III. Ueber die Kohlensäureäther zweiwerthiger Alkohole und Phenole;

von M. Wallach.

Die nachfolgende kleine Arbeit ist durch einige Versuche über die Einwirkung von Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäther auf Benzaldehyd, über welche ich bereits Mittheilung gemacht habe*), veranlaßt worden.

Ich hoffte auf diesem Wege den Aether der Benzoylcarbonsäure zu bekommen, erhielt aber den *neutralen Kohlensäureäther des Isohydrobenzöins*. Die Bildung desselben muß, wie ich schon ausgeführt habe, auf der Bildung der Natriumverbindung des Isohydrobenzöins und der Bildung eines complexen Kohlensäureäthers beruhen, entsprechend den folgenden Gleichungen :

Auffallend erscheint, daß auf diesem Wege nur das *Isohydrobenzöincarbonat* erhalten wird, während sonst aus dem Benzaldehyd neben dem Isohydrobenzöin stets Hydrobenzöin entsteht. Es erklärt sich dieses daraus, daß das Hydrobenzöincarbonat viel schwieriger entsteht, als das isomere Derivat.

*) Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 262.

das Hydrobenzoin also wahrscheinlich unverändert in den in reichlicher Menge entstehenden öligen Nebenproducten geblieben ist.

Um die Reaction ganz sicher aufzuklären schien es mir gehoten, zunächst die Einwirkung von Natriumamalgam auf einige Aldehyde in ätherischer Lösung zu studiren, um zu sehen, ob thatsächlich die Natriumverbindungen zweiwerthiger Alkohole entstehen und dann zu versuchen, von zweiwerthigen Alkoholen oder Phenolen aus die angenommenen complicirten Aether darzustellen und auf ihre Zersetzungsproducte zu untersuchen.

In Bezug auf die erstere Aufgabe habe ich Cuminaldehyd, Anisaldehyd und Acetaldehyd der Einwirkung von Natriumamalgam mit und ohne Chlorkohlensäureäther unterzogen; bezüglich der zweiten habe ich entschieden zweiwerthige Alkohole und Phenole in Anwendung gebracht.

Cuminaldehyd und *Anisaldehyd* werden in absolut ätherischer Lösung in die Natriumverbindung des Hydrocuminoins und des Hydroanisoins übergeführt; die Ausbeute ist aber eine sehr geringe und die Reindarstellung der Alkohole schwierig. Zusatz von Chlorkohlensäureäther während der Einwirkung des Amalgams ändert an diesen Verhältnissen nichts; ein Carbonat der betreffenden Alkohole entsteht nicht.

Das *Hydrocuminoïn* schmelz bei 134 bis 135° und gab bei der Analyse 80,13 C und 9,22 H, während sich 80,53 C und 8,72 H berechnen.

Das *Hydroanisoïn* schmolz bei 170 bis 172°, übereinstimmend mit den Angaben von Samosadsky*), während Rossel der Schmelzpunkt zu 168° angiebt.

Bei den Versuchen mit *Acetaldehyd* wurde nach der Einwirkung des Natriumamalgams auf die ätherische Lösung

* Zeitschr. f. Chem. 1867, 675 und 1868, 643.

sofort Chlorkohlensäureäther zugesetzt und längere Zeit damit digerirt. Hierbei tritt Kohlensäure auf, während Chlorkohlensäureäther mit Natriumamalgam keine Kohlensäure giebt. Das Reactionsproduct war ein farbloses Oel, aus dem durch Destilliren im luftleeren Raum bei 100° eine beträchtliche Menge von Kohlensäureäthyläther (Siedepunkt 125 bis 130°) abgeschieden werden konnte. Der Rest ging im Vacuum erst über 200° über und gab bei der Analyse 56,35 C und 8,46 H.

