeführt in der Absicht, den einsäurigen Aether des Glykols zu erhalten, welcher in der von Simpson *) dargestellten einbasischen Glykolätherschwefelsäure (von ihm Sulfoglykolsäure genannt) als eine Basicität der Schwefelsäure neutralisierend erscheint und dem die Formel: $C^2H^2 \begin{Bmatrix} HO & HO \\ HO & \end{Bmatrix}$ (oder die doppelte) zukommen muss, wenn man dem Glykolalkohol selbst die Formel $C^2H^2 \begin{Bmatrix} HO & HO \\ HO & HO \end{Bmatrix}$ beilegt **). Die Glykolätherschwefelsäure ist dann:

Es ist bekannt, dass Wurtz †) diesen Aether nicht erhalten hat bei der Einwirkung von Aethylenoxyd auf Glykolalkohol, sondern an seiner Stelle den damit isomeren Diäthylenalkohol, und ebenso Lourenço ††),

*) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 112. p. 146.

**) H = 1, O = 8 und C = 12.

†) Chem. Jahresber. f. 1859. p. 492, u. f. 1860. p. 448.

††) Ebend. f. 1859. p. 492, u. f. 1860. p. 443.

als er Aethylenbromid auf Glykol einwirken liess. Letzterer bezeichnete anfangs den Diäthylenalkohol, ihn für jenen Aether haltend, als intermediären Glykoläther. Die Umsetzung des essigsäuren Glykoläthers mit Mononatriumglykolat sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

Die Darstellung des ersteren geschah nach der Methode von Atkinson *); aus ihm wurde weiter nach den Angaben von Debus **) Glykol gewonnen, und aus diesem durch Zusatz einer äquivalenten Gewichtsmenge Natrium das Mononatriumglykolat dargestellt.

Beide Körper wurden in einer Retorte mit einander gemischt. Schon in der Kälte konnte eine Einwirkung wahrgenommen werden, indem langsame Lösung des Natriumglykolats eintrat. Ich erhitze die Mischung 12 Stunden lang im Oelbade auf 130 — 140° C., wobei der Hals der Retorte nach oben gerichtet wurde und destillierte danach die entstandene schwere Flüssigkeit bis zu einer Temperatur von 250° über. Sie war anfangs farblos und durchsichtig, wurde aber gegen das Ende der Destillation etwas gelblich-grün, sie hatte grosse Consistenz und ölige Beschaffenheit. In der Retorte blieb eine poröse Masse zurück, die durch etwas Kohle, die sich am Ende der Destillation gebildet hatte, schwarz gefärbt war. Ihre Untersuchung zeigte, dass es essigsäures Natron war. Sie gab, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, den Geruch nach Essigsäure, entwickelte nach Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure den des Essigäthers und wurde in Lösung von Eisenchlorid roth gefärbt, beim Kochen unter Ausscheidung des charakteristischen braunen Niederschlags von basisch essigsäurem Eisenoxyd zersetzt.

Durch sehr oft wiederholte Fractionen und getrennte

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 109. p. 232.

**) Ebend. Bd. 110. p. 318.

Aufsammlung von Zwischenportionen, die dann wieder ihrerseits fractionirt wurden, konnte das erhaltene Destillat in vier verschiedene Flüssigkeiten von ziemlich constantem Siedepunct getrennt werden.

Der Siedepunct der ersten Portion war der des einfach-essigsäuren Glykoläthers, sie war wasserhell und besass den Geruch desselben, die von ihr erhaltene Quantität war gering. Die Elementaranalyse der zwischen 180° bis 185° überdestillirten Portion zeigte ebenfalls, dass es der Hauptsache nach diese Substanz war.

0,2255 Grm. Substanz gaben 0,3565 Grm. CO_2 = 0,09723 Grm. C und 0,1790 Grm. HO = 0,01988 Grm. H.

Gefunden	Berechnet
C = 43,11	46,15
H = 8,81	7,70
O = —	46,15
	<hr/> 100,00.

