

## II. Ueber neue Kohlensäureäther;

von Dr. *Bruno Röse*.

Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Alkohol sollte man, angenommen dafs die beiden im Phosgengas durch Chlor gesättigten Affinitäten des Kohlenstoffs ganz *gleich* wären, sofort zu einer Verbindung gelangen, welche durch Auswechslung *beider* Mischungsgewichte Chlor gegen Aethoxyl entsteht, nämlich zu einem Kohlensäureäther. Thatsächlich erhält man aber eine Zwischenverbindung, in welcher *nur ein* Chloratom des Phosgens durch diese Gruppe vertreten ist, einen Chlorkohlensäureäther, obgleich der sofortigen Bildung eines Kohlensäureäthers nichts im Wege steht, da bei der Umsetzung stets Alkohol im Ueberschufs vorhanden ist.

Die Bildung des Chlorkohlensäureäthers läfst daher vermuthen, dafs eine *Ungleichheit* in *den* beiden Affinitäten des Kohlenstoffs vorhanden ist, welche im Phosgengas durch das Chlor gesättigt sind.

Zur Entscheidung der Frage, ob diese Affinitäten des Kohlenstoffs wirklich verschieden sind, habe ich mich eingehender mit dem Studium der Chlorkohlensäureäther und der Derivate derselben beschäftigt.

### I. Ueber Chlorkohlensäureäther.

Der Chlorkohlensäureäthyläther ist zuerst von Dumas durch Einwirkung von Phosgengas auf absoluten Alkohol und später von Cahours\*), und zwar durch Einwirkung von Chlor auf Oxalsäuremethylläther im directen Sonnenlicht und Zersetzen der entstandenen Verbindung mittelst *Aethylalkohols* dargestellt worden. Beim Hinzufügen von Wasser bekam er ein Oel, dessen Siedepunkt zwischen 92° und 190° lag. Durch

---

\*) Ann. Chim. Phys. [3] **19**, 342.

Rectification gelang es ihm den Chlorkohlensäureäther vom Höhersiedenden zu trennen; er fand den Siedepunkt zwischen 94 und 96° liegend.

Beim Behandeln des Products der Einwirkung von Chlor auf Oxalsäuremethyläther mit *Methylalkohol* erhielt er, zwischen 72 und 82° C. siedend, den Chlorkohlensäuremethyläther.

Erst später will Mylius \*) durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Isobutylalkohol den Chlorkohlensäureisobutyläther *rein* dargestellt haben. Denselben beschreibt er als eine dem Chlorkohlensäureäthyläther sehr ähnliche Verbindung, die sich bei der Destillation zwischen 130 und 140° C. größtentheils, mit Wasser aber schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Kohlensäure zersetzt \*\*).

H. R ö m e r \*\*\* ) liefs ganz analog Phosgengas auf Propylalkohol wirken und erhielt so Chlorkohlensäurepropyläther. Nach dem Waschen mit Wasser „zur Entfernung des etwa unzersetzten Alkohols und der gebildeten Salzsäure“ und schnellem Trocknen über Chlorcalcium giebt er den Siedepunkt des Products zwischen 90 und 160° liegend an. Er sagt, dafs „eine Reinigung des Products durch Fractioniren nicht ausführbar sei, da sich Chlorkohlensäurepropyläther bei der Destillation leicht zersetze. Der größte Theil des Rohproducts gehe zwischen 120 und 130° über und sei als fast reiner Chlorkohlensäurepropyläther anzusprechen.“

Anderes ist über Chlorkohlensäurealkyläther in der chemischen Literatur nicht zu finden.

---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 972.

\*\*) Mylius hatte den Alkohol „vollständig“ mit Chlorkohlenoxyd gesättigt, also auch absorbirtes Phosgen in der Flüssigkeit, das sich beim Zusammenkommen mit Wasser natürlich in Salzsäure und Kohlensäure zersetzte!

\*\*\* ) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 1101.