Es dürfte hier schwerlich eine reine Verbindung vorliegen, wahrscheinlich hat man es mit einem Gemenge der

Verbindungen : $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CHO} \\ \text{CH}_3\text{CHO} \end{array} \right\} \text{CO}; \quad \begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{CHOCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3-\text{CHOCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \quad \text{und}$

$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CHOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{CHOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ zu thun; für das Vorhandensein des Kohlensäureäthers spricht, daß beim Verseifen viel Kaliumcarbonat entsteht, für die Bildung eines Aethyläthers die bei anderen zweiwerthigen Alkoholen und Phenolen gemachten Beobachtungen. Durch fractionirte Destillation konnte eine Trennung nicht erzielt werden.

Die Versuche mit den aromatischen Aldehyden zeigen, daß in der That zunächst ein zweiwerthiger Alkohol resp. die Natriumverbindung desselben entsteht. Demnach mußte es möglich sein, direct von den zweiwerthigen Alkoholen aus mit Hülfe von Chlorkohlensäureäther zu den Carbonaten derselben zu gelangen und es war weiter zu hoffen, durch Einhaltung richtiger Bedingungen den complicirten gemischten Kohlensäureäther zu erhalten.

Die betreffenden Versuche sind angestellt mit den beiden Hydrobenzoinen und mit Aethylenalkohol, sie sind dann noch ausgedehnt worden auf einige zweiwerthige Phenole, auf Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon und Orcin.

Isohydrobenzoin und Chlorkohlensäureäther.

Wird Isohydrobenzoin in ätherischer Lösung in der Wärme mit Natriumamalgam behandelt *), so scheidet sich bald ein weißer pulveriger Niederschlag, die Natriumverbindung des Isohydrobenzoin's ab, doch gelingt es auch bei überschüssigem Natriumamalgam nicht, alles Isohydrobenzoin in die weiße Verbindung überzuführen **). Setzt man jetzt Chlorkohlensäureäther zu und erwärmt, so scheidet sich bald Chlornatrium ab und die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten in reichlicher Menge Krystalle von *Isohydrobenzoincarbonat*, welche von wenig öligor Substanz durchtränkt sind. Ganz in derselben Weise verläuft die Reaction, wenn man an Stelle von Aether wasserfreies Benzol anwendet.

Der als Zwischenproduct angenommene Dikohlensäureäther konnte nicht nachgewiesen werden; wenn überhaupt vorhanden, so mußte er sich in den öligen Producten finden, diese gaben mit alkoholischem Kali Abscheidung von kohlen-

*) Metallisches Natrium kann nicht benutzt werden, da es sich sehr bald mit der Natriumverbindung überzieht und die Wirkung dann aufhört.

**) Bei der Darstellung dieser Natriumverbindung habe ich eine eigenthümliche Beobachtung gemacht. Auf dem Amalgam setzte sich fest anhaftend eine weiße krystallinische Masse ab, von welcher die pulverige Natriumverbindung leicht durch Abschleimmen getrennt werden kann; in Alkohol ist sie löslich und krystallisirt in großen glänzenden Prismen, welche bei 145° schmelzen; beim Umkrystallisiren wurden die Krystalle wieder erhalten, aber der Schmelzpunkt war jetzt auf 124 bis 125° gesunken, wo er constant blieb. Bei der Analyse ergaben diese Krystalle die Zusammensetzung des Isohydrobenzoin's, gegen Essigsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid verhielten sie sich genau wie dieses. Bei längerem Kochen mit Wasser gingen sie in Lösung und nun krystallisirten die charakteristischen Nadeln von Isohydrobenzoin heraus.

Es scheint hier somit eine andere Form des Isohydrobenzoin's vorzuliegen (?).

saurem Kali, enthalten aber auch Isohydrobenzoïncarbonat gelöst.

Die Versuche wurden dann so abgeändert, daß nach der Bildung der Natriumverbindung jede Erwärmung vermieden wurde; die Abscheidung des Chlornatriums ging langsamer von statten, das Resultat war aber schließlic daselbe. Endlich wurde jedes Verdünnungsmittel weggelassen und die Natriumverbindung nach dem Abfiltriren mit überschüssigem Chlorkohlensäureäther stehen gelassen; aber auch so wurde das Carbonat des Isohydrobenzoïns erhalten, der Dikohlensäureäther liefs sich nicht nachweisen, wohl aber trat bei diesen Reactionen freie Kohlensäure auf, welche aus dem letzteren herkommen mußte. Unter den eingehaltenen Bedingungen ist also der Dikohlensäureäther nicht beständig.

