

Verbindungen mit aromatischen Basen rechts drehen. Hr. Em. Fischer hat nämlich für die Phenylhydrazinverbindung der Rhamnose Drehung nach rechts beobachtet, während die Hydrazinverbindungen der Dextrose Galaktose und des Milchzuckers linksdrehend sind. (Diese Berichte XX, 2569.)

379. P. Melikoff und N. Zelinsky: Ueber Glycidsäureester.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Behufs Feststellung der chemischen Natur der Glycidsäuren war es von grossem Interesse die Aether dieser Säuren darzustellen und zu untersuchen. Dieses Interesse ist um so grösser, da der Aethyläther der Glycidsäure seiner chemischen Zusammensetzung nach als isomerer Körper mit dem in freiem Zustande noch nicht isolirten Formyl-essigäther und dem wenig beständigen Pyrotraubensäureäthyläther erscheint. Die entsprechenden Ester der α - und β -Methylglycidsäuren erscheinen aber als isomer mit Acetessigester.

Diese Ester erhielten wir durch die Einwirkung von Jodäthyl auf die entsprechenden Silbersalze.

Aethyläther der Glycidsäure.

Das Kaliumsalz der Glycidsäure erhielten wir aus β -Chlormilchsäure, die nach Erlenmeyer's Methode dargestellt wurde, durch Oxydation von β -Monochlorhydrin mit Salpetersäure¹⁾. Dieses Kaliumsalz wurde durch doppelte Umsetzung mit salpetersaurem Silber in das Silbersalz übergeführt, auf welches wir, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, Jodäthyl in etwas grösserer Menge, als es nach der Theorie erforderlich ist, einwirken liessen. Dabei ist zu bemerken, dass ein bedeutender Ueberschuss von Jodäthyl vermieden werden muss, da sich sonst Producte directer Verbindung von Jodäthyl mit Glycidsäureester bilden können.

Zur Mässigung der Reaction fügten wir zum Silbersalz eine solche Menge von absolut trockenem Aether hinzu, dass sich eine breiartige Masse bildete, und nachher gossen wir allmählig die entsprechende Menge von Jodäthyl hinzu und erhitzen dieses Gemisch einige Stunden hindurch auf dem Wasserbade. Nach Beendigung der Reaction fügten wir noch etwas Aether hinzu und filtrirten vom Jodsilber ab. Nach

¹⁾ E. Erlenmeyer, Organische Chemie, 651.

Verdunsten des Aethers wurde das zurückgebliebene Oel der fractionirten Destillation, unterworfen, wobei die Hauptmasse bei 160—166° überging. Nach wiederholter Fractionirung ging der Aethyläther der Glycidsäure von 161—163° (uncorr.) über. Dieser Aether stellt eine farblose, leichtbewegliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit dar, von angenehmem Geruch, der etwas an Malonsäureäthyläther erinnert.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.112 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.2128 g Kohlensäure und 0.0694 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_3$
C	51.81	51.72 pCt.
H	6.88	6.89 »

Dampfdichtebestimmung:

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde nach Victor Meyer's Methode in Anilindampf ausgeführt und ergab das folgende Resultat:

0.0634 g Substanz verdrängten 13.5 ccm Luft bei 16° C. und 757 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_3$
Dichte	3.94	4.02

Specificisches Gewicht:

Gewicht des Aethers im Pyknometer . . . 0.6537 bei 21.6° C.

» » Wassers » » . . . 0.5960 » 21.6° C.

Daraus ergibt sich das specificische Gewicht bei 21.6 C. bezogen auf Wasser bei derselben Temperatur zu 1.0968 und specificisches Gewicht bei 21.6°, bezogen auf Wasser bei 4° C. zu 1.0933.

Der α -Methylglycidsäureäthyläther bildet sich in ähnlicher Weise durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine äquivalente Menge von Silber-salz und stellt eine Flüssigkeit dar, die in Wasser unlöslich ist, besitzt einen charakteristischen Aethergeruch und siedet bei 162—164° C.

Die Analyse:

0.2725 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5519 g Kohlensäure und 0.1882 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
C	55.23	55.38 pCt.
H	7.67	7.69 »

Dampfdichtebestimmung:

0.0544 g Substanz verdrängten 9.9 ccm Luft bei 14° und 766 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
Dichte	4.51	4.5

Specificisches Gewicht:

Gewicht des Aethers im Pyknometer . . . 1.1734 bei 15° C.

» » Wassers » » . . . 1.1126 » 15° C.