Bei meinen Versuchen wandte ich zur Darstellung der Chlorkohlensäureäther Phosgengas an.

Das Gas wurde in den kalt gehaltenen und vor der Einwirkung des Sonnenlichts geschützten Alkohol geleitet.

1) *Chlorkohlensäureäthyläther.*

Um die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds kennen zu lernen, stellte ich zunächst den bekannten Chlorkohlensäureäthyläther dar. Dabei machte ich die Beobachtung, dafs, wenn man denselben möglichst rein und in grösster Menge erhalten will, man sofort nach der beendigten Einwirkung das Product mit Wasser waschen mufs; läfst man es dagegen mit überschüssigem Alkohol selbst bei einer Temperatur von nur 7 bis 9° etwa 14 Tage stehen, so ist der grösste Theil in Kohlensäureäther übergegangen.

Ich verfuhr deshalb bei der Darstellung der übrigen Chlorkohlensäureäther so, dafs ich Phosgengas auf überschüssigen Alkohol einwirken liess und danach den letzteren durch genügend langes Waschen mit Wasser entfernte.

2) *Chlorkohlensäuremethylläther.*

Denselben erhielt ich als eine dem Aethyläther sehr ähnliche Flüssigkeit, die ihres niedrigeren Siedepunkts halber auf Augen und Schleimhäute noch heftiger wirkt, als dieser. Er ist der unbeständigste von allen Chlorkohlensäureäthern und zersetzt sich am leichtesten schon beim Kochen mit Wasser, ist aber getrocknet unverändert destillirbar. Sein Siedepunkt liegt bei 71,4° (corr.) und sein specifisches Gewicht beträgt 1,236 bei 15° C.

3) *Chlorkohlensäurepropylläther.*

Derselbe stellt eine bei 115,2° (corr.) unverändert siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,094 bei 15° C. dar.

Er besitzt ähnliche Eigenschaften wie die beiden vorhergehenden, ist aber beständiger als diese und zersetzt sich *weniger leicht* mit Wasser.

Römer's Angaben über ihn sind *unrichtig*. Römer hatte keinen reinen Aether, sondern ein Gemenge mit Propylalkohol, das sich natürlich beim Destilliren in Salzsäure und Kohlensäurepropyläther zersetzen mußte.

#### 4) Chlorkohlensäureisobutyläther.

Derselbe ist eine bei  $128,8^{\circ}$  (corr.) unverändert siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,053 bei  $15^{\circ}$  C. Er zeichnet sich durch *noch größere Beständigkeit* vor den drei vorhergehenden aus.

Ganz *unrichtig* sind die Angaben von Mylius über ihn, aus den beim vorigen Aether angeführten Gründen.

#### 5) Chlorkohlensäureisoamyläther.

Von ihm erhält man relativ die *größte Ausbeute*, so daß er noch beständiger als der vorhergehende erscheint. Sein Siedepunkt liegt bei  $154,3^{\circ}$  (corr.) und sein specifisches Gewicht beträgt 1,032 bei  $15^{\circ}$  C.

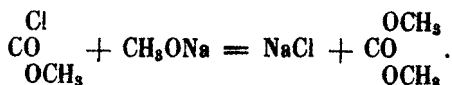
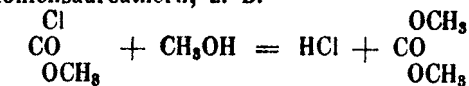
## II. Ueber Aether der zweibasischen Kohlensäure.

### A. Einfache Kohlensäureäther

oder

*Aether mit demselben Alkylrest.*

Von den Chlorkohlensäureäthern gelangt man durch Einwirkung der entsprechenden Alkohole oder Alkoholate zu den einfachen Kohlensäureäthern, z. B.



1) Kohlensäuremethylether,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ . — Er stellt eine bei

90,6° (corr.) siedende, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die sich ziemlich beträchtlich in Wasser löst, daraus aber durch concentrirte Chlorcalciumlösung wieder abgeschieden werden kann. Das specifische Gewicht des Aethers ist bei 17° C. = 1,065.

