

Ammoniak ist der Lichtkegel gross und abgerundet. Durch grössere Zufuhr von Sauerstoff oder wenn nach einiger Zeit die Ammoniakflüssigkeit sich abgekühlt hat, verkleinert sich der Lichtkegel, indem er sich zuspitzt und heller wird. Erst in dieser Form eignet sich die Flamme zum Schmelzen von Platin und zum Glühendmachen von Kalk. Die zu erhitzenden Körper müssen in den nur wenig über die Auströmungsöffnung hinausragenden Lichtkegel gehalten werden. Wird letztere sehr klein und beginnt zu verschwinden, so deutet das auf einen Mangel an Ammoniak und es muss sodann die Flüssigkeit langsam erhitzt werden. Die Flamme wird durch eine darüber gehaltene weite Glasröhre zum Tönen gebracht.

Teschén, Laborat. der k. k. Staatsrealschule, im Februar 1882.

### 32. N. Menshutkin: Ueber die Aetherificirung der Oxyssäuren.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Nach der vollendeten Untersuchung der Aetherificirung der Alkohole und Säuren schien es geboten zu der der Oxyssäuren überzugehen, um zu erforschen, ob man bei diesen Säuren, die als Alkohole und zugleich als Säuren fungiren, dieselben Regelmässigkeiten in der Aetherificirung vorfindet, welche man bei den Alkoholen und Säuren kennen gelernt hat. Dieses ist in der That der Fall und hiermit ist ein weiterer Schritt gethan in der Erkenntniss der Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Eigenschaften der chemischen Verbindungen.

Säuren der Glycolsäurereihe. Von diesen wurden die folgenden untersucht: die primär-primäre Glycolsäure,  $\text{CH}_2(\text{HO})(\text{CO}_2\text{H})$ , die secundär-secundäre Milchsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{HO})(\text{CO}_2\text{H})$ , und die tertiär-tertiäre Dimethoxalsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{HO})(\text{CO}_2\text{H})$ . Mit jeder dieser Säuren wurden folgende Versuche ausgeführt: 1) zum Studium der sauren Eigenschaften wurden diese Säuren mit Isobutylalkohol ätherificirt; 2) die Aetherifikation mit der Essigsäure wurde zum Studium der alkoholischen Eigenschaften angewandt; 3) endlich wurden die Oxyssäuren für sich erhitzt, um die innere oder lactidartige Aetherifikation kennen zu lernen. Diese letztere Art der Aetherificirung wollen wir zunächst betrachten.

1. Innere oder lactidartige Aetherificirung. Die Oxyssäuren wurden bei  $155^\circ$  so lange erhalten, bis das Gleichgewicht sich einstellte. Bei diesen, so wie bei den folgenden Versuchen, wurden statt der Glycol- und Milchsäure molekulare Mischungen von Glycolid

und Lactid mit Wasser verwendet. Die Methode ist dieselbe, wie bei meinen früheren Aetherificirungsversuchen, die ich als bekannt voraussetzen kann. Nur bei der Dimethoxalsäure konnte die Anfangsgeschwindigkeit dieser Aetherificirungsart bestimmt werden.

	Geschwindigkeit	Grenze
Glycolsäure . . . . .	—	32.40
Milchsäure . . . . .	—	32.16
Dimethoxalsäure . . . . .	2.61	10.83

Diese Zahlen stellen die Quantität der neutralisirten Säuren dar. Die Isomerie der Oxysäuren spricht sich bei diesen Versuchen recht klar aus: die tertiäre Dimethoxalsäure, bei sehr kleiner Anfangsgeschwindigkeit, hat auch die kleinste Grenze, gegenüber der primären Glycolsäure und secundären Milchsäure. Es kann somit die Bestimmung der Grenze der lactidartigen Aetherificirung zur Unterscheidung tertiärer Oxysäuren recht wohl dienen.

Ausser den lactidartigen Aethern, können die Oxysäuren dieser Reihe Lactone bilden, was wiederum den Einfluss der Isomerie auf die Bildung der chemischen Verbindungen bezieht. Lactone werden nur von solchen Oxysäuren gebildet, welche die alkoholische Hydroxylgruppe in primärer Stellung enthalten. Ich hatte keine Gelegenheit die Lactonbildung zu studiren, da aber die Lactone durch Wasser kaum angegriffen werden, so muss ihre Bildung aus den Oxysäuren eine hohe Grenze geben, was mit den Versuchen, die oben mitgetheilt sind, gut übereinstimmt. Hr. A. Saytzeff hat auch auf diese Weise aus  $\gamma$ -Oxybuttersäure das entsprechenden Lacton erhalten (J. d. russisch.-chemischen Gesellschaft, Bd. XIII, S. 483).

2. Aetherificirung mit Isobutylalkohol. Es wurden folgende Resultate erhalten:

	Geschwindigkeit	Grenze
Glycolsäure . . . . .	—	67.67
Milchsäure . . . . .	—	68.01
Dimethoxalsäure . . . . .	40.56	64.61

Auch diese Zahlen entsprechen der Quantität der neutralisirten Säure; die letztere aber kann nicht nur von der Bildung der Isobutyläther herrühren, sondern auch von der inneren Aetherificirung, die die nicht ausgeschlossen werden kann und auch nicht bestimmbar ist. Die innere Aetherificirung macht somit die Aetherificirung mit Isobutylalkohol complicirter, sie ist die Ursache, dass die Dimethoxalsäure, bei kleinerer Grenze der inneren Aetherificirung, auch kleineren Werth für die Aetherificirung mit Isobutylalkohol im Vergleich mit der Glycol- und Milchsäure zeigt. Im Allgemeinen sind die Grenzen nahen denen der einbasischen Grenzsäuren (die Grenze des isobutyllessigsauren Systems ist 67.38, die des isobutylpropionsauren 68.70).

3. Aetherificirung mit Essigsäure. Diese Versuche zeugen am Besten für die alkoholische Funktion der Alkoholsäuren und gaben folgende Resultate:

	Geschwindigkeit	Grenze
Glycolsäure . . . . .	—	49.22
Milchsäure . . . . .	—	56.48
Dimethoxalsäure . . . . .	2.49	12.06

Diese Zahlen bedürfen zunächst einer Erklärung. Bei der Einwirkung der Essigsäure ist auch die innere Aetherifikation nicht auszuschliessen und die angeführten Zahlen zeigen nicht nur die zur Bildung der Acetyloxysäuren, z. B. der Acetylmilchsäure,  $C_2H_3 \cdot CH(C_2H_3O_2)(CO_2H)$  neutralisirte Essigsäure, sondern auch die zur Bildung der inneren Aether neutralisirten Oxysäuren. Die Grösse jeder dieser Reaktionen ist nicht zu bestimmen und ich habe die Versuche so berechnet, dass die Gesamtmenge der neutralisirten Säure als Essigsäure angenommen wurde. Was die Zahlen anbetrifft, so legen sie wieder die tertiäre Natur der Dimethoxalsäure recht klar dar, so wie durch die kleine Anfangsgeschwindigkeit als Grenze.

Wie man sieht, die Isomerieverhältnisse der Oxysäuren zeigen sich in allgemeinen Zügen wie es bei den Alkoholen und Säuren der Fall war, da aber die innere Aetherificirung alle Arten der Aetherificirung der Oxysäuren begleitet, so werden dadurch die feineren Unterschiede in der Aetherificirung verwischt, was mich von der detaillirteren Untersuchung dieser Säuren abgehalten hat. Auch die Säuren grösserer Atomigkeit oder Basicität (Glycerinsäure, Weinsäure, Citronensäure), da sie die Temperatur 155° nicht ohne Zersetzung ertragen, konnten nicht untersucht werden. Nur mit der Chinasäure sind die Versuche gut ausgefallen und sie zeigen, dass diese Säure eine Alkoholsäure und keine Phenolsäure ist.

Chinasäure. Folgendes sind die Aetherificirungsdaten dieser Säure:

	Geschwindigkeit	Grenze
Innere Aetherificirung . . . . .	—	58.20
Aetherificirung mit Isobutylalkohol . . .	72.23	75.74
» » Essigsäure (2 Mol.) . . . . .	15.52	61.14

Alle diese Zahlen sind scharf von denen der Phenolsäuren verschieden. Die innere Aetherificirung ist hier sehr bedeutend, wohingegen sie bei den tertiären Phenolsäuren (siehe unten) nicht vorhanden ist. Die hohe Geschwindigkeit der Aetherificirung mit Isobutylalkohol lässt auf die primäre oder secundäre Stellung der Carboxylgruppe schliessen. Desgleichen zeigt die Aetherificirung mit der Essigsäure, dass in der Chinasäure unmöglich Phenylhydroxylgruppen, sondern primäre und secundäre Alkoholhydroxylgruppen vorhanden sein müssen.

Phenolsäuren. Oxybenzoësäuren. Von den Phenolsäuren habe ich nur tertiäre untersucht, nämlich die Oxybenzoësäuren. Nur die Metaoxybenzoësäure erwies sich als für alle Versuche verwendbar. An der Salicylsäure und ihren Derivaten konnte nur die Anfangsgeschwindigkeit bestimmt werden, da bei längerem Erhitzen auf 155° Zersetzung eintritt. Paraoxybenzoësäure wurde nicht den Aetherificierungsversuchen unterworfen, da sie nicht alkalimetrisch bestimmt werden kann; wie bei manchen tertiären Säuren, tritt auch hier die alkalische Reaktion früher ein, als die ganze Menge der Säure in das Barytsalz übergeführt wird.

1. Innere Aetherifikation. Folgende Versuche beweisen, dass diese Aetherifikation bei den tertiären Phenolsäuren vollkommen unterbleibt. Es konnten diese Versuche nur mit der Metaoxybenzoësäure ausgeführt werden.

Stunden	Angewandt	Zurückhalten
144	0.228	0.2293
192	0.2355	0.2362
240	0.295	0.2958

Es erfolgt keine Spur der Neutralisation.

2. Aetherifikation mit Isobutylalkohol. Folgendes sind die Ergebnisse diesbezüglicher Versuche.

	Geschwindigkeit	Grenze
Salicylsäure . . . . .	3.39	—
Methylsalicylsäure . . . . .	3.67	—
Metaoxybenzoësäure . . . . .	4.54	70.86
Anissäure . . . . .	5.31	70.90

Als tertiäre Säuren zeigen alle angeführten Säuren äusserst kleine Geschwindigkeiten. Die Grenzen sind auch denen der einbasischen, aromatischen Säuren nahe (z. B. ist die Grenze des isobutylbenzoësäuren Systems = 72.57).

3. Aetherificirung mit Essigsäure konnte nur mit der Metaoxybenzoësäure ausgeführt werden.

	Grenze
Metaoxybenzoësäure . . . . .	7.04

Die Kleinheit dieser Grenze ist für die Phenolhydroxylgruppe äusserst charakteristisch.

Die oben angeführten Versuche, die Aetherificirung der Oxyssäure betreffend, zeigen, dass dieselbe unter den nämlichen Erscheinungen, wie bei den entsprechenden Alkoholen, Phenolen und Säuren verläuft, hinsichtlich des Einflusses der Stellung der alkoholischen Hydroxylgruppe oder der Carboxylgruppe.

St. Petersburg. Ende Januar 1881.