

bonatlösung. Die Anode bestand aus Platinblech, die Kathode aus Eisendraht. Die auf ca. 5° abgekühlte Anodenflüssigkeit leitete anfänglich ziemlich schlecht, so daß sie sich beim Stromdurchgang stark erwärmte und nur durch intensive Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf ca. 30° gehalten werden konnte. Die Stromstärke betrug 1.4 Amp. Nach zweistündiger Elektrolyse hatte sich die Anodenflüssigkeit dunkelbraun gefärbt und ließ einen intensiven Benzaldehydgeruch wahrnehmen. Man setzte etwas Schwefelsäure zu und ließ über Nacht in der Kälte stehen. Es schied sich dabei fast die ganze angewendete Menge in weißen Krystallen aus. Kurze Zeit über Chlorcalcium getrocknet, zeigten diese den Schmp. 52°. Eine Veränderung war also durch die Elektrolyse nicht eingetreten.

Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie des Eidgen. Polytechnikums Zürich.

563. M. H. Palomaa: Studien über ätherartige Verbindungen. I. Äther-alkohole (alkoxylierte Alkohole) vom Typus R.O.CH₂.CH₂.OH.

(Eingegangen am 7. Oktober 1909.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß der gegenseitige Abstand des Äthersauerstoffs und eines Atoms bzw. einer Atomgruppe die Reaktionsfähigkeit der letztgenannten in hohem Grade beeinflusst. Bei Untersuchung einer Anzahl alkoxylierter Alkohole, Säuren und Ester wurde weiter gefunden, daß diese Verbindungen eine weitgehende Anwendung als synthetische Ausgangsmaterialien besitzen²⁾. Bei Fortsetzung der Untersuchung ätherartiger Verbindung werden zunächst die drei erwähnten Verbindungsgruppen berücksichtigt.

Über einige Ätheralkohole vom Typus R.O.CH₂.CH₂.OH habe ich in dieser Zeitschrift kurz berichtet³⁾. Ergänzungsweise teile ich Folgendes mit:

Äthylenglykol-monomethyläther (Methoxy-2-äthanol-1),
CH₃.O.CH₂.CH₂.OH.

Die Darstellung dieser Ätheralkohols bot anfangs, bei größeren Mengen, einige Schwierigkeiten. Zum Schlusse führte das folgende, zwar etwas langwierige, aber sichere Verfahren zum Ziel.

¹⁾ Dissert. Helsingfors 1908. ²⁾ l. c., vergl. Mitteilung II usw.

³⁾ Diese Berichte **35**, 3299 [1902].

120—130 g Äthylenglykol werden in einem Siedekolben von 250 ccm Inhalt mit wasserfreiem Toluol oder Xylol überschichtet. An einem Stück Nickeldraht, welches etwas länger ist, als der Kolben hoch ist, befestigt man ein Natriumstück und senkt es in den Kolben bis zum Boden hinein. Die Reaktion ist anfangs ziemlich lebhaft, wird aber nach dem Auflösen einiger Stücke träger. Nunmehr können mehrere Natriumstücke gleichzeitig aufgelöst werden. Sollte die Reaktion so heftig werden, daß man das Schmelzen der Natriumstücke zu befürchten hat, so hebt man einen oder mehrere Drähte mit den anhängenden Natriumstücken heraus. Es ist zweckmäßig, die Natriumstücke in dünne, zusammenhängende Platten zu schneiden. In obiger Weise können innerhalb 1—2 Tagen ca. 8 g Natrium bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gelöst werden. Zum Lösen weiterer 3½ g erhitzt man den Kolben allmählich, bis die im Kolben verbleibenden Natriumstücke zum Schmelzen gebracht werden und bis zu der Grenze zwischen dem Glykol und dem Toluol (Xylol) aufsteigen. Das geschmolzene Natrium zerteilt man mit einem Rührer aus Nickeldraht, dessen unterer Teil zu einer flachen Drahtspirale geformt ist, in feine Partikelchen; nach kurzer Zeit ist alles Natrium verschwunden. Diese letzten Auflösungsoperationen nehmen 1—2 Stunden Zeit in Anspruch.