Herr Professor Abbe hatte die Güte, die Brechungsexponenten dieses Aethers, sowie aller übrigen zu bestimmen. Er fand denselben für den Kohlensäuremethylether bei 22 bis 23° zu 1,3748.

Bei der Verbrennung ergaben 0,2723 g des Aethers 0,4001 Kohlensäure und 0,1666 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>2</sub>	40,0	40,0
H <sub>2</sub>	6,6	6,8
O <sub>2</sub>	53,4	53,2
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Wird der Aether bis unter 0° abgekühlt, so erstarrt er bei — 0,5° zu schönen, eisähnlichen Krystallen, die bei einer Temperatur von + 0,5° wieder schmelzen. Schon eine geringe Beimengung vom Aethyläther erschwert das Krystallisiren ungemein.

2) Kohlensäurepropylether,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , erhielt ich als eine

bei 168,2° (corr.) siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,949 bei 17° C. Derselbe war bei der Einwirkung von Chlorkohlensäurepropylether auf Natriumpropylat erhalten worden.

Der Brechungsexponent des Aethers ist 1,3980 bei 22 bis 23° C.

Die Analyse ergab beim Verbrennen von 0,2105 g des Aethers 0,4444 Kohlensäure und 0,1887 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>7</sub>	57,6	57,5
H <sub>14</sub>	9,5	9,7
O <sub>2</sub>	32,9	32,8
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

3) Kohlensäureisobutyläther,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{matrix}$ . — Denselben

stellte ich durch längeres Kochen von Chlorkohlensäureisobutyläther mit etwas überschüssigem Isobutylalkohol am Rückflusskühler dar. Sein Siedepunkt liegt bei 190,3° (corr.) und sein specifisches Gewicht ist 0,919 bei 15°. Der Brechungs-exponent war bei 22 bis 23° = 1,4048.

Er besitzt einen weniger angenehmen Geruch, als die vorhergehenden Kohlensäureäther.

Bei der Analyse ergaben 0,2242 g des Aethers 0,5104 Kohlensäure und 0,2116 Wasser.

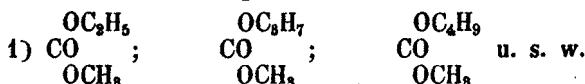
	Berechnet	Gefunden
C <sub>8</sub>	62,1	62,1
H <sub>18</sub>	10,8	10,5
O <sub>2</sub>	27,6	27,4
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

4) Kohlensäureisoamyläther,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_5\text{H}_{11} \\ \text{OC}_5\text{H}_{11} \end{matrix}$ . — Er wurde

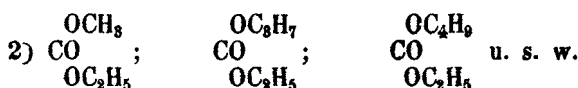
durch längeres Kochen von Chlorkohlensäureisoamyläther mit Amylalkohol am Rückflusskühler dargestellt. Der Siedepunkt liegt bei 228,7° (corr.) und sein specifisches Gewicht beträgt 0,912 bei 15° C. Der Brechungsexponent war 1,4153 bei 22 bis 23° C. Der Geruch des Aethers ist, wie der aller Amylverbindungen, ein unangenehmer, im Schlunde Kratzen erregender.

B. Gemischte Kohlensäureäther  
oder  
Aether mit verschiedenen Alkylresten.

Denkt man sich im Chlorkohlensäuremethyläther  $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{CO} \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$  das Chlor durch einwerthige Alkylreste, z. B. durch die Gruppen  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_3\text{H}_7$ ,  $\text{OC}_4\text{H}_9$  u. s. w. ersetzt, so gelangt man zu einer Reihe von gemischten Kohlensäureäthern :