Mit dem *Isohydrobenzoïncarbonat* haben wir bei dieser Gelegenheit noch einige Versuche angestellt. Dasselbe ist ziemlich beständig, so wird es z. B. von Essigsäureanhydrid auch bei längerem Kochen nicht verändert; Phosphorpentachlorid zersetzt es beim Erwärmen; es entsteht das von Breuer und Zincke beschriebene α -Stilbenchlorid, welches bei 185 bis 186° schmolz. Durch andauerndes Kochen mit viel Wasser geht das Isohydrobenzoïncarbonat in Lösung, indem es sich verseift.

Hydrobenzoïn und Chlorkohlensäureäther.

Das *Hydrobenzoïn* wird in ätherischer Lösung von Natriumamalgam nicht in die Natriumverbindung übergeführt, man muß eine Lösung in Benzol anwenden und andauernd mit dem Amalgam erhitzen. Nimmt die Abscheidung der Natriumverbindung nicht mehr zu, so setzt man Chlorkohlensäureäther zu und erhitzt weiter. Das abgeschiedene Chlornatrium wird dann durch Wasser in Lösung gebracht, die Benzolschicht abgehoben und verdunsten gelassen. Zuerst

scheidet sich unverändertes Hydrobenzoïn ab, dann folgen lange Nadeln des Carbonats, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Das *Hydrobenzoïncarbonat* bildet lange spiefsige Nadeln, es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und schmilzt bei 126°. Durch alkoholisches Kali wird es sehr leicht verseift.

0,1195 g gaben 0,3289 CO₂ und 0,0578 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	75,00	75,06
H	5,00	5,32.

Versuche, einen Dikohlensäureäther herzustellen, sind nicht gemacht worden.

Aethylenalkohol und Chlorkohlensäureäther.

Die Natriumverbindung des Aethylenalkohols läßt sich mit Natriumamalgam nicht darstellen; ich habe dieselbe durch Einwirkung von metallischem Natrium auf den Alkohol bereiten müssen. Chlorkohlensäureäther wirkt auf dieselbe in ätherischer Lösung leicht ein; man setzt dann Wasser zu, hebt den Aether ab, verdunstet und destillirt. Zunächst geht unverändertes Aethylchlorcarbonat über, dann steigt das Thermometer und man erhält eine gröfsere Fraction zwischen 225 und 227°.

Dieselbe bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch; mit alkoholischem Kali entsteht reichlich Kaliumcarbonat.

0,1515 g gaben 0,2549 CO₂ und 0,0912 H₂O.

	Berechnet für C ₂ H ₄ {OCO ₂ C ₂ H ₅ OCO ₂ C ₂ H ₅	Gefunden
C	46,60	45,88
H	6,79	6,68.

Hiernach würde in der That der gesuchte Aethylen-Dikohlensäureäthyläther vorliegen, wenn auch noch nicht ganz rein. Beim Kochen am umgekehrten Kühler tritt Zersetzung

ein; bei der nachherigen Destillation läßt sich eine bei 125 bis 130° siedende Fraction abscheiden, während der Rückstand erst gegen 260° übergeht.

Die niedrige Fraction ist Kohlensäureäthyläther.

0,1516 g gaben 0,2820 CO₂ und 0,1212 H₂O.

	Berechnet für (C ₂ H ₅) ₂ CO ₂	Gefunden
C	50,84	50,78
H	8,47	8,88.

Die höhere Fraction dürfte unreines Aethylencarbonat sein, sie giebt mit alkoholischem Kali kohlensaures Kali; bei Versuchen sie zu reinigen ging leider die ganze Menge verloren.

Die oben angeführte Analyse und das Auftreten des *Aethylcarbonats* beim Kochen der zuerst erhaltenen Verbindung zeigen aber wie die Reaction verlaufen ist :

also in derselben Weise, wie sie bei den Hydrobenzoinen vorausgesetzt wird.

Zweierwerthige Phenole und Chlorkohlensäureäther.

Ueber diesen Gegenstand liegen bereits verschiedene Arbeiten vor, unter denen namentlich die von Bender*) Interesse verdient. Meine eigenen Beobachtungen weichen aber in mancher Hinsicht von denen Bender's nicht unwesentlich ab, was vielleicht in der verschiedenen Art des Verfahrens seinen Grund hat. Während Bender den Chlorkohlensäureäther auf ein Gemisch von gepulvertem Aetzkali mit den Phenolen hat einwirken lassen, habe ich reines

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 696.

Natriumphenylat angewendet und dieses bei Gegenwart von Alkohol oder Aether mit dem Chlorkohlensäureäther zusammengebracht.

Brenzcatechin. — Die Natriumverbindung desselben giebt mit Chlorkohlensäureäther in glatter Reaction den Kohlensäureäther des Brenzcatechins, wie dieses auch Bender gefunden hat. Ein Zwischenproduct konnte nicht aufgefunden werden, so daß sich das Brenzcatechin genau so verhält, wie die Hydrobenzoïne.

Das Brenzcatechincarbonat, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CO$, siedet unzer setzt bei 225 bis 230°, es schmilzt bei 118° und krystallisirt aus Alkohol und Benzol in schönen vierseitigen Prismen.

0,1685 g gaben 0,8779 CO₂ und 0,0460 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	61,76	61,16
H	2,94	3,03.

Ich habe versucht, dem Carbonat durch stärkeres Erhitzen 1 Mol. CO₂ zu entziehen, um zu einem Phenylendioxyd zu kommen, das Resultat war ein negatives.

Resorcin. — Nach Bender soll sich bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Resorcinkalium der Mono- und Diäthyläther des Resorcins bilden und alle Kohlensäure des angewandten Aethers frei werden. Nach meinen Beobachtungen entsteht in glatter Reaction bei Anwendung der Natriumverbindung sowohl in alkoholischer Lösung, als auch bei Gegenwart von Aether der *Resorcindikohlensäureäthyläther*, entsprechend der Gleichung :

Der Aether bildet ein farbloses dickes Oel, in Alkohol und Aether leicht löslich; unter 200 bis 220 mm Druck siedet er bei 258 bis 260°, unter gewöhnlichem Druck bei 298 bis 302°.

1. 0,3000 g gaben 0,6546 CO_2 und 0,1588 H_2O .

2. 0,8012 „ „ 0,6350 „ „ 0,1578 „

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	56,69	57,69	57,49
H	5,51	5,88	5,82.

Das Plus im Kohlenstoff erklärt sich leicht; ein Theil des Aethers wird in der Siedehitze zersetzt und durch andauern- des Kochen läßt sich fast die ganze Menge zersetzen. Koh- lensäure entweicht hierbei und der Siedepunkt sinkt auf 235 bis 240°.

Das so erhaltene Product wurde durch Destillation ge- reinigt und dann analysirt.

0,3706 g gaben 0,9284 CO_2 und 0,2555 H_2O = 68,32 pC. C und 7,66 pC. H.

Es ist dieses annähernd die Zusammensetzung eines *Mono- äthylresorcins*, welches verlangt : 69,56 pC. C und 7,24 pC. H. Kohlensäure konnte in dem analysirten Oel nicht nachge- wiesen werden. Die Zersetzung des Dikohlensäureäthers des Resorcins verläuft also in ganz anderer Weise, wie die des Brenzcatechinderivats.

Hydrochinon liefert, wie Bender gezeigt hat, mit Leichtigkeit den *Dikohlensäureäther* $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}\right.$. Der- selbe krystallisirt aus heißem Alkohol in schönen langen Na- deln, schmilzt bei 100° (Bender 101°) und destillirt fast unzersetzt bei 310°.

0,2812 g gaben 0,4826 CO_2 und 0,1225 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	56,69	56,92
H	5,51	5,88.

