

dazu ein einfaches Mittel, wenn man den Ausdehnungscoefficienten des Silbers als richtig bestimmt voraussetzte. Man braucht dann nur möglichst rasch hinter einander das spec. Gewicht flüssiger Luft durch den Senkkörper von Silber und von Glas zu bestimmen. In Wirklichkeit wurde zunächst der silberne Senkkörper, dann einer aus gewöhnlichem Glas, dann ein solcher aus Jenenser Glas und schließlich nochmals der aus Silber gewogen. Das spec. Gewicht der Luft ergab sich durch die 2 Bestimmungen mit Silber zu

$$d_1 = 1.119 \text{ und } d_2 = 1.124.$$

Im Mittel also

$$d = 1.1215.$$

Daraus lässt sich nun mittels der Formel

$$1 - \alpha t = \frac{G_1}{G_w d},$$

worin G_1 der Gewichtsverlust des Senkkörpers in flüssiger Luft, G_w der in Wasser von 4° , t die Temperaturdifferenz beider Wägungen bedeutet, α der Ausdehnungscoefficient des Glases berechnen. Derselbe wurde so gefunden für gewöhnliches Glas zu 0.00003104, für Jenenser Glas zu 0.00001822, also von den älteren Angaben nicht wesentlich verschieden.

Die Differenzen unserer früheren Bestimmungen den neueren gegenüber finden dadurch keine Erklärung.

219. Arnold H. Peter: Zur Darstellung gemischter Aether.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Zu den Untersuchungen, welche das Verständniss über Reactionen der organischen Chemie in ihrem Entwicklungsstadium in bahnbrechender Weise erweiterten, gehören diejenigen von Williamson¹⁾ aus den Jahren 1851 und 1852 über die Bildung einfacher und gemischter Aether aus Alkoholen. Noch heute werden diese Untersuchungen als grundlegend betrachtet, wie z. B. die Einleitung über das Capitel »Aether« in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie zeigt. Schon im Jahre 1858 erschien eine Publication von Guthrie²⁾, welche die Richtigkeit der Angaben von Williamson in Zweifel zog, soweit es die Bildung von Aethylamyläther betraf aus Aethylalkohol und Amylalkohol bei der Einwirkung von Schwefelsäure. Direct als unrichtig wurden die Angaben von Williamson hingestellt durch die Publication von Norton und Prescott³⁾, in-

¹⁾ Ann. d. Chem. 77, 37; 81, 73.

²⁾ Ann. d. Chem. 103, 37.

³⁾ American chemical Journal 6, 244.

dem dieselben, entgegen den Angaben Williamson's, keinen Methylamyläther darstellen konnten aus Methylalkohol und Amylalkohol bei der Einwirkung von Schwefelsäure. Die beiden Chemiker geben an, dass die gemischten Aether aus den Alkoholen bei der Einwirkung der Schwefelsäure sich bildeten, so lange der eine der Alkohole in seinem Kohlenstoffgehalt C_3 nicht überschreite. In einem kürzlich entstandenen Patentprocess (Interference) handelte es sich um die Verwendung der gemischten Aether zur Herstellung von Pyroxyllösungen. Die eine Partei behauptete, gemischte Aether verwendet zu haben, speciell Aethylamyläther, indem dieselben nach dem Verfahren, das Williamson beschrieb, hergestellt worden waren. Die andere Partei erklärte, dass Aethylamyläther nach Williamson garnicht herzustellen wäre, wie deren eigene Untersuchungen und diejenigen von Guthrie, ferner Norton und Prescott, dargethan hätten. Von der erstern Partei als Experte angerufen, die Williamson'schen Arbeiten nachzuprüfen, gestatte ich mir, die Details der Untersuchung in Kürze wiederzugeben, was bei dem tiefen Interesse, das die Williamson'schen Angaben seiner Zeit wachriefen und heute noch verdienen, wohl angebracht erscheinen mag.