Die Abweichung der gefundenen Werthe von den sich berechnenden hat seinen Grund in einer Beimengung von Glykolalkohol, der in dem ursprünglichen Destillat mit vorhanden war, wie gleich gezeigt werden wird und bei wenig Substanz durch Destillation vom essigsäuren Glykol nicht wohl völlig zu trennen ist. Das Vorhandensein von noch unverändert vorhandenem essigsäuren Glykol rührt wohl nur von einem geringen Ueberschuss desselben beim Mischen mit dem Natriumglykolat her.

Der Siedepunct der zweiten Portion lag bei dem des Glykolalkohols, sie war wasserhell und dickflüssig, ihre Quantität bedeutender als die der vorigen. Bei der Analyse des zwischen 192—196° Ueberdestillirten wurden folgende Zahlen erhalten:

0,1700 Grm. Substanz lieferten 0,2360 Grm. CO_2 = 0,0644 Grm. C und 0,1435 Grm. HO = 0,0159 Grm. H.

Gefunden	Berechnet
C = 37,88	38,79
H = 9,35	9,67
O = —	51,63
	<hr/> 100,00.

Daraus ergibt sich zweifellos, dass die Substanz Glykolalkohol war.

Der Siedepunct der dritten Portion lag bei 245°. Sie war wasserhell, sehr dickflüssig und bedeutend lichtbrechend. Ihre Quantität war die bedeutendste von allen. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche der Formel: $C^4H^{10}O^6$, also einer solchen, wie sie der verlangte Aether haben musste, entsprachen. Es gaben:

0,2135 Grm. Substanz 0,3570 Grm. $CO^2 = 0,09736$
Gramm C und 0,1815 Grm. $HO = 0,02016$ Grm. H.

Gefunden	Berechnet
C = 45,60	45,28
H = 9,44	9,43
O = —	45,39
	<hr/> 100,00.

Die vierte Portion, die durch geringe Zersetzung in Folge der vielen Destillationen etwas gelblich gefärbt war, wurde über 280° aufgefangen. Ihre Menge war sehr gering, ihre Zähigkeit sehr gross. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche mit den für den Triäthylenalkohol berechneten übereinstimmen. Es wurden nämlich erhalten von:

0,0795 Grm. Substanz 0,1425 Grm. $CO^2 = 0,03886$
Gramm C und 0,0720 Grm. $HO = 0,0080$ Grm. H.

Gefunden	Berechnet
C = 48,89	48,00
H = 10,06	9,33
O = —	42,67
	<hr/> 100,00.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich also, dass allerdings die Hauptreaction nach der oben angeführten Gleichung verlaufen war, indem als Hauptproduct eine Substanz $C^4H^{10}O^6$ neben essigsaurem Natron entstanden war, dass aber ausserdem noch Vorgänge statt fanden, die nicht von vornherein erwartet werden konnten und denen der Glykol- und Triäthylenalkohol ihre Entstehung verdankten. Diese letztere lässt sich leicht einsehen, wenn

etwas Wasser, dessen vollkommene Ausschliessung nicht gut möglich ist, bei der Einwirkung der Körper zugegen war, wie folgende Gleichungen zeigen:

Es war nun weiter zu untersuchen, ob die bei 245^o überdestillirte Flüssigkeit wirklich den gesuchten Aether des Glykols darstellte, oder ob sie nur isomer damit und identisch mit dem Diäthylenalkohol sei. Der Siedepunct sowohl, als ihre Entstehung in Gemeinschaft mit Triäthylenalkohol liessen das letztere vermuthen. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit wurde bei 90,5 gleich 1,11 gefunden, das des Diäthylenalkohols ist nach Wurtz *) bei 0^o 1,13. Es fand also auch darin Uebereinstimmung statt.

Ich nahm nun die Oxydation der Flüssigkeit mit Salpetersäure vor, wobei der Diäthylenglykol, wie Wurtz **) gezeigt hat, Diglykolsäure liefert. Concentrirte Salpetersäure wurde bis zur ungefähr äquivalenten Gewichtsmenge allmählig zugesetzt und dabei in einem Kölbchen gelinde so lange erwärmt, als die Entwicklung rother Dämpfe dauerte. Darauf wurde mit Wasser verdünnt und Kalkmilch bis zur Neutralisation zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wurde unter fortwährendem Sieden abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Er ergab bei der Untersuchung die Zusammensetzung des oxalsauren Kalks. Das Filtrat von ihm wurde langsam zur Krystallisation eingedampft. Es schied sich neben kohlen-saurem Kalk ein Salz A in kleinen weissen warzenförmigen Krystallen aus. Dasselbe wurde mit dem kohlen-sauren Kalk abfiltrirt und die Mutterlauge weiter eingedampft. Um das Salz A von dem kohlen-sauren Kalk zu trennen, wurde das Filter mit den Krystallen durch Wasser ausgekocht,

*) Ann. d. chim. et phys. T. LXIX. p. 317.