Das Reaktionsgemisch läßt man erkalten, saugt durch eine Pipette die Toluol-(Xylol)-Schicht ab, gibt ein wenig wasser- und alkoholfreien Äther hinzu, schüttelt leise und saugt die Ätherschicht ab. Die Äther-Behandlung wird einige Male wiederholt. Um die letzten Spuren von Toluol (Xylol) wegzuschaffen, muß man die Reaktionsmasse im trocknen Wasserstoffstrom eine Stunde auf einem Glycerinbade bei 140° erhitzen und im Wasserstoffstrom erkalten lassen. Die erhaltene Natriumglykolatlösung stellt eine halb feste, krystallinische, gelblich gefärbte Masse dar.

Die Natriumglykolatlösung wurde mit Methyljodid in folgender Weise behandelt: Man verbindet den Kolben mit einem Rückflußkühler und befestigt am oberen Ende des Kühlers vermittels eines durchbohrten Korks ein heberartig nach unten gebogenes, langes Glasrohr, dessen freies Ende man in Quecksilber taucht. 72 g reines Methyljodid werden in 3—4 Portionen durch den Rückflußkühler eingeführt und der Kolben die ganze Zeit durch eine kleine Flamme soweit erwärmt, daß das Methyljodid in gelindem Sieden erhalten wird. Man wartet jedesmal, bis der größte Teil des Methyljodids verschwunden ist. Sollte gegen Ende der Reaktion dieselbe zu stark werden, was sich durch heftiges Kochen des Methyljodids kundgibt, so wird die Heizflamme verkleinert oder kürzere Zeit entfernt, da anderenfalls ein Teil des Kolbeninhalts weggeschleudert werden kann. Nach 3—4 Stunden ist die letzte Methyljodid-Schicht verschwunden. Die Erwärmung wird noch eine Stunde lang fortgesetzt.

Der rötlich gefärbte, flüssige Kolbeninhalt wurde direkt einer fraktionierten Destillation unterworfen. Unterhalb 115° destillierten ca. 5 g (größtenteils Methyljodid) über, von 115° an bis 126° gingen 33 g Rohsubstanz über (Ausbeute ca. 90 % der theoretischen Menge). Nach weiterem Fraktionieren wurde der gesuchte Monoäther als eine

bei 124.9° ($B_0 = 767.5$ mm) siedende, nach unreinem Methylalkohol oder sogenanntem Acetonöl riechende, farblose und leichtbewegliche Flüssigkeit erhalten. Diese mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Äther und Benzol. Beim Vermischen mit Wasser findet eine Temperaturerhöhung statt. Geglühte Pottasche scheidet in dem Wassergemisch keine Flüssigkeitsschicht ab. $D_{15}^{15} = 0.96928$; D_4^{15} (auf den leeren Raum bezogen) = 0.96848.

Von der nach der Darstellung des Monoäthers in dem Kolben zurückgebliebenen Masse wird das überschüssige Äthylenglykol durch Destillation entfernt und kann zur weiteren Darstellung desselben Glykoläthers dienen.

Essigsäureester des Monomethyläthers,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Wird vorteilhaft nach gleicher Methode, wie der folgende Ätherester dargestellt. Der Siedepunkt 144.5—145° stimmt mit dem Siedepunkt 143.90—143.95° des metameren Ätheresters $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (Methoxylessigsäure-äthylester) ziemlich nahe überein.

Propionsäureester des Monomethyläthers,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.

15 g Äthylenglykol-monomethyläther wurden mit 40 g Pyridin in einem 100 ccm fassenden Stehkolben gemischt und unter Eiskühlung aus einer Bürette mit Glashahn 18.5 ccm Propionylchlorid langsam und unter Umschütteln des Kolbens zuge tropft. Nach einigem Stehen wurde verdünnte Schwefelsäure, gleiche Gewichtsteile Säure und Wasser enthaltend, in kleinem Überschuß allmählich unter Eiskühlung zugesetzt, die ausgeschiedene, farblose Schicht mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure, Kaliumcarbonatlösung und noch dreimal mit Wasser geschüttelt, mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Es gingen dabei nach einem Verlauf von einigen Tropfen ca. 15 g bei 159.38—159.56° ($B_0 = 741.9$ mm) über.

0.2436 g Stbst.: 0.4845 g CO_2 , 0.2002 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 54.51, H 9.16.

Gef. » 54.24, » 9.20.

In Wasser ziemlich leicht lösliche Flüssigkeit von angenehmem, obstähnlichem Geruch. $D_{15}^{15} = 0.9867$.

Buttersäureester des Monomethyläthers,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$.

