

Eine Vermehrung der Gaszufuhr um 50 Liter stündlich steigert, wie zu erwarten war, die niedere Temperatur mehr als die höhere; oberhalb einer gewissen Grenze bleibt aber ihr Einfluss ziemlich constant. Die Zahlen zeigen zugleich, dass der Gasaufwand für diese Form der Luftbäder sehr klein ist.

Bei dem hiesigen Gaspreise von 20 Pf. für das Cubikmeter, kostet die Erhaltung einer Temperatur von 300<sup>o</sup> in einem 6 Liter grossen Raume stündlich nur 5 Pfennige.

Tübingen, 16. Februar 1883.

### 126. August Fölsing: Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Aetherester der Oxysäuren.

[Aus dem chem. Hauptlaboratorium der Universität Tübingen; mitgetheilt von Lothar Meyer.]

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Ergänzung der Arbeit von E. Sapper<sup>1)</sup> hat Hr. Stud. A. Fölsing auf meine Veranlassung die Einwirkung des Bromwasserstoffes auf die Aetherester der Glycolsäure und der Salicylsäure untersucht, um zu entscheiden, ob zuerst das sauer oder das alkoholisch gebundene Alkoholradikal verdrängt werde.

Von den Aetherestern der Glycolsäure wurden vier, nämlich je der Methyl- und Aethylester der Methylo- und der Aethyloglycolsäure untersucht. Dieselben wurden aus den Estern der Monochloressigsäure und der berechneten Menge krystallisirten Natriumalkoholates dargestellt, welche unter sehr guter Abkühlung in einer Kältemischung in einer Wasserstoffatmosphäre zusammengebracht und später auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Nach Vollendung der Reaction wurde zur Sicherheit Kohlensäure eingeleitet, trockener Aether zugesetzt, filtrirt und fraktionirt destillirt. Das abfiltrirte Chlornatrium wurde in der Regel gewogen, um zu erfahren, ob der Umsatz vollständig gewesen.

Die Aetherester der Salicylsäure mit zwei gleichen Alkoholradikalen wurden aus dem trockenen basischen Kalisalze und in geringem Ueberschusse zugesetzten Jodäthyl resp. Jodmethyl im geschlossenen Rohre bei 100<sup>o</sup> dargestellt. Im offenen Gefässe ist die Reaction sehr träge. Um die verschiedene Alkoholradikale enthaltenden Ester zu gewinnen, wurde ein Theil der wie angegeben dargestellten Verbindungen mit Kali verseift, die Säure mit Salzsäure abgeschieden, mit absolutem Alkohol vom Chlorkalium getrennt, Chlor-

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Tübingen 1881; Ann. Chem. Pharm. 1882, 211, 178.

wasserstoff in die alkoholische Lösung eingeleitet und der Ester durch Wasser ausgefällt, getrocknet und fraktionirt. Sämmtliche Aetherester wurden zuletzt noch einmal bei vermindertem Drucke destillirt, weil sie leicht etwas Zersetzung erleiden.

Um die Einwirkung des Bromwasserstoffes auf diese acht Aetherester zu untersuchen, wurde je eine gewogene Menge eines derselben in einem passenden, gut verschliessbaren Glasgefässe mit trockenem Bromwasserstoff in einer Kältemischung unter Vermeidung von Verlusten gesättigt, die Gewichtszunahme bestimmt und der Mischung sechs sofort eingeschmolzene und gewogene Proben entnommen, von denen drei sogleich analysirt, drei vorher einige Zeit auf 100° erhitzt wurden. Je eine der drei zusammengehörigen Proben wurde in viel Wasser gebracht, auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und die freie Säure mit  $\frac{1}{10}$  Normalnatron titirt, in der zweiten der Bromwasserstoff, in der dritten nach der Methode von Carius das gesammte Brom durch Silberlösung bestimmt. Die so erhaltenen Daten reichen aus, um zu bestimmen:

1. wie viel Bromwasserstoff aufgenommen wurde,
2. wie viel desselben in der Kälte unverändert übrig blieb,
3. wie viel nach dem Erhitzen noch vorhanden war,
4. wie viel Aequivalente organische Säure entstand,
5. wie viel Bromid des Alkoholradikales gebildet wurde.

Mithin lässt sich durch diese Daten der ganze Verlauf der Umsetzung verfolgen und insbesondere bestimmen, ob der umgesetzte Bromwasserstoff sein Aequivalent organischer Säure freigemacht, also das im Carboxyl befindliche Alkoholradikal entzogen, oder ohne Säurebildung das in dem alkoholischen Hydroxyle befindliche Radikal hinweggenommen habe.

Die Versuche zeigten nun, dass die Aetherester auch in der Kälte nur etwa ein Aequivalent Bromwasserstoff absorbirten, und dass dieses in der Kälte langsam, in der Hitze rasch, unter Bildung seines Aequivalentes organischer Säure, das Bromid des Alkoholradikales erzeugt. Es wird also zuerst das in das Carboxyl eingetretene Alkoholradikal ausgetrieben und in sein Bromid übergeführt. Leitet man aber in die umgesetzte Substanz wieder Bromwasserstoff und erhitzt von neuem, so wird auch das alkoholische Hydroxyl hergestellt, also die Oxyssäure auch des zweiten Alkoholradikales beraubt.

Diese zwei Phasen der Umsetzung lassen sich auch äusserlich sehr deutlich bei den Estern der Methylsalicylsäure erkennen, indem nach der ersten Einwirkung des Bromwasserstoffes die Tafeln der Methylsalicylsäure, nach der zweiten die von dieser leicht zu unterscheidenden Nadeln der Salicylsäure krystallisiren.

Es geht aus dieser Untersuchung, deren ausführliche Veröffentlichung ich Hrn. Fölsing überlassen habe, hervor, dass sowohl den aromatischen Oxysäuren wie denen der Fettreihe das in der Gruppe  $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$  enthaltene (saure) Alkoholradikal R durch Bromwasserstoff leichter entzogen wird als das in der Bindung  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$  oder  $\equiv \text{C}-\text{O}-\text{R}$  befindliche (alkoholische oder oxydisch gebundene).

### 127. August Fölsing: Die Siedpunkte der Aetherester der Glycolsäure und Salicylsäure.

[Aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen; mitgetheilt von Lothar Meyer.]

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die zu vorstehender Untersuchung benutzten Aetherester der Glycol- und Salicylsäure zeigten unter sich zwar dieselben eigenthümlichen Differenzen der Siedpunkte, welche Schreiner <sup>1)</sup> vor einigen Jahren beobachtete; doch wurden sämtliche Siedpunkte selbst erheblich niedriger gefunden, wie nachstehende Uebersicht der von Fölsing bei 0.76 m, von Schreiner bei dem mittleren Tübinger Barometerstande (0.73 m bis 0.74 m) beobachteten Siedpunkte erkennen lässt.

$\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	
O	Diff.		O	Diff.		
$\text{CH}_3$ . . . . .	133° S.	6°	139° S.	$\text{CH}_3$ . . . . .	245° S. 2°	247° S.
	127° F.	4°	131° F.		228° F. 7°	235° F.
Differenz . . .	19° S.		19° S.	Differenz . . .	11° S.	12° S.
	22° F.		21° F.		17° F.	16° F.
$\text{C}_2\text{H}_5$ . . . . .	152° S.	6°	158° S.	$\text{C}_2\text{H}_5$ . . . . .	256° S. 3°	259° S.
	148° F.	4°	152° F.		245° F. 6°	251° F.

Ich (L. M.) habe die Darstellungen mehrfach und zum Theil auch von anderer Hand wiederholen lassen; immer aber wurden die niedrigeren Siedpunkte gefunden. Der von Dr. V. Steudel dargestellte Aethyloglycolsäureäthylester siedete bei 152° C., der Methylglycolsäuremethylester, den Stud. H. Spindler bereitete, bei 127° C.

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Tübingen, 1878; Ann. Chem. Pharm. 1879, 197, 1.