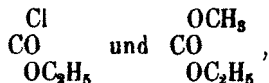
Ist aber andererseits der Chlorkohlensäureäthyläther der Ausgangspunkt und führt man in ihm analoge Substitutionen für Chlor aus, indem man  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_3\text{H}_7$  u. s. w. an Stelle desselben bringt, so erhält man eine zweite Reihe gemischter Kohlensäureäther :



Vergleicht man nun das erste Glied der oberen Reihe, in welchem für Chlor im Chlorkohlensäuremethyläther die Gruppe  $\text{OC}_2\text{H}_5$  eingetreten ist :



mit dem ersten Gliede der zweiten Reihe, in welchem für Chlor im Chlorkohlensäureäthyläther die Gruppe  $\text{OCH}_3$  substituiert gedacht wird :



so sieht man, daß zwei Arten gemischter Kohlensäureäther dann entstehen müssen, wenn die beiden Affinitäten des Kohlenstoffs, welche in den Chlorkohlensäureäthern das Chlor und das Alkyloxyl festhalten, also die „Kohlensäureaffinitäten“ verschieden

sind, dafs dagegen nur *eine* Art gemischter Kohlensäureäther entstehen mufs, wenn diese Kohlenstoffaffinitäten *gleich* sind.

Man kann also auf diese Weise den experimentellen Beweis für die Gleichheit oder Ungleichheit der beiden fraglichen Kohlenstoffaffinitäten führen.

Folgende Versuche habe ich zu diesem Zwecke ausgeführt.

Da durch Zusammenbringen von Chlorkohlensäureäther und alkoholischem Alkoholat ganz glatt eine Bildung von einfachem Kohlensäureäther, ohne alle Zersetzungsproducte, stattfinden kann, so versuchte ich diefs Verfahren auch auf die Darstellung der gemischten Kohlensäureäther in Anwendung zu bringen.

Ich ging hierbei vom Chlorkohlensäuremethyläther aus und versuchte in ihm das Chlor durch die Gruppe  $\text{OC}_2\text{H}_5$  zu ersetzen.

Zu diesem Zwecke liess ich zu 40 g Chlorkohlensäuremethyläther, der mit dem gleichen Gewicht Propylalkohol versetzt war, um die Heftigkeit der Reaction zu vermindern, tropfenweise eine Lösung der berechneten Menge von Natriumpropylat in Propylalkohol hinzutreten, wobei, trotzdem der Kolben, in dem die Einwirkung stattfand, gut gekühlt war, unter Ausscheidung von Chlornatrium eine sehr heftige Reaction eintrat. Da die Flüssigkeit nach Beendigung der Umsetzung infolge eines kleinen Ueberschusses an Alkoholat schwach alkalisch reagierte, wurde sie zuerst mit etwas Salzsäure neutralisirt und in einem Cylinder mit viel Wasser vermischt. Es schied sich eine Aetherschicht über dem Wasser aus, während gleichzeitig das gebildete Chlornatrium in Lösung ging.

Diese Aetherschicht wurde nun wiederholt mit Wasser gewaschen, um den Propylalkohol zu entfernen, und schliesslich mittelst Chlorcalcium vom Wasser befreit. Die ersten



Waschwasser wurden der Destillation unterworfen, wobei sich noch ein Theil des durch den Propylalkohol in Lösung gegangenen Aethers ausschied. Dieser wurde für sich mit Chlorcalcium entwässert.

Der Theil des Aethers, der nicht in Lösung gewesen war, wurde der Destillation unterworfen und ging zwischen 90 und 170° über. Der Siedepunkt der Flüssigkeit zeigte ganz das Verhalten eines Gemisches von Niedrig- und Höhersiedendem, und die Siedepunktsgrenzen stimmten mit den Siedepunkten der betreffenden einfachen Kohlensäureäther vollständig überein. Dabei bestand das Destillat fast zu drei Viertheilen aus Kohlensäurepropyläther, auch erwies sich merkwürdigerweise das Gesamtgewicht beider Aether größer, als das dem gemischten Kohlensäureäther entsprechende. Der Kohlensäuremethylpropyläther war offenbar bei der Bildung größtentheils in Kohlensäuremethyläther und in Kohlensäurepropyläther zerfallen.