7.6 g Äthylenglykol-monomethyläther wurden mit 20 g Pyridin gemischt, unter Eiskühlung 11.5 ccm Butyrylchlorid zuge tropft und weiter wie im

¹⁾ Diese Berichte 42, 1302 [1909].

vorigen Falle verfahren. Beim Destillieren des Rohproduktes gingen 7 g bei 177.4—177.5° ($B_0 = 767.8$ mm) über.

Angenehm riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. $D_{15}^{15} = 0.9645$.

0.1445 g Sbst.: 0.3041 g CO_2 , 0.1226 g H_2O .

$C_7H_{14}O_3$. Ber. C 57.49, H 9.66.

Gef. » 57.40, » 9.49.

Benzoessäureester des Monomethyläthers,
 $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) Benzoylierungsversuch nach Baumann und Schotten.

Einem Gemisch von 105 ccm 10-proz. Natriumhydroxydlösung und 5 g Äthylenglykol-monomethyläther wurden 15 ccm Benzoylchlorid in kleinen Portionen zugegeben und das Gemisch jedesmal kräftig geschüttelt, bis das Benzoylchlorid verschwunden war. Nach der Reaktion war keine Abscheidung eines unlöslichen Esters zu bemerken, und das Reaktionsgemisch besaß weder einen Estergeruch, noch konnte aus ihm durch Zusatz von geglühtem Kaliumcarbonat eine Esterschicht abgeschieden werden.

b) Esterifizierung nach der Pyridin-Methode.

3.8 g Äthylenglykol-monomethyläther wurden in 20 g Pyridin gelöst, 5.8 ccm (7 g) Benzoylchlorid unter Eiskühlung zugetropft und weiter wie bei der Darstellung der oben beschriebenen Ätherester verfahren.

Der Benzoessäureester des Äthylenglykol-monomethyläthers bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die in Wasser schwer löslich ist und bei 254—256° ($B_0 = 760$ mm) siedet. $D_{15}^{15} = 1.1067$.

0.1942 g Sbst.: 0.4740 g CO_2 , 0.1190 g H_2O .

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.62, H 6.73.

Gef. » 66.57, » 6.87.

Äthylenglykol-monoäthyläther (Äthoxy-2-äthanol-1),
 $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

Die Natriumglykolatlösung wurde wie oben aus 130 g Äthylenglykol und 11 1/2 g Natrium bereitet und 80 g reines Äthyljodid in 2 Portionen unter Erwärmung zum langsamen Sieden des Äthyljodids zugegeben. Die Erwärmung bis zum Verschwinden des Äthyljodids dauerte 4 bis 5 Stunden und wurde noch 2 Stunden fortgesetzt. Das schwach gelblich gefärbte, flüssige Reaktionsprodukt wurde unter Zuhilfenahme eines Dephlegmators einer Destillation unterworfen. Es gingen unterhalb 130° 6 g, von 130—135° ca. 40 g über (Ausbeute ca. 90 % der theoretischen Menge).

Nach zweimaligem Fraktionieren destillierte der größte Teil bei 134.7—134.9° ($B_0 = 748.3$ mm) über. $D_{15}^{15} = 0.93535$. D_4^{15} (auf den leeren Raum bezogen) = 0.93452.

Die von Demole¹⁾ angegebenen Zahlen sind: Sdp. 134° bei 721.5 mm Druck; spez. Gewicht 0.926 bei 13°.

Das Vorkommen eines Diäthers wurde bei den angegebenen Mengenverhältnissen der Ausgangsmaterialien nicht konstatiert. Dagegen folgte, wenn das Glykol in einer Menge von weniger als 100 g genommen wurde, aus dem Stehenbleiben des Thermometers für einige Zeit bei ca. 127°, daß eine kleine Menge des Diäthers (Sdp. 123—124°) entstanden war.

Äthylenglykol-monopropyläther (Propoxy-2-äthanol-1),
 $C_3H_7.O.CH_2.CH_2.OH.$

Bei der Einwirkung von Propyljodid auf Natriumglykolatlösung wird reichlich ein Gas entwickelt, das gesammelt und angezündet mit heller, rußender Flamme brennt (Propylen?). Der Siedepunkt des Monopropyläthers wurde nach mehrmaligem sorgfältigem Fraktionieren bei 150.1—150.3° ($B_0 = 753.4$ mm) gefunden.