Beim Kochen am umgekehrten Kühler tritt Zersetzung ein, Kohlensäure entweicht und es bleibt schließlic ein bei 245 bis 250° siedendes Oel. Dasselbe giebt mit alkoholischem Kali

noch etwas kohlensaures Kali, veränderte sich aber bei weiterem Kochen nicht.

0,3550 g gaben 0,8727 CO_2 und 0,2312 H_2O = 67,04 pC. C und 7,24 pC. H.

Diese Zahlen nähern sich den für den Monäthyläther des Hydrochinons berechneten: C = 69,56, H = 7,24 und wurde daher versucht, diese Verbindung aus dem Oel abzuscheiden. Bei längerem Stehen wurde dasselbe fest, doch gelang es nicht, durch Umkrystallisiren aus Alkohol eine einheitliche Substanz zu erhalten. Der Hauptsache nach ist aber gewiss die Zersetzung so verlaufen, wie bei dem isomeren Resorcin-derivat.

Orcin. — Bender hat aus dem Orcin durch Destillation des zuerst erhaltenen Rohproducts — eines steifen Oeles — einen bei 195° schmelzenden Körper erhalten, welchen er für den *Orcinäther der Orthokohlensäure* $\text{C}(\text{OH})_4$ hält und den er sich aus dem Dikohlensäureäther entstanden denkt.

Nach meinen Beobachtungen weicht das Orcin in seinem Verhalten nicht vom Resorcin und Hydrochinon ab. Man erhält zunächst den Dikohlensäureäthyläther $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{smallmatrix} \text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}\right.$. Derselbe bildet ein dickes, bei 310 bis 312° fast ohne alle Zersetzung siedendes Oel.

0,3311 g gaben 0,7047 CO_2 und 0,1808 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	58,20	59,04
H	5,97	6,06.

Bei anhaltendem Kochen am umgekehrten Kühler tritt unter Entwicklung von Kohlensäure langsam Erniedrigung des Siedepunkts ein und man erhält ein von 260 bis 275° siedendes Oel, welches aber stets noch unveränderten Aether enthält. Es wurden zur Analyse Proben verwendet, welche bei 265 bis 266° (I.) und bei 273 bis 275° (II.) aufgefangen waren.

I. 0,2851 g gaben 0,6980 CO_2 und 0,2042 H_2O = 65,77 pC. C und 7,98 pC. H.

II. 0,2152 g gaben 0,5161 CO₂ und 0,1425 H₂O = 55,5 pC. C und 7,35 pC. H.

Das Monäthylorcins würde verlangen 71,05 C und 7,89 H.

Die Spaltung geht demnach augenscheinlich unter Bildung eines Monäthylorcins vor sich, erstreckt sich aber nicht auf die ganze Menge des Dikohlensäureäthers.

Das Brenzcatechin schließt sich demnach in seinem Verhalten an die Hydrobenzoline an, es giebt den neutralen Kohlensäureäther und keinen Dikohlensäureäther; die drei anderen zweiwerthigen Phenole dagegen geben grade diesen Aether; bei der Zersetzung desselben aber keine Carbonate, sondern Aethyläther.

Mittheilungen aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.

(Eingelaufen den 18. August 1884.)

Ueber Gasanalyse bei stark vermindertem Druck; von *Lothar Meyer* und *Karl Seubert*.

(Hierzu Tafel I.)

Die Bunsen'sche Methode der Gasanalyse ist bei aller Schärfe von so großer Einfachheit, daß es kaum möglich erscheint, zweckmäßige Aenderungen an derselben anzubringen. Bei Analysen kohlenstoffreicher Gase jedoch, wie sie im hiesigen Laboratorium in letzter Zeit wiederholt vorzunehmen waren, bringt der zur Abschwächung der Explosion erforderliche, oft sehr bedeutende Zusatz von Stickstoff in Form von atmosphärischer Luft einige Unbequemlichkeit mit sich und gefährdet überdies die Genauigkeit der Analyse, da