Darstellung von Aethylamyläther.

Von einem Gemisch, das zu 500 g aus Amylalkohol (Siedepunkt $132-133^\circ$) und aus Aethylalkohol (95-proc.) bestand, wurden 300 g mit 300 g Schwefelsäure (85 pCt. H_2SO_4) gemischt und auf 135° erhitzt. Die Destillation begann bei 120° . Die Temperatur des Aetherificationsgemisches wurde bei $135-140^\circ$ gehalten, während der Rest des Alkoholgemisches langsam nachgegeben wurde. Das Destillat blieb farblos bis an's Ende, und die Entwicklung von schwefliger Säure war gering. Das Destillat wurde gewaschen und dann über geschmolzenem Kaliumhydrat zweimal abdestillirt, der Siedepunkt des Gemisches stieg von 40° bis zu 180° . Dies bestätigt Williamson's Angaben bis in's kleinste Detail. Beim Fractioniren des Gemisches mittels eines Hempel'schen Aufsatzes liess sich reiner Aethyläther abscheiden und hernach wurde eine beträchtliche Fraction bei $79-81^\circ$ erhalten. Allein diese Fraction bestand nicht, wie man vermuthen möchte, grösstentheils aus unangegriffenem Aethylalkohol, sondern aus einem in Wasser unlöslichen Oel, das nach Waschen mit Wasser und Trocknen den Siedepunkt $108-114^\circ$ zeigte und mit Leichtigkeit reines Aethylamyloxyd lieferte. Durch Destilliren über metallischem Natrium wurden die letzten Spuren Wasser und Alkohol entfernt und dann zeigte der Aethylamyläther den scharfen Sdp. 112° und das spec. Gewicht 0.761 bei 18° , während Reboul 0.764 bei 18° angiebt.

Die Fraction von 81—130° enthält Aethylamyläther, Amylalkohol und Diamyläther. Durch wiederholtes sorgfältiges Fractioniren lässt sich die Fraction zerlegen. Ich habe aber gefunden, dass man rascher zum Ziele kommt, indem man das Gemisch in Schwefelsäure von 85 pCt. löst, wobei der grösste Theil des Amylalkohols in Amylschwefelsäure übergeht, während die Aether unverändert bleiben. Beim Waschen mit Wasser wird die Amylschwefelsäure entfernt, und die beiden Aether lassen sich jetzt leichter trennen. Diese Methode kann natürlich nur in Frage kommen, wenn es sich darum handelt, die Aether rasch ohne Rücksicht auf Kosten zu isoliren.

Es sei die Aufmerksamkeit nochmals auf die Fraction 79—81° gelenkt, dem Gemisch von Aethylalkohol und Aethylamyläther. Obschon der Siedepunkt des Aethylamyläthers 33° höher liegt, als derjenige des Aethylalkohols, so destillirt dennoch der erstere mit letzterem über, ohne den Siedepunkt des Aethylalkohols wesentlich zu beeinflussen, in Quantitäten, welche diejenigen des Aethylalkohols sogar übersteigen.

Bemerkungen.