Farblose Flüssigkeit, deren Geruch an Rüben erinnert. $D_{15}^{15} = 0.91432$. D_4^{15} (auf den leeren Raum bezogen) = 0.91363.

Äthylenglykol-monoallyläther (Propenyloxy-2-äthanol-1),
 $CH_2:CH.CH_2.O.CH_2.CH_2.OH.$

Zur Darstellung dieses Monoäthers wurde sowohl Allyljodid als auch Allylbromid benutzt. Bei Anwendung des Allyljodids konnte die Bildung einer geringen Menge eines brennbaren Gases konstatiert werden. Das Allylbromid ist dem Jodid vorzuziehen, da es weniger zersetzt wird und dennoch schnell reagiert, so daß man gut tut, es in kleinen Portionen zuzugeben. Die Ausbeute an rohem Monoäther ist nahezu die theoretische. Nach mehrmaligem fraktioniertem Destillieren siedete der größte Teil bei 158.8—159.0° ($B_0 = 755.4$ mm).

0.1299 g Sbst.: 0.2787 g CO_2 , 0.1127 g H_2O . — 0.1538 g Sbst.: 0.3315 g CO_2 , 0.1352 g H_2O .

$C_5H_{10}O_2$. Ber. C 58.78, H 9.87.

Gef. » 58.51, 58.78, » 9.71, 9.84.

Der Äthylenglykol-monoallyläther ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von pilzähnlichem Geruch, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist. $D_{15}^{15} = 0.96095$; D_4^{15} (auf den leeren Raum bezogen) = 0.94599.

Die Essigsäure-, Propionsäure-, Buttersäure-, Isobuttersäure- und Benzoesäureester der drei zuletzt beschriebenen

¹⁾ Diese Berichte 9, 745—746 [1876].

nen Monoäther des Äthylenglykols werden leicht nach der Pyridin-Methode gewonnen und sind, mit Ausnahme der Ester des Monoallyläthers, beim Atmosphärendruck unzerstört destillierbare Flüssigkeiten.

Die aus den Ätheralkoholen gewonnenen Ätherester sind mit den aus Äthersäuren dargestellten Ätherestern nicht zu verwechseln. Beide Gruppen von Ätherestern sollen auf ihre Verseifungsgeschwindigkeit geprüft und bei Wiedergabe der Resultate die einzelnen Glieder kurz charakterisiert werden.

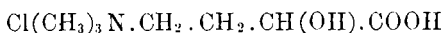
Bezüglich der Ätheralkohole und anderer Gruppen von ätherartigen Verbindungen, die ich darstellte, sei in diesem Zusammenhang noch erwähnt, daß die Untersuchung ihrer bactericiden Wirkung von Dr. K. F. Hirvisalo, diejenige der pharmako-dynamischen Wirkung von Dr. J. H. Hämäläinen in Angriff genommen ist.

Helsingfors, Chemisches Laboratorium der Universität.

564. R. Krimberg: Bemerkung zum Aufsatz des Hrn. R. Engeland¹⁾ über Bestandteile des Fleisch-Extraktes.

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Die von Hrn. Engeland publizierte und unter Leitung des Hrn. Prof. Kutscher ausgeführte Arbeit beschäftigt sich mit der Ermittlung der Konstitution des von Gulewitsch und mir²⁾ entdeckten Carnitins, einer im Fleischextrakt vorkommenden Base von der Zusammensetzung $C_7H_{13}NO_3$. Am Schluß seiner wenig umfangreichen Untersuchungen erklärt Engeland die Konstitution der Base für aufgeklärt. Er bezeichnet den Körper als eine α -Oxy- γ -trimethylaminobuttersäure und gibt für das Chlorid die Strukturformel



an.

Die »Ermittlung« der Struktur des Carnitins wäre Hrn. Engeland aber sicher nicht so leicht gefallen, wenn er diejenigen Arbeiten, welche von mir eben demselben Gegenstand gewidmet sind, nicht gekannt hätte. Daß das Carnitin einen Trimethylaminkern enthält, habe ich schon vor drei Jahren durch Spaltung der Base mit Barythydrat bewiesen³⁾, und etwas später habe ich durch Erhitzen des Carnitins

¹⁾ R. Engeland: Zur Kenntnis der Bestandteile des Fleischextraktes. Diese Berichte **42**, 2457 (Heft Nr. 11 vom 10. Juli 1909).

²⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **45**, 326 [1905].

³⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **49**, 89 [1906].