

Über das Verhalten des äthylglycolsäuren Kalkes bei der trockenen Destillation

von

Dr. Wilhelm Heinrich Gintl.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. December 1894.)

Untersuchungen,¹ welche in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, haben ergeben, dass bei der trockenen Destillation der Kalksalze aromatischer Äthersäuren, in den meisten Fällen, als Hauptreactionsproduct Äthersäureester gebildet werden. Über das Verhalten der Kalksalze von Äthersäuren der Fettreihe liegen keine Beobachtungen vor und es erschien daher von Interesse, auch solche in dieser Richtung zu untersuchen. Wenn man erwägt, dass einerseits Calciumbenzoat bei der trockenen Destillation leicht in befriedigender Ausbeute Benzophenon liefert, andererseits bei der Destillation der alkyloxybenzoësauren Salze nie Ketone entstehen, hingegen in der Regel alkyloxybenzoësaures Alkyl erhalten wird, so war das Verhalten der fetten Äthersäuren auch nicht vermuthungsweise voraussehen, wenn man nicht auf Grund einer vereinzelt, von Heintz² an der Äthylglycolsäure gemachten, Beobachtung, nach welcher dieselbe beim anhaltenden Kochen mit Wasser in Glycolsäure und Äthylglycolsäureäthylester zerfällt, für wahrscheinlich halten wollte, dass auch das Kalksalz der Äthylglycolsäure diesen Ester bei der Zersetzung durch trockene Destillation liefern werde.

¹ Monatshefte für Chemie, III, 126. XIV, 455. XV, 229, 295.

² Jahresbericht, 1861, 448.

Ich habe nun auf Anregung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt die Äthylglycolsäure untersucht. Dieselbe wurde nach der Vorschrift von Schreiner aus Monochloressigester und Natriumäthylat dargestellt. Ich habe auf diese Weise aus 200 g reinem Chloressigester 139 g reinen Äthylglycolsäureester vom constanten Siedepunkt 157° ¹ erhalten. Derselbe wurde mit überschüssigem Kalkhydrat verseift, der Überschuss des Kalkes durch Kohlendioxyd ausgefällt und das Filtrat vom Calciumcarbonat bis zur Syrupdicke eingedampft. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche analysirt wurde.

0·3558 g bei 120° getrockneter Substanz lieferten 0·1974 g Calciumsulfat.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für (C ₄ H ₇ O ₃) ₂ Ca
Ca	16·30	16·26

Die Wasserbestimmung an lufttrockener Substanz ausgeführt, ergab einen Krystallwassergehalt von nahezu zwei Molekülen, was mit den Angaben von Heintz in Übereinstimmung steht.

0·8708 g lufttrockene Substanz verloren bei 120° , 0·0972 g an Gewicht.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für (C ₄ H ₇ O ₃) ₂ Ca + 2 H ₂ O
H ₂ O	11·16	12·76

Es geht demnach aus diesen Bestimmungen hervor, dass das Salz reiner äthylglycolsaurer Kalk war.

139 g des bei 120° getrockneten Salzes wurden in einer Ter Meer-Retorte im langsamen Wasserstoffstrom über freiem Feuer destillirt. Zunächst ging ein farbloses, später gelb

¹ Schreiner (Liebig's Annalen, 197, 8) gibt den Siedepunkt 158° 4, L. Mayer (B. B. XVII, 486) 152° bei 727 mm an.

gefärbtes Destillat im Gesamtgewichte von 64 g über. Durch wiederholte fractionirte Destillation dieser Flüssigkeit beim Drucke von 76 mm konnten vorzugsweise drei Fractionen von nahezu constantem Siedepunkte isolirt werden.

Die erste, welche bei dem angegebenen Drucke bei 39° übergegangen war (etwa 8 cm³), sott bei atmosphärem Druck bei 79–80°, roch deutlich nach Alkohol, gab sehr starke Jodoformreaction, mit Benzoylchlorid und Kalilauge geschüttelt, Benzoësäureestergeruch, es war also unzweifelhaft, dass Äthylalkohol vorlag.

Die nächste Fraction von constantem Siedepunkt war Wasser. Schliesslich ging bei 76 mm noch eine von 107–110° siedende Fraction über (etwa 13–14 g). Die Zwischenfractionen und das bei dem verminderten Drucke über 110° Siedende, waren verhältnissmässig kleine Quantitäten. Es wurde nun dieses in weitaus überwiegender Menge gebildete Reactionproduct näher untersucht. Es destillirte bei gewöhnlichem Luftdruck von 189–194° über und stellt eine angenehm aromatisch riechende, im Wasser lösliche Flüssigkeit von süsslichem und zugleich brennendem Geschmacke dar.

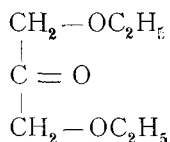
Bei der Analyse gaben 0·2522 g Substanz 0·5295 g Kohlen- säure und 0·2280 g Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₇ H ₁₄ O ₃	C ₆ H ₁₂ O ₃
C	57·21	57·53	54·54
H	10·04	9·59	9·09

Wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, stimmen die gefundenen Zahlen mit jenen überein, welche sich für das aus äthyglycolsaurem Kalk zu erwartende Keton C₇H₁₄O₃ berechnen, und weichen weit von denjenigen ab, welche Äthylglycolsäureäthylester C₆H₁₂O₃ verlangen.

Das Keton C₇H₁₄O₃, dem die Structur



zukömmt, ist bereits auf anderem Wege dargestellt worden. Grimaux und Lefevre¹ haben es zuerst aus dem Äthoxacetyläthoxacetsäureester durch Verseifung mit Kalilauge und Zersetzung des entstandenen Salzes mit Schwefelsäure dargestellt und Erlenbach² hat diese Methode noch verbessert. Es ist also der Diäthyläther des bei der Oxydation von Glycerin neben Glycerinaldehyd entstehenden symmetrischen Dioxyacetons, welches aber bekanntlich in reinem Zustande noch nicht erhalten werden konnte.

Ein eingehender Vergleich des Verhaltens meiner Substanz mit den diesbezüglichen Angaben von Grimaux und Lefevre und von Erlenbach über das Keton lassen keinen Zweifel übrig, dass die Substanzen identisch sind. Die Übereinstimmung erstreckt sich nicht nur auf den Siedepunkt, Geruch und Geschmack, sondern auch noch auf eine Reihe anderer Reactionen, über welche von den genannten Autoren Beobachtungen über ihr Keton zur Verfügung gestellt wurden. Die Substanz reducirt, wie jene, alkalische Kupferlösung und sehr energisch unter Spiegelbildung ammoniakalische Silberlösung. Sie gibt eine leicht lösliche Verbindung mit Natriumdisulfit, ein öliges, nicht krystallisirbares Hydrazon; beim Kochen mit Salzsäure färbt sie sich gelb, dann braun und scheidet schliesslich braune Flocken aus. Metallisches Natrium löst sich in der, mit wasser- und alkoholfreiem Äther vermischten Substanz unter Wasserstoffentwicklung auf.

Im Wasser ist die Substanz löslich, wird aber durch kohlen-saures Kalium aus der Lösung abgeschieden. Mit Äther, Alkohol und Chloroform ist sie in jedem Verhältniss mischbar.

Die Verallgemeinerung dieser Reaction zum Behufe der Darstellung von symmetrischen Ätherketonen soll in nächster Zeit versucht werden.

¹ Comptes rendus, 107, S. 914.

² Liebig's Annalen, 269, S. 14.