

XXXIX.

Ueber eine neue Methode der Darstellung
der Aethoxacetsäure im reinen Zustande und
über das äthoxacetsaure Kupferoxyd.

Von

Heintz.

(Aus den Ber. der Königl. Acad. der Wissensch. zu Berlin.
Juli 1860.)

Bei meinen früheren Versuchen, die Aethoxacetsäure darzustellen, war es mir nicht gelungen, eine Methode zu finden, um mit Leichtigkeit eine grosse Menge derselben oder eines ihrer Salze im reinen Zustande zu gewinnen. Jetzt bin ich zu einer Methode gelangt, die dem Zweck vollkommen entspricht. Sie ist folgende:

Die durch die Einwirkung von Natriumäthylat auf Monochloressigsäure bei Gegenwart überschüssigen absoluten Alkohols erhaltene Mischung wird von dem abgeschiedenen Chlornatrium durch Filtration getrennt und das Filtrat durch Destillation von dem überschüssigen Alkohol befreit. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von etwas mehr schwefelsauren Kupferoxyds, als der Hälfte des angewendeten Natriums äquivalent ist, gemischt. Die Mischung wird im Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahirt. Schwefelsaures Natron bleibt mit einer geringen Menge schwefelsauren Kupferoxyds, so wie des Kupfersalzes einer anderen organischen Säure, das selbst in Wasser schwer löslich ist, zurück, während sich äthoxacetsaures Kupferoxyd und etwas Kupferchlorid lösen.

Die Auflösung, welche schon beim Erkalten Krystalle absetzt, wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und das Kupfersalz durch mehrfache Krystallisation gereinigt.

Zur Darstellung der reinen Säure wird durch die heisse wässrige Lösung dieses Salzes so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis sie damit übersättigt ist, und die Flüssigkeit dann von dem Niederschlage abfiltrirt. Nachdem das Filtrat durch gelinde Wärme von dem Schwefelwasserstoff befreit ist, wird es der Destillation unterworfen, bis nur ein geringer Rückstand bleibt, der, sollte er, wie das bei meinen Versuchen geschah, etwas Schwefelkupfer abgesetzt haben, noch einmal filtrirt werden muss. Dieses Filtrat wird dann destillirt, bis der Kochpunkt, der nahe bei 200° C. liegt, constant geworden ist. Dann erhält man durch weitere Destillation das Aethoxacetsäurehydrat rein. Die Eigenschaften dieses Körpers genauer zu erforschen habe ich Hrn. Rebling überlassen.

Das äthoxacetsaure Kupferoxyd ist ein schön blaues, in grossen Krystallen anschliessendes Salz, deren Form ein schiefes, rhombisches, fast symmetrisches Prisma ist, dessen sämmtliche vier Kanten mit Abstumpfungen versehen sind. Auf der Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkante ist eine schiefe Endfläche fast grade aufgesetzt, die nach links hin mit der Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkante einen Winkel bildet, der wenig grösser als ein rechter ist, während nach rechts hinüber zuweilen eine, selten zwei die Kante grade abstumpfende Flächen auftreten. In der Wärme schmelzen diese Krystalle im Krystallwasser, welches bei 100° C. entweicht. Es bleibt dann eine beim Erkalten fest werdende, durchsichtige, blaue Masse zurück, die jedesmal bei 100° wieder erweicht, doch ohne flüssig zu werden. 100 Th. Wasser lösen bei 14° C. 12,34 Th. des wasserfreien, 14,22 Th. des krystallisirten Salzes. Im kalten Alkohol vom spec. Gew. 0,825 lösen sich bei $13,5^{\circ}$ C. 1,53 Th. des wasserfreien und 1,74 Th. des wasserhaltigen Salzes auf.

Die empirische Formel für dieses Salz ist $C_8H_7CuO_6 + 2HO$.

Das oben erwähnte in Alkohol nicht, im Wasser schwer lösliche Kupfersalz lieferte bei der Analyse Zahlen, die mit der empirischen Formel $C_4H_3CuO_6$ übereinstimmen. Es ist daher wohl kaum zweifelhaft, dass es

aus dem Kupfersalz der Glykolsäure bestand, welche Säure sich dadurch bilden konnte, dass der zu dem Versuch verwendete Alkohol vielleicht nicht vollkommen wasserfrei gewesen war.

XL.

Ueber die Existenz der Kresoxacetsäure.

Von

Heintz.

(Aus d. Ber. d. Königl. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Juni 1860.)

Den Phenylalkohol, welchen ich zur Darstellung der Phenoxacetsäure verwendet hatte, über deren Entdeckung Hr. H. Rose schon in der Sitzung der Academie vom 11. August 1859 berichtet hat, (s. dies. Journ. LXXVIII, 179) und welcher zu diesen Versuchen nur durch Schütteln mit Wasser von den damit gemengten Stoffen befreit worden war, habe ich jetzt einer weiteren Untersuchung unterworfen. Bei Destillation desselben blieb eine Masse zurück, die mit Wasser extrahirt wurde, welches eine schwarze theerartige Substanz zurückliess. Aus der davon getrennten und durch Abdampfen bis zur Trockne möglichst vom Phenylalkohol befreiten Lösung wurde die Säure durch Salzsäure heiss gefällt, mit Wasser gewaschen und aus der wässrigen Lösung umkrystallisirt.

Das Natronsalz dieser unreinen Phenoxacetsäure konnte aus der Lösung mit absolutem Alkohol in Krystallchen erhalten werden. Die letzte Mutterlauge enthielt aber ein in Alkohol leicht lösliches Natronsalz, das schliesslich auch krystallisirte, aber nicht so deutlich, wie das phenoxacetsaure Natron. Aether fällte es aus der Alkohollösung nicht in Form nadelförmiger Krystalle, wie das phenoxacetsaure Natron, sondern als eine gallertartige Masse.

Aus diesem Natronsalz stellte ich, nachdem ich daraus zur ferneren Reinigung die Säure nochmals durch