Da es mir oblag, die widersprechenden Resultate von Guthrie und Norton und Prescott einerseits, Williamson andererseits zu erklären, so verfolgte ich die Erscheinungen genauer, welche die genannten Forscher bei Ausführung ihrer Versuche beschrieben; hier fällt sofort Folgendes auf: Williamson beschreibt sein Destillat als farblos, von wenig schwefliger Säure begleitet. Norton und Prescott erhielten grosse Quantitäten von schwefliger Säure, sie geben sogar an, »dass die Schwefelsäure ganz zersetzt wurde«. Guthrie giebt an, dass wahrscheinlich Amylen entstehe oder der Aethylamyläther gegen Schwefelsäure unbeständig sei. Bedenkt man, dass Amylen sich bildet aus Amylalkohol unter dem Einfluss stark wasserentziehender Mittel (Ballard¹⁾), dass sogar Aethyl-isoamyläther mittels stark condensirender Mittel Amylen liefern kann (Cahours²⁾), so wird man sofort gewahr, dass die Concentration der verwandten Schwefelsäure von grösster Wichtigkeit ist. Einige Versuche in dieser Richtung bewiesen das Richtige meiner Voraussetzung. Eine Schwefelsäure von 85 pCt. Schwefelsäure ergab bei der Aetherification genau die Wahrnehmungen, die Williamson beschrieben hat. Eine Schwefelsäure von 96 pCt. Schwefelsäure ergab bei der Aetherification Ströme von schwefliger Säure und ein gelbes, übelriechendes Destillat, aus welchem die Isolation der Aether schwierig sein dürfte, es sind die Erscheinungen, die Guthrie und Norton und Prescott beschreiben. Es kann nun aber Williamson durchaus nicht der Vorwurf gemacht werden, auf die Stärke der

¹⁾ Ann. d. Chem. 52, 316.

²⁾ Ann. d. Chem. 30, 295.

Schwefelsäure nicht hingewiesen zu haben, denn er sagt, dass sein Verfahren dasjenige von Boullay sei, und Boullay¹⁾ beschreibt die zweckmässigste Art zur Herstellung von Aether aus Alkohol bei continuirlichem Verfahren, wobei er erwähnt, dass die Schwefelsäure ein spec. Gewicht von 1.780 haben soll. Dass zur Aetherification keine stark wasserentziehenden Mittel nothwendig sind, dessen war sich Williamson vollständig bewusst, wie aus seiner Bemerkung²⁾ hervorgeht, dass zur Darstellung von Methylamyläther auch »wässriger« Methylalkohol verwendet werden könne. Seine Beobachtungen sind in neuerer Zeit weiter ausgebaut worden durch die schönen Untersuchungen von E. Fischer über Aetherification von organischen Säuren und die Bildung von Acetalen.

Die Bemerkung von Norton und Prescott, dass gemischte Aether sich nicht bilden aus Alkoholen unter der Einwirkung von Schwefelsäure, wenn einer der Alkohole mehr als drei Kohlenstoffatome enthält, kann wohl nicht mehr aufrecht erhalten werden, namentlich nicht angesichts der Publicationen von Mamontow³⁾, der gemischte Aether beschreibt, hergestellt aus den entsprechenden Alkoholen unter der Einwirkung von Schwefelsäure, wobei er Alkohole vom Kohlenstoffgehalt bis C₁₉ verwendete.

New York, April 1899. Laborat. von Eimer und Amend.

220. Gust. Komppa: Ueber β - β -Dimethylglutarsäure.

(Eingegangen am 4. April.)

Mit Versuchen beschäftigt, um die Camphersäure oder die damit in naher Beziehung stehenden Körper synthetisch darzustellen⁴⁾, interessirte es mich, die β - β -Dimethylglutarsäure in grösseren Mengen zu erhalten.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, die in derselben Richtung angestellt wurden, wie die ähnlichen Arbeiten von Auwers⁵⁾ und Perkin⁶⁾, ist es mir nun auch auf folgendem Wege gelungen:

Durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Mesityloxyd in alkoholischer Lösung wurde erst das von Vorländer⁷⁾ dargestellte Dimethylhydroresorcin erhalten. Dasselbe lässt sich nun aber nicht so leicht in die entsprechende Ketosäure, HOOC.CH₂.C(CH₃)₂.CH₂.CO.CH₃, überführen, wie ich im Anfang gedacht hatte. Aus dieser letztgenannten Säure sollte dann durch Oxydation

⁴⁾ Journ. d. Pharmacie 1, 97. ²⁾ Williamson, Ann. d. Chem. 81, 84.

³⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 29, 208.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 1619.

⁵⁾ Diese Berichte 28, 1130.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. 1896, 1474.

⁷⁾ Ann. d. Chem 294, 314.