Es gelang indessen einen wenn auch nur verhältnißmäßig kleinen Theil des Destillats, der sich nicht weiter in Niedrig- und Höhersiedendes zerlegen liefs, herauszurectificiren. Sein Siedepunkt lag bei 125° C.

Bei der Verbrennung ergaben 0,2403 g des Aethers 0,4491 Kohlensäure und 0,1903 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>5</sub>	50,8	51,0
H <sub>10</sub>	8,6	8,8
O <sub>3</sub>	40,6	40,2
	100,0	100,0.

Der kleine Theil des Aethers, der in Wasser gelöst gewesen war, bestand fast ausschliesslich aus Kohlensäuremethyläther, der sich in Wasser ziemlich leicht löst, während diefs bei der Propylverbindung nicht der Fall ist.

Hierauf stellte ich den entgegengesetzten Versuch an, indem ich auf Chlorkohlensäurepropyläther Natriummethylat wirken liefs.

Die Einwirkung war in ganz derselben Weise ausgeführt worden, wie die von Natriumpropylat auf Chlorkohlensäuremethyläther.

Die Siedepunktverhältnisse stimmten im grofsen und ganzen mit denen des vorigen Versuchs ziemlich überein. Auch hier mußte bei der Bildung des Aethers eine fast vollständige Zersetzung in Kohlensäuremethyläther und in Kohlensäurepropyläther stattgefunden haben, nur bestand dießmal bei den Zersetzungsproducten kein solches Mifsverhältnifs, wie bei dem vorigen Versuch.

Auch hier gelang es wie vorher durch Rectification einen kleinen Theil des Destillats auszuschcheiden, der sich nicht weiter zerlegen liefs und dessen Siedepunkt bei 130° C. lag.

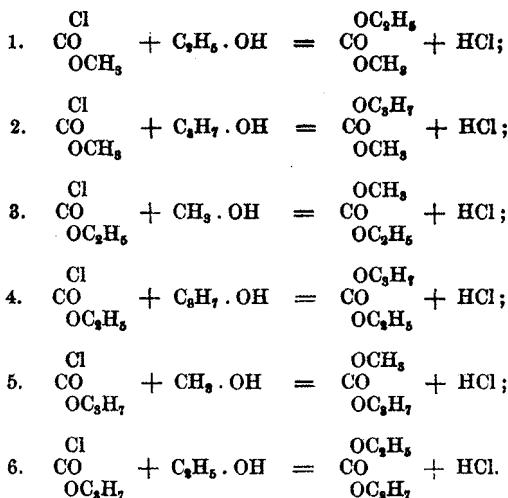
Die Analyse ergab beim Verbrennen von 0,2074 g 0,3855 Kohlensäure und 0,1605 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	50,8	50,7
H	8,6	8,6
O	40,6	40,7
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0.

Es schienen sich also wirklich, wenn auch nur in geringer Menge, zwei ihren physikalischen Eigenschaften nach verschiedene Aether von derselben procentischen Zusammensetzung gebildet zu haben, und es handelte sich also zunächst nur darum, dieselben in gröfserer Menge darzustellen.

Zu diesem Zweck nahm ich an Stelle der Alkoholate, die eine zu geringe Ausbeute liefern, die betreffenden Alkohole.

Ich liefs gleichzeitig Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol auf Chlorkohlensäuremethyl-, äthyl- und -propyläther wirken, und zwar so, dafs ich von jedem Aether 50 g mit dem dreifachen der berechneten Menge der beiden Alkohole von anderem Kohlenstoffgehalte mischte. Es mußten also folgende Umsetzungen vor sich gehen :



Zu dem Zweck hatte ich gewöhnliche Standflaschen genommen, die jedoch wegen der sich entwickelnden Salzsäure nicht zu fest verschlossen sein durften. Anfangs liefs ich dieselben 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen und setzte sie erst nach Verlauf dieser Zeit einer gelinden Wärme aus. Von vorn herein hätte die Anwendung von Wärme vielleicht eine zu lebhafte Einwirkung zur Folge haben können.

