

167. Lothar Meyer: Nachtrag zu der Notiz über Aetherester der Glycolsäure. (Art. 127 dieser Berichte.)

(Eingegangen am 19. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die S. 486 dieser Berichte angegebenen Siedpunkte der Aetherester der Glycolsäure sind nicht die »bei dem mittleren Tübinger Barometerstande (0.73 m bis 0.74 m)«, sondern bei dem künstlich auf 0.76 m erhöhten Drucke von Dr. Schreiner¹⁾ beobachteten. Selbstverständlich genügt diese geringe Differenz des Druckes nicht zur Erklärung der Abweichungen von anderen Beobachtungen. Dr. Schreiner glaubt vielmehr, wie er mir mittheilt, dass der von ihm benutzte Druckregulator nicht richtig fungirt haben möchte.

Tübingen, 15. März 1884.

168. Heinrich Auer: Ueber das Aethylphenol.

(Eingegangen am 19. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten (XIV, 1842 und XV, 152) hat Liebmann gezeigt, dass das Phenol sich mit den höheren Gliedern der fetten Alkoholreihe bei Gegenwart von Zinkchlorid zu alkylirten Phenolen condensirt. Auf diese Art hat er vorzüglich das Propyl-, Butyl- und Amylphenol dargestellt. Später hat auf diese Art Mazzara (diese Berichte XVI, 242) ein Methylpropylphenol dargestellt, mit dem Unterschiede jedoch, dass als wasserentziehendes Mittel nicht Zinkchlorid, sondern Magnesiumchlorid benutzt wurde. Es schien mir demnach, dass die genannten Forscher diese Reaktion zur Darstellung des Methyl- und Aethylphenols nicht benutzen wollten, um so mehr, als bekanntlich das Zinkchlorid den Methyl- und Aethylalkohol bei höherer Temperatur, unter Bildung von Alkylchloriden, leicht zersetzt, was auch die Ursache gewesen sein mag, dass Mazzara statt Zinkchlorid, Magnesiumchlorid als wasserentziehendes Mittel angewendet hat.

Da jedoch das Magnesiumchlorid im wasserfreien Zustand, wie es zu diesem Zwecke von Mazzara verwendet werden musste, ungefähr dreimal so theuer ist, als das rohe, trockene Zinkchlorid des Handels, und das letztere auch leichter regenerirt werden kann, so erschien es der Mühe werth, sich von der Verwendbarkeit desselben zu genanntem

¹⁾ Siehe dessen Inaug.-Diss., Tübingen 1878, S. 20 und 41; Ann. Chem. Pharm. 1879, 197, 8 und 20.

Zwecke durch direkte Versuche zu überzeugen. Die nachstehend beschriebenen Versuche werden zeigen, dass diese Erwartung keine ganz unbegründete war.

Aequivalente Mengen von Phenol und nahezu wasserfreiem Alkohol wurden, mit ungefähr dem zweifachen Gewichte von käuflichen Zinkchlorid gemischt, am Rückflusskühler erhitzt. Die Temperatur steigt rasch auf 173°, bleibt hierbei längere Zeit constant und steigt dann allmählich wieder. Bei 181° wurde das Erhitzen eingestellt, das Produkt in Wasser gegossen und, nachdem das Zinkchlorid sich gelöst, das Oel mit etwas Aether verdünnt und von der Chlorzinklösung getrennt. Die ätherische Schicht wurde nach Verjagung des Aethers einer vorläufigen Destillation unterworfen und die erhaltene klare Flüssigkeit mit überschüssiger, verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Ein Theil blieb ungelöst; der gelöste mittelst Säure ausgeschiedene Theil wurde wiederholt einer fraktionirten Destillation unterworfen. Zwischen 191—215° ging stets beinahe das Ganze über; die in verschiedenen Temperaturintervallen gesammelten Antheile zeigten gleiche Zusammensetzung, und es ist demnach vielleicht nur äusseren Ursachen zuzuschreiben, dass kein constanter Siedepunkt erzielt werden konnte.

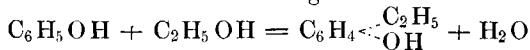
Die Analyse für den in Kali löslichen Antheil des Productes ergab die folgenden Resultate:

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \swarrow C_2H_5 \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$		Gefunden	
		I.	II.
C	78.68	78.39	78.36 pCt.
H	8.19	8.33	8.78 »

Die Zahlen II sind das Mittel von fünf, gut übereinstimmenden Verbrennungen.

Das Phenol enthält: 76.59 pCt. Kohlenstoff, 6.38 pCt. Wasserstoff.

Es ist demnach zweifellos, dass der vorliegende Körper ein Aethylphenol ist, welches nach der Gleichung:



gebildet wurde. Irgend eine bedeutendere Bildung von Aethylchlorid konnte bei dieser Reaktion nicht beobachtet werden.

Das so gewonnene Aethylphenol stellt eine ölige, farblose Flüssigkeit dar, welche selbst nach monatelangem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrt. Es siedet zwischen 191—215°, besitzt ein spec. Gewicht von 1.049 bei 14° C. In Wasser ist es nur schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine schmutzig grünliche Färbung.

Dieses Aethylphenol scheint mit dem von Beilstein und Kuhlberg aus β -Aethylbenzolsulfonsäure und Kali dargestelltem, sogenanntem β -Aethylphenol identisch zu sein. Doch sind die bisher beschriebenen

Aethylphenole noch zu wenig charakterisirt, um diese Frage bestimmt entscheiden zu können.

Der in Kalilauge unlösliche Theil des Reaktionsproduktes siedete zwischen 195—220° C., doch blieb stets ein kleiner Rest höher siedender Bestandtheile in Form gelbgefärbter Oele zurück, welche reicher an Kohlenstoff sind, als das bei genannter Temperatur übergehende, bei weitem den grössten Theil des Ganzen bildende Destillat. In diesem wurde gefunden:

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \leftarrow C_2H_5 \\ \leftarrow O \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$		Gefunden	
		I.	II.
C	80.0	80.2	80.4 pCt.
H	9.4	9.5	9.54 »

Dieses Oel ist demnach nichts anderes, als der Aethyläther des Aethylphenols, welches ich kurz als Aethylphenetol benennen möchte.

Das Aethylphenetol ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit, von stark anhaftendem, aromatischem Geruche, welche am Lichte alsbald eine gelbliche Färbung annimmt. In Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ihr spec. Gewicht ist 0.986 bei 14° C.

Analog dem Phenol giebt auch das Aethylphenol mit Phtalsäure und Zinkchlorid erhitzt ein Phtaleïn, welches sich in Alkalien mit prächtig rother Farbe löst.

Zur Darstellung dieses Phtaleïns wurden äquivalente Mengen von Aethylphenol und Phtalsäurehydrat mit überschüssigem Zinkchlorid auf 115—120° C. erhitzt. Es bildet sich sogleich eine rothe Färbung, die sich nach 1½stündigem Erhitzen vollständig entwickelt. In Alkalien löst sich die Schmelze mit fuchsinrother Farbe; durch Säuren wird der Farbstoff in dunkel gefärbten Flocken ausgeschieden. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Aether ausgelaugt; ungefähr 7 pCt. des Ganzen bleibt ungelöst zurück. Man filtrirt, wäscht mit Aether und destillirt den letzteren ab. Der Rückstand wird nun mit Ammoniak ausgelaugt. Es löst sich nur ungefähr die Hälfte des Rückstandes mit schön rother Farbe auf. Der in Ammoniak unlösliche Rückstand löst sich in Kali und Natron mit violettrother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren in dunkeln Flocken gefällt. Dieser Körper wurde bisher nicht weiter untersucht.

Das in Ammoniak leicht lösliche Phtaleïn sieht dem gewöhnlichen gefällten Phenolphtaleïn ähnlich, — es stellt ein schwach röthlich-grau gefärbtes, krystallinisches Pulver dar. In diesem Zustande enthält es ein Molekül Krystallwasser. Nach dem Trocknen bei 110° bis zum constanten Gewicht verlor es 5.4 pCt. an Gewicht; ein nach der Formel $C_{22}H_{18}O_4 + H_2O$ zusammengesetztes Phtaleïn würde 4.94 pCt. Wasser enthalten.

Die Verbrennung des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für C ₂₂ H ₁₈ O ₄	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	76.3	76.5	76.3	76.2 pCt.
H	5.2	5.7	5.8	5.9 »

Das gewöhnliche Phenolphtaleïn enthält: 75.47 pCt. Kohlenstoff und 4.4 pCt. Wasserstoff.

Der Körper ist also ein Aethylphenolphtaleïn. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol. Von dem Phenolphtaleïn unterscheidet es sich darin, dass seine alkalische Lösung violettroth gefärbt ist, dass es bei 100° sich noch nicht verändert, aber schon bei 139° verkohlt, und dass seine Verbindung mit Ammoniak viel unbeständiger zu sein scheint, als wie jene des Phenolphtaleïns. Befeuchtet man nämlich Papier oder Leinwand mit der ammoniakalischen Lösung des Aethylphenolphtaleïns, so wird dasselbe beim Stehen an der Luft, noch bevor es ganz trocken geworden ist, farblos. Unter solchen Umständen verliert also die Verbindung das Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Verhalten des Aethylphenolphtaleïns gegen schmelzendes Kali, welches interessante Resultate verspricht, habe ich bisher noch nicht beendigt.

Ganz analoge Versuche wurden auch mit dem Methylalkohol angestellt. Das Verfahren war dem beim Aethylalkohol gebrauchten ganz entsprechend. Die Temperatur stieg beim Erhitzen des Gemisches jedoch nur bis 169° und blieb dann constant. Unter fortwährendem Sieden der Masse entwickeln sich grosse Mengen Chlormethyl. Nach anderthalbstündigem Erhitzen wurde die Masse wie gewöhnlich behandelt, dann in verdünnter Kalilauge gelöst und die beiden Schichten von einander getrennt. Die alkalische Lösung scheidet mit Säure ein Oel ab, welches bei 180—186° überdestillirt, nach kurzer Zeit erstarrt und nichts weiter als gewöhnliches Phenol ist. Auf diese Weise wurde der grösste Theil des angewandten Phenols wiedergewonnen.

Der in Kalilauge unlösliche Theil des Reaktionsproduktes (ungefähr 10 pCt.) siedet zwischen 156—160°, ist farblos, von angenehmen Geruch. Gereinigt und analysirt erwies es sich als Anisol.

Während sich demnach Phenol und Aethylalkohol in Gegenwart von Zinkchlorid unter Bildung nicht unbeträchtlicher Mengen von Aethylphenetol, leicht zu Aethylphenol condensirt, thut dies der Methylalkohol nicht. Es wurden im letzteren Falle nur geringe Mengen von

Anisol erhalten. Doch will ich dem Methylalkohol diese Fähigkeit noch nicht definitiv absprechen, da mir blos käuflicher, von Kuhlmann in Berlin bezogener Alkohol zur Verfügung stand, welcher eventuell noch stark wasserhaltig gewesen sein mag, obwohl ich dieser Möglichkeit durch Anwendung stark überschüssigen Zinkchlorides im Voraus begegnen wollte.

Budapest. Laboratorium des Prof. M. Ballo.

169. M. Ballo: Zusammensetzung des borhegyer Sauerwassers.

[Vorgelegt in der Ungar. Akademie d. Wissensch. am 17. März 1884.]

(Eingegangen am 19. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es möge mir erlaubt sein, kurz auf ein Mineralwasser aufmerksam zu machen, in welchem das Kohlensäurehydrat neuerdings in grosser Menge angetroffen wurde, und welches Sulfate kaum in Spuren, Halogenverbindungen nur in verhältnissmässig geringer, Carbonate hingegen in bedeutender Menge enthält und demnach eine Zusammensetzung besitzt, welche die Bildung von Kohlensäurehydrat in hohem Grade begünstigt. Es ist dies das in der Nähe von Bibarczfalva in Siebenbürgen vorkommende borhegyer Sauerwasser, welches in einem Liter enthält:

Kohlensaurer Kalk	0.65040 g
» Magnesia	0.42075 g
» Natron	0.37489 g
» Lithion	0.00646 g
» Eisenoxydul	0.07428 g
» Manganoxydul	0.01824 g
Schwefelsaures Kali	0.00034 g
Chlornatrium	0.10971 g
Chlorkalium	0.05820 g
Bromnatrium	0.00046 g
Jodnatrium	0.00018 g
Thonerde	0.00952 g
Phosphorsäure	Spuren
Kieselsäure	0.08454 g
Summa	1.80797 g
Gesamt-Kohlensäure	3.13008 g
Halb gebundene Kohlensäure	0.70115 g
Ganz freie Kohlensäure	1.72778 g