XLVI.

Wirkung der Alkohole auf die zusammengesetzten Aether.

Von

C. Friedel und J. M. Crafts.

(Compt. rend. t. LVII, p. 877.)

Bei unseren Versuchen, den Triäthylmonamylkieselsäureäther durch Einwirkung von Amylalkohol auf das Monochlorhydrin des Aethylkieselsäureäthers darzustellen (s. dies. Journ. XCI, p. 371) erhielten wir eine kleine Menge einer bei höherer Temperatur siedenden und mehr Kohlenstoff als der gemischte Aether enthaltenden Flüssigkeit.

Die Reaction scheint genau nach der Gleichung vorzugehen:

ohne kohlenstoffreichere Nebenproducte zu liefern.

Indem wir uns die Bildung eines solchen Products zu erklären suchten, waren wir zur Voraussetzung gebracht worden, ein Theil des Amylalkohols reagire auf den schon gebildeten gemischten Aether, eliminire daraus Aethyl in Form von Alkohol und gebe so Veranlassung zur Entstehung eines neuen gemischten Diäthyldiamyläthers. Ein directer Versuch zeigte, dass dem wirklich so ist.

Destillirt man Amylalkohol mit Kieselsäureäther in mehreren Unterbrechungen oder noch besser erhitzt man beide während einiger Stunden in verschlossener Röhre auf 160 bis 180° so wird eine beträchtliche Menge gewöhnlicher Alkohol frei. Der Siedepunkt der weniger flüchtigen Producte steigt von dem des Kieselsäureäthers (165°) bis zu dem des Kieselsäureamyläthers (324°) und die letzten Producte liefern bei der Zersetzung durch ein Alkali Amylalkohol.

Der Kieselsäureäther giebt aber nicht allein diese auf-

fallende Reaction, in welcher ein Aether durch einen Alkohol unter Elimination eines andern Alkohols gerade so zersetzt wird, wie eine Base ein Salz zersetzt unter Freiwerden der im Salze enthaltenen Base.

Wir erhitzen während 24 Stunden auf 160—180° zwei Röhren, von denen die eine trocknes Jodamyl mit ein wenig mehr als 2 Aeq. vollkommen wasserfreien (über Natrium destillirten) Alkohol enthielt, während in der zweiten Jodäthyl mit etwas weniger als 2 Aeq. Amylalkohol gemischt waren. In letzterer beobachtete man die Ausscheidung einer geringen Wasserschicht, die erstere enthielt unter anderen Aether, dessen Entstehung nach den früher von Reynoso gemachten Beobachtungen nicht auffallend ist und eine Reihe flüchtiger Producte, deren Siedepunkt bis zu dem des Jodamyls steigt. Nach mehreren fractionirten Destillationen sammelte man die ziemlich bedeutende zwischen 60—80° übergehende Menge und destillirte diese nochmals, nachdem sie mit Wasser, dann mit concentrirter Schwefelsäure und zuletzt abermals mit Wasser gewaschen worden war. Man erhielt zwischen 72 und 75° siedendes Jodäthyl, welches auch analysirt wurde. Das Gemenge enthielt unter anderen Jodamyl in Ueberschuss und den gemischten Aethylamyläther, von welchem in der folgenden Abhandlung die Rede ist.

Die zweite Röhre enthielt ausser der kleinen Wasserschicht zwischen 60—150° siedende Flüssigkeiten. Nach mehreren Destillationen wurde der zwischen 140—150° siedende Theil mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und von Neuem destillirt, wobei die ersten und die letzten Producte entfernt und auf solche Weise eine ziemlich constante bei 146° siedende Flüssigkeit erhalten wurde, deren Analyse die Zusammensetzung des Jodamyls ergab.

Der Essigsäureäther verhält sich in Gegenwart von Amylalkohol ebenso; mit Benzoëäther, ganz besonders mit Chloräthyl, scheint die Zersetzung viel schwieriger einzutreten.

Vollkommen neutraler Oxalsäureäther auf 220—250° während 36 Stunden mit 1 Aeq. über Natrium destillirtem

Amylalkohol erhitzt gab beim Oeffnen der Röhre Kohlensäure und Kohlenoxydgas ohne Kohlenwasserstoffe. Die zurückbleibende Flüssigkeit war neutral und gab bei der Destillation gewöhnlichen Aether, ferner Alkohol, welcher durch Kochsalzlösung abgeschieden und durch Destillation über Baryt gereinigt wurde, und in höherer Temperatur Oxalsäureäther. Das Thermometer stieg fortwährend, das letzte Product destillirte gegen 260° und gab nach mehreren Destillationen einen zwischen 259 und 261° siedenden Körper, der genau die Zusammensetzung von Oxalsäureamyläther hatte.

Bei dieser Reaction muss auch der gemischte Aethylamyloxalsäureäther entstanden sein. Man konnte auch zwischen 215 und 233° eine ziemliche Menge Flüssigkeit sammeln, aber den reinen Aether daraus abzuscheiden gelang nicht; er scheint bei der Destillation zu zerfallen in Aethyl- und in Amyloxalsäureäther. Als der zwischen 230 und 240° siedende Theil während 24 Stunden auf 220 — 250° erhitzt wurde entwich beim Oeffnen der Röhre etwas Gas, auch waren Spuren von gewöhnlichem Aether entstanden und durch drei Destillationen konnte man eine beträchtliche Menge zweier Flüssigkeiten abscheiden, von welchen die eine zwischen 180 — 190° siedete (Aethylloxaläther), die andere zwischen 215 — 262° (Amyloxaläther). Die Zersetzung war also, ohne vollständig gewesen zu sein, viel weiter fortgeschritten.

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Schlüsse:

1) Die Alkohole reagiren auf die zusammengesetzten von verschiedenen Alkoholen derivirenden Aether unter Elimination dieser Alkohole.

2) Diese Wirkung ist nicht specifisch oder Folge einer grösseren Affinität eines Alkohols zu einer Säure; sie scheint meistens eine Wirkung der Masse zu sein.

3) Die durch Wasser leicht zersetzbaren Aether werden auch von den Alkoholen am leichtesten zersetzt.