Die Umsetzung schien sich am schnellsten in der Flasche vollzogen zu haben, in der sich Chlorkohlensäurepropyläther mit Methylalkohol befand. Der Inhalt der Flasche wurde in einem gröfseren Cylinder so lange mit Wasser gewaschen, bis die saure Reaction verschwunden war.

Hierauf wurde der Aether durch Chlorcalcium vom Wasser befreit und der Destillation unterworfen. Er zeigte von 90° anfangend einen Siedepunkt, der ziemlich rasch auf 125° stieg. Von 125 bis 135° ging der gröfste Theil des Destillats über, die Temperatur des Rests stieg auf 168°, nämlich den Siedepunkt des Kohlensäurepropyläthers. Es war also zum gröfsten Theile gemischter Kohlensäureäther gebildet

worden, und nur etwa der dritte Theil hatte sich in Kohlensäuremethyläther und Kohlensäurepropyläther zersetzt.

Es gelang sehr gut den größten Theil des gemischten Aethers vollständig rein herauszurectificiren. Der Siedepunkt lag bei  $130,8^{\circ}$  C. (corrigirt) und stimmte mit dem durch Anwendung von Natriummethylat erhaltenen Aether vollständig überein. Sein specifisches Gewicht betrug 0,978 bei  $27^{\circ}$  C.

Bei der Verbrennung ergaben 0,2351 g des Aethers 0,4373 Kohlensäure und 0,1819 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>5</sub>	50,8	50,8
H <sub>10</sub>	8,5	8,6
O <sub>5</sub>	40,7	40,6
	100,0	100,0.

Die Flasche, die zunächst untersucht wurde, war die mit Chlorkohlensäureäthyläther und Methylalkohol. Bei dem Waschen mußte concentrirte Chlorcalciumlösung angewandt werden, weil sich der Aether reichlich in Wasser löste. Er schien seinen Eigenschaften nach dem Kohlensäuremethyläther sehr nahe zu stehen. Da dieser durch Temperaturerniedrigung zum Erstarren gebracht werden kann, so versuchte ich dasselbe mit dem *Kohlensäureäthylmethyläther*.

Die Anwendung einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz war nicht ausreichend und erst eine Mischung von krystallisirtem Chlorcalcium mit Schnee hatte den gewünschten Erfolg. Bei einer Temperatur von  $-40^{\circ}$  C. wurde der größte Theil des Aethers in den festen Aggregatzustand übergeführt. Der abgegossene flüssig gebliebene Theil erwies sich als reiner Kohlensäureäthyläther. Der gemischte Aether hatte sich auch hier zum kleinen Theil in Kohlensäureäthyläther und Kohlensäuremethyläther zerlegt. Nachdem die Temperatur der Kältemischung auf  $-10^{\circ}$  gestiegen war, wurde der wieder flüssig gewordene Aether von den bei dieser Temperatur noch beständigen Kohlensäuremethylätherkrystallen getrennt.

Der Erstarrungspunkt des reinen Aethers lag bei  $-16^{\circ}\text{C}$ . und der Schmelzpunkt bei  $-14,5^{\circ}\text{C}$ . Der Siedepunkt des auf diese Weise durch Umkrystallisiren gereinigten Aethers lag bei  $109,2^{\circ}$  (corrigirt) und das specifische Gewicht betrug 1,002 bei  $27^{\circ}\text{C}$ .

Bei der Verbrennung ergaben 0,2250 g des Aethers 0,3803 Kohlensäure und 0,1597 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>4</sub>	46,1	46,1
H <sub>8</sub>	7,7	7,9
O <sub>8</sub>	46,2	46,0
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0.

