

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 ¹⁾ 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.

$\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}$	CH_3	C_2H_5	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}$	CH_3	C_2H_5
O	Diff.		O	Diff.	
CH_3	133° S.	6° 139° S.	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.
C_2H_5	152° S.	6° 158° S.	C_2H_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.

¹⁾ Inaug.-Diss. Tübingen, 1878; Ann. Chem. Pharm. 1879, 197, 1.

unter 0.727 m Druck. Beide Präparate waren wiederholt mit dem Linnemann'schen Aufsätze fraktionirt worden. Auch kleine seither in zugeschmolzenen Glasröhren im Laboratorium aufbewahrte Proben der von Dr. Schreiner dargestellten Aetherester zeigten die niedrigeren Siedpunkte. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass die von Dr. Schreiner gefundenen Siedpunkte zu hoch liegen. Da, so viel ich mich erinnere, das von ihm benutzte Thermometer wenigstens unter 100°, verglichen und richtig befunden worden war, vermag ich jetzt nicht mehr zu ermitteln, wodurch der ziemlich constante Fehler erzeugt worden sein mag.

Wenn durch denselben auch die absoluten Werthe der Siedpunkte unrichtig wurden, so bleibt doch die von Dr. Schreiner gefundene Thatsache bestehen und wird durch die Fölsing'schen Zahlen noch genauer erwiesen, dass in den Oxysäuren der »fetten« und »aromatischen« Reihe der Ersatz von Methyl durch Aethyl im Carboxyl nur eine ganz geringe Siedpunktserhöhung von 4 bis 6°, im alkoholischen so wie im Phenol-Hydroxyl dagegen die gewöhnliche von etwa 20° C. erzeugt.

Bei dieser Gelegenheit hat Hr. Stud. H. Spindler die Siedpunkte des Dimethyl- und des Diaethylesters auch bei verändertem Drucke bestimmt. Durch Interpolation wurden aus seinen Beobachtungen folgende Zahlen erhalten:

Druck m	Me—Me Ester Grad	Differenz für C ₂ H ₄ Grad	Ae—Ae Ester Grad
0.10	73.0	19.0	92.0
0.15	83.0	19.0	102.0
0.20	90.0	19.5	109.5
0.25	96.0	19.8	115.8
0.30	101.1	19.8	120.9
0.35	105.1	20.9	125.9
0.40	108.8	21.4	130.2
0.45	112.1	21.7	133.8
0.50	115.7	21.9	137.6
0.55	118.5	22.6	141.1
0.60	121.1	22.1	143.2
0.65	123.7	21.7	145.4
0.70	126.6	21.5	148.1
0.75	128.2	22.4	150.6
0.80	129.0	--	—

Diese Zahlen zeigen, dass die auffallend kleine Differenz für C_2H_4 mit fallendem Drucke noch abnimmt, wie es auch an anderen Reihen homologer Verbindungen bekanntlich beobachtet wurde ¹⁾.

¹⁾ H. Landolt, Ann. Chem. Pharm. 1868, 6. Suppl. 126; A. Winkelmann, daselbst 1880, 204, 251; O. Schumann, Wiedemann's Ann. 12, 40.

Nächste Sitzung: Montag, 10. März 1884 im Saale der
Bauakademie am Schinkelplatz.