**) Jahresber. 1860. p. 444.

die Flüssigkeit heiss filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Da auf dem Filter sich nochmals ausser dem kohlensauren Kalk kleine Krystalle zeigten, wurde dasselbe sammt Rückstand noch einmal ausgekocht und heiss filtrirt. Es blieb jetzt nur kohlensaurer Kalk zurück; das Filtrat wurde wie das vorige zur Krystallisation eingedampft.

Die Krystalle, welche sich aus der Lösung von der ersten Auskochung ausschieden, ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung des glykolsauren Kalks: $C^2H^3CaO^6 + 4 HO$ *).

0,2803 Grm. Substanz lufttrocken verloren beim Erhitzen auf 180° 0,0803 Grm. HO, und

0,2000 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,0613 Grm. CaO.

Gefunden	Berechnet
HO = 28,65 Proc.	27,48 Proc.
CaO = 30,65 „	29,47 „

Ob das Vorhandensein der Glykolsäure, so wie der Oxalsäure von einer geringen Menge Glykol herrühren, die dem Diäthylenglykol beigemengt war, oder ob sie weitere Zersetzungsproducte der Diglykolsäure durch die Salpetersäure sind, muss ich dahin gestellt sein lassen.

Die Krystalle, welche aus der Lösung der zweiten Auskochung erhalten wurden, ergaben für das getrocknete Salz die Zusammensetzung des diglykolsauren Kalks; die Menge ihres Krystallwassers war jedoch eine von der bisher bekannten abweichende. Wurtz **) giebt den Wassergehalt des diglykolsauren Kalks für das aus der erkalteten Lösung krystallisirte Salz zu 12 HO an und Heintz ***) fand für das aus der heissen Lösung krystallisirte einen Gehalt von 6 HO. Beide Wassermengen sind verschieden von der, welche ich bei der Untersuchung des hier be-

*) Formel nach Heintz: Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 122. S. 265 u. Bd. 123. S. 318.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117. S. 136.

***) Ebenda Bd. 130. S. 267.

sprochenen Salzes erhielt. Die Krystalle hatten nämlich die Zusammensetzung: $C^4H^4Ca^2O^{10} + 8HO$.

0,1760 Grm. lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 180^0 0,0539 Grm. HO und

0,1221 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,0402 Grm. CaO.

	Gefunden	Berechnet
HO	= 30,63	29,51
CaO	= 32,92	32,55.

Das Kalksalz wurde zur Darstellung der Säure mit essigsauerm Bleioxyd versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung der freien Säure darauf nach Entfernung des Schwefelbleis zur Krystallisation eingedampft. Es bildeten sich unvollkommene Krystalle, die in Wasser leicht löslich und von saurer Reaction waren. Die geringe Menge erlaubte keine Analyse.

Aus der von dem Salz A abfiltrirten Mutterlauge schieden sich beim Eindampfen kleine, aber wohl ausgebildete, säulenförmige, fast durchsichtige Krystalle aus. Bei der Analyse ergaben sie für das trockne Salz die Zusammensetzung des diglykolsauren Kalks, mit einem wiederum anderen Wassergehalt nämlich 10 HO.

0,2010 Grm. lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 180^0 0,0695 Grm. HO und 0,1315 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,0419 Grm. CaO.

	Gefunden	Berechnet
HO	= 34,57	34,35
CaO	= 31,86	32,55.

Als das Salz zur Ausführung einer Elementaranalyse wieder dargestellt wurde, krystallisirte es in Formen, die von den früher erhaltenen verschieden waren. Anstatt kleiner, säulenförmiger Krystalle wurden sternförmig gruppirte Nadeln erhalten, die, über Schwefelsäure getrocknet, ein Salz lieferten, das sich wieder in Bezug auf seinen Wassergehalt von den vorher beschriebenen unterschied. Es hatte die Zusammensetzung: $C^4H^4Ca^2O^{10} + 2HO$.

0,1157 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz
verloren beim Erhitzen auf 180° 0,0121 Grm. HO.

Gefunden	Berechnet
HO = 10,46	9,47.

Die Elementaranalyse des Salzes gab folgendes Resultat:

0,0830 Grm. bei 180° getrocknete Substanz gaben
0,0850 Grm. CO_2 = 0,02318 Grm. C und 0,0293 Grm.
HO = 0,00325 Grm. H.

Gefunden	Berechnet
C = 27,92	27,90
H = 3,91	2,32
CaO = 31,86	32,55
O = —	37,23
	<hr/> 100,00.

Die Ursache des Fehlers in der Wasserstoffbestimmung habe ich nicht ermitteln können. Eine zweite Analyse war mir wegen Mangels an Material nicht möglich.

Durch diese Reihe von Untersuchungen konnte also an der Identität des bei der Einwirkung von Mononatriumglykolat auf einfach essigsäuren Glykoläther entstandenen Körpers mit dem Diäthylenalkohol nicht mehr gezweifelt werden. Die Darstellung des zweiten Aethers des Glykols von der Zusammensetzung $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^3$ oder $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}^6$ ist also auch bei Anwendung dieser educirenden Körper nicht möglich und eine Methode, die sonst immer zum Ziele gelangen lässt, stellt sich hier als ungenügend heraus. Man darf deshalb wohl in Anbetracht des eben erwähnten, des beschriebenen Versuchs und der übrigen hierher gehörigen Beobachtungen die Ansicht aussprechen, dass der zweite Aether des Glykols gar nicht im freien Zustande existiren kann und dass er, falls die Bedingungen zu seinem Entstehen geboten sind, sich sofort nach demselben durch Umlagerung der Atome in seinem Innern in den isomeren Diäthylenalkohol verwandelt. Nur in Verbindungen besonders mit den Säuren, wie in der der Schwefelsäure, würden wir ihn beobachten können.

Bemerkenswerth bei diesem Versuch erscheint mir noch die gleichzeitige Entstehung des Glykols und Triäthylalkohols neben der des Diäthylalkohols. Es ist hierdurch eine neue Methode der Darstellung von Polyäthylalkoholen angedeutet.

II. Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Teträthylammoniumjodür.

Durch A. W. Hofmann's *) Versuche wurden zuerst Verbindungen des Ammoniaks mit dem Aethyl dargestellt, er erhielt durch fortgesetzte Einwirkung von Jodäthyl auf Ammoniak vier neue Körper, von denen er den drei ersten Formeln gab, die von Ammoniak abgeleitet waren, dem letzten eine Formel, die mit Zugrundelegung des Ammoniums als Substitutionstypus entstanden war:
$$\begin{matrix} N(C^2H^5)^4 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} N(C^2H^5)^4 \\ H \end{matrix}} \right\} O^2$$
 = Teträthylammoniumoxydhydrat. Es war nun die Frage, ob hiermit die Reihe dieser Verbindungen beendet war, oder ob weiter Körper existirten, die noch ein Atom mehr enthielten als die bisher bekannten. Hofmann verneinte das letztere, als er bei einem Versuch, bei dem er Teträthylammoniumoxydhydrat und Jodäthyl zusammenbrachte, keine Einwirkung mehr beobachtete. Bei einer wichtigen Sache, wie die vorliegende, durfte aber ein Versuch zur Feststellung der Beobachtung nicht genügend erscheinen; ich unterzog mich deshalb der Aufgabe, noch einmal zu prüfen, ob es nicht möglich sei, eine Verbindung der Base Teträthylammoniumoxyd mit noch einem Atom eines basischen Radicals, des Aethyls, herbeizuführen, oder mit andern Worten, ob — je nach der Anschauungsweise — die Grenze für die Anlagerung der Atome des Aethylens an das Ammoniak, oder die Grenze der Substitution des Wasserstoffs durch das Aethyl mit dem Teträthylammoniumoxydhydrat gefunden und es nicht möglich sei, das

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 74. S. 159 u. Bd. 78. S. 256.