

XLV.

Zusammengesetzte Aether des Glykols.

Von

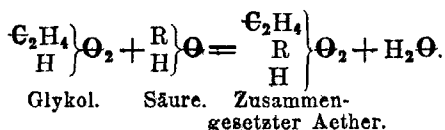
A. Lourenço.

(Compt. rend. t. L, p. 91.)

Die Untersuchungen von Würtz über die zweiatomischen Alkohole haben gezeigt, dass diese Verbindungen bezogen werden können auf 2 Mol. Wasser $\begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \text{O}_2$, in welchen 2 At. Wasserstoff ersetzt sind durch einen zweiatomischen Kohlenwasserstoff von der Formel C_nH_{2n} . Die zwei anderen Atome können ersetzt werden durch die Radicale von Säuren oder einbasischen Alkoholen, und auf solche Weise entstehen die zusammengesetzten Aether des Glykols.

Man kann diese Verbindungen durch verschiedene Verfahren erhalten; das folgende ist das leichteste zur Darstellung der zusammengesetzten Aether mit Säureradicalen.

Zusammengesetzte Aether mit einem einzigen Radical. Man erhält sie leicht durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Säure und Glykol in verschlossenen Röhren bis gegen 200°. Die folgende Gleichung, in welcher R das Radical der Säure bezeichnet, drückt die Entstehung der Aether aus:



Man erhält nach dieser Methode die Aether sehr rein; ich habe folgende dargestellt.

Monoessigsäures Glykol, $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \bigg\} \text{O}_2$. Man erhitzt äquivalente Mengen von Glykol und reiner Essigsäure in zu-

geschmolzener Röhre einen Tag lang auf 200°, öffnet alsdann die Röhre und destillirt die Flüssigkeit, indem man das über 180° destillirende Product besonders auffängt, dasselbe ist, wie Eigenschaften und Analyse zeigten, das von Atkinson auf andere Weise dargestellte monoessigsäure Glykol.

Monobuttersaures Glykol, $C_6H_{12}O_3$ oder $\begin{array}{c} C_2H_4 \\ C_4H_7O \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \\ H \end{array} \right. O_2$, auf

gleiche Weise dargestellt, siedet gegen 220°. Farblose, ölige Flüssigkeit, die auf Papier einen ziemlich bleibenden Fleck erzeugt, unlöslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, ziemlich deutlich nach Buttersäure riechend.

Monovaleriansaures Glykol, $C_7H_{14}O_3$ oder $\begin{array}{c} C_2H_4 \\ C_5H_{10}O \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \\ H \end{array} \right. O_2$,

eben so dargestellt, zeigt grosse Aehnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften mit dem vorigen, riecht nach Valeriansäure; ist farblos, ölig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, siedet bei 240°.

Die *Benzoësäure* gab auf dieselbe Art mit überschüssigem Alkohol behandelt dibenzoësaures Glykol (Würtz), ein Umstand, der vielleicht davon herrührt, dass diese Säure, indem sie im Glykol schmilzt, sich im Ueberschuss zu der sie umgebenden Flüssigkeit befindet, und dass das dibenzoësaure Glykol nicht durch überschüssiges Glykol zersetzt wird.

Aether mit zwei Radicalen derselben Säure. Die Aether dieser Art erhielt Würtz durch Einwirkung von Bromäthylen auf die Silbersalze; sie bilden sich auch durch Wirkung desselben Bromürs auf die in verdünntem Alkohol gelösten Kalisalze, aber durch das im Alkohol enthaltene Wasser zersetzt sich das Product theilweise.

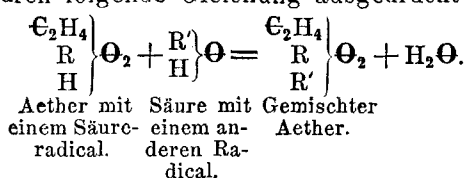
Diese Aether entstehen aber sehr leicht bei Einwirkung überschüssiger Säure auf Glykol oder auf den Aether mit einem einzigen Radical derselben Säure. Die Reaction tritt schwerer ein, weil das schon mit einem Säureradical verbundene Glykol viel weniger Affinität zu dem zweiten

hat. Ich habe dargestellt das diessigsäure Glykol von Würtz und das

Divaleriansaure Glykol, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$ oder $2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{O}_2$.

Oelige Flüssigkeit, gegen 255° siedend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, zeigt viel Aehnlichkeit mit dem vorigen, besonders in seinen äusseren Eigenschaften.

Aether mit zwei verschiedenen Radicalen oder gemischte Aether. Diese Aether entstehen durch Behandlung des ein einziges Säureradical enthaltenden Glykoläthers mit einer anderen Säure nach dem oben beschriebenen Verfahren. Nennt man R und R' die zwei Radicale, so kann die Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Es wurde auf solche Weise das essigbuttersäure Glykol erhalten, das Simpson durch Einwirkung des essigchlorwasserstoffsäuren Glykols (Chloracetin) auf buttersäures Silberoxyd darstellte, sowie auch das essigbaldriansäure Glykol.

Essigbaldriansäures Glykol, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ oder $2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{O}_2$.

Oelige, farblose, neutrale Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, siedet gegen 230° .

Alle diese Aether destilliren ohne Veränderung und erleiden durch Wasser eine ähnliche Zersetzung wie die zusammengesetzten Aether des Aethylalkohols oder die entsprechenden Glycerinverbindungen, d. h. sie spalten sich wie diese letzteren in Alkohole und in Säuren oder in intermediäre Verbindungen. Dieser letztere Umstand erklärt die Bildung des mehr oder weniger reinen monoessigsäuren Glykols bei Einwirkung des Bromäthylens auf in verdünntem Alkohol gelöstes essigsäures Kali. Das entstehende Diacetat zersetzt sich theilweise durch Wir-

kung des Wassers, und das erhaltene Product zeigt eine veränderliche Zusammensetzung je nach der Concentration des Alkohols und der Dauer der Operation.

Die Salze, welche andere Fettsäuren mit Kali bilden, sind schwieriger zersetzbar durch Bromäthylen, in Folge ihrer geringeren Löslichkeit in verdünntem Alkohol. Das Endresultat ist übrigens dem soeben erwähnten analog.

XLVI.

Notizen.

1) Verhalten der wasserfreien Benzoësäure gegen Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff.

Um zu erfahren, ob die Zersetzung der Anhydride mit Chlorwasserstoff analog der mit Wasser sei, hat S. Mosling (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 303) einige Versuche angestellt.

Wenn Benzoësäureanhydrid in trockenem Chlorwasserstoff gelinde erwärmt wird, so destillirt Benzoësäure über, welche mit Chlorbenzoyl durchtränkt ist. Diese Umwandlung veranschaulicht sich durch die Gleichung:



Erwärmt man Benzoëanhydrid in trockenem Schwefelwasserstoff bei 130° lange Zeit, so findet man viel Benzoësäure und wenig gelbe Oeltropfen in der Vorlage, während der rosenrothe Retorteninhalt beim Erkalten erstarrt, nur schwierig in kochendem Alkohol sich löst und daraus farblose Krystalle abscheidet, die am besten aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt werden. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer in kaltem und kochendem Weingeist, leichter in Aether löslich und bestehen aus *Benzoylsupersulfid*, $\text{C}_{28}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_4$ oder $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2\text{S}_2$.