» » Aethers » » . . . 1.1906 » 0° C.

» » Wassers » » . . . 1.1141 » 0° C.

Demnach ist das spezifische Gewicht des α -Methylglycidsäureäthyläthers bei 15° C. = 1.0546 und bei 0° C. = 1.0686. Auf Grund dieser Ergebnisse beträgt der Ausdehnungscoefficient 0.000885.

Der β -Methylglycidsäureäthyläther wird bei denselben Bedingungen wie der vorhergehende erhalten und stellt auch eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, die bei 172—174° siedet und einen angenehmen Geruch hat:

Die Analyse:

0.3167 g Substanz gaben 0.6397 g Kohlensäure und 0.2177 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
C	55.08	55.38 pCt.
H	7.63	7.69 »

Dampfdichtebestimmung:

0.0442 g Substanz verdrängten 8 ccm Luft bei 16° C. und 766 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
Dichte	4.58	4.5

Spezifisches Gewicht:

Gewicht des Aethers im Pyknometer . . .	1.172	bei 15° C.
» » Wassers » » . . .	1.1126	» 15° C.
» » Aethers » » . . .	1.1874	» 0° C.
» » Wassers » » . . .	1.1141	» 0° C.

Daraus ergibt sich das spezifische Gewicht bei 15° C. zu 1.0534 und bei 0° C. zu 1.0658. Demnach ist der Ausdehnungscoefficient 0.000785.

Der α - β -Dimethylglycidsäureäthyläther wird gewonnen aus dem entsprechenden Silbersalze der α - β -Dimethylglycidsäure und stellt auch eine sehr charakteristische, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, die bei 177—178° und 760 mm Druck siedet:

Die Analyse:

0.1422 g Substanz gaben 0.3032 g Kohlensäure und 0.1075 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_3$
C	58.15	58.33 pCt.
H	8.39	8.33 »

Dampfdichtebestimmung:

0.0428 g Substanz verdrängten 7.3 ccm Luft bei 16.5° und 752 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_3$
Dichte	4.97	4.99

Spezifisches Gewicht:

Gewicht des Aethers im Pyknometer . . .	1.1404	bei 15° C.
» » Wassers » » . . .	1.1126	» 15° C.
» » Aethers » » . . .	1.1560	» 0° C.
» » Wassers » » . . .	1.1141	» 0° C.

Daraus ergibt sich das spezifische Gewicht bei 15° C. = 1.0250 und bei 0° C. = 1.0377. Der Ausdehnungscoefficient beträgt 0.000827.

Alle diese Ester verseifen sich schon in der Kälte sehr leicht durch Kalilauge. Die alkoholische Lösung der Glycidsäureester, mit Eisenchlorid versetzt, giebt keine farbigen Reactionen.

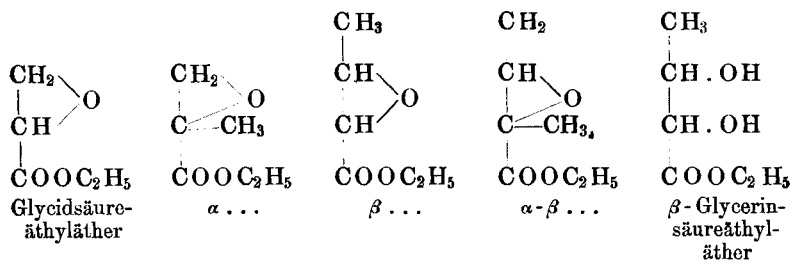
Da der Eine von uns¹⁾ aus den Glycidsäuren entsprechende Homologe der Glycerinsäure erhielt, so war es von Interesse, auch die Aether dieser Homologen darzustellen. Bis jetzt haben wir β -Methylglycerinsäureäthyläther erhalten nach der allgemeinen Methode aus den Silbersalzen. Der β -Methylglycerinsäureäthyläther siedet unter theilweiser Zersetzung bei 225—230° C., löst sich leicht in Wasser, wobei das Wasser eine saure Reaction erhält.

Die Analyse:

0.2148 g Substanz gaben 0.3812 g Kohlensäure und 0.1592 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₁₂ O ₄
C	48.65	48.4 pCt.
H	8.11	8.25 »

Die von uns erhaltenen Ester haben folgende Structur:



Gegenwärtig sind wir mit der näheren Untersuchung über das Verhalten dieser Ester zu verschiedenen chemischen Agentien beschäftigt.

O d e s s a, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 197.