Hierauf wurde der Inhalt der Flasche, in der sich Chlorkohlensäuremethyläther und Propylalkohol befand, untersucht. Nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern über Chlorkalcium wurde der Aether destillirt, und es fand sich bei der Destillation auch keine Spur von Kohlensäuremethylpropyläther, sondern es war nur fast reiner *Kohlensäurepropyläther* vorhanden, so daß ich anfangs geneigt war eine Verwechslung anzunehmen, indem ich glaubte anstatt Chlorkohlensäuremethyläther die Propylverbindung abgewogen zu haben. Erst die Untersuchung der Flasche, in welcher sich Chlorkohlensäuremethyläther und Aethylalkohol befand, zeigte, daß der Alkohol in diesem, wie in dem vorigen Falle, an der Umsetzung mehr als erforderlich Theil genommen haben mußte, denn beim Destilliren erhielt ich an Stelle von gemischtem Aether fast reinen *Kohlensäureäthyläther*.

Auch die Flasche mit Chlorkohlensäureäthyläther und Propylalkohol bestätigte diese mehr als erforderliche Mitwirkung des Alkohols, denn ich erhielt bei der Destillation (genau wie in dem Falle mit Chlorkohlensäuremethyläther und Propylalkohol) fast reinen *Kohlensäurepropyläther*. In der letzten Flasche, in der sich Chlorkohlensäurepropyläther mit Aethylalkohol befand, hatte sich zwar etwas gemischter Aether

gebildet, doch war es wegen der geringen Siedepunktsdifferenz nicht möglich, denselben rein herauszurectificiren. Der gemischte Aether hatte sich hier zu gleichen Theilen in Kohlensäureäthyläther und Kohlensäurepropyläther zerlegt. Der Alkohol scheint hier keine mehr als erforderliche Rolle bei der Umsetzung gespielt zu haben, und die Zersetzung kann sich durch die lange Zeit erklären, die der Aether der Wirkung der Wärme ausgesetzt gewesen war.

Der jeweilig angewandte Alkohol nahm merkwürdigerweise nur in den Fällen *an der Einwirkung Antheil*, in welchen sich neben einem Chlorkohlensäureäther ein Alkohol von *höherem Kohlenstoffgehalt* befand, als der Alkylrest des Aethers ihn enthielt.

Durch die Gruppe  $O.C_2H_5$  war die Gruppe  $O.CH_3$ , und ebenso durch die Gruppe  $O.C_3H_7$  sowohl  $OCH_3$ , als auch  $OC_2H_5$  verdrängt worden!

Ein *kohlenstoffreicher Alkohol* mußte also nach diesen Versuchen *im Stande sein*, einen Aether mit *kohlenstoffärmerem Alkylrest* zu zersetzen.

Um dieses zu prüfen liefs ich in einem zugeschmolzenen Rohre auf 5 g Kohlensäuremethylpropyläther die berechnete Menge Propylalkohol im Wasserbade bei  $100^{\circ}$  einwirken. Nachdem das Rohr zwei Tage lang dieser Temperatur ausgesetzt gewesen war, wurde die Umsetzung als vollendet betrachtet, und es fand sich bei der Untersuchung, neben nur noch wenig unzersetzt gebliebenem Kohlensäuremethylpropyläther, Methylalkohol und Kohlensäurepropyläther vor. Diese Umsetzung wird durch die Anwesenheit von etwas Salzsäure außerordentlich begünstigt.

Bei diesen Reactionen treten die Eigenschaften der verschiedenen Alkylreste entschiedener, als in anderen Fällen hervor, und zwar wächst die Stärke, resp. die Beständig-

keit der Kohlensäureäther direct mit dem Kohlenstoffgehalt ihrer Alkylreste.

Daraus erklärt sich auch die leichte Zersetzbarkeit der Methylverbindungen.

Durch Zusammenbringen von Chlorkohlensäureäthern mit Alkoholen *in der Wärme* konnte also nur eine Reihe von gemischten Kohlensäureäthern erhalten werden, nämlich die, in welchen für Chlor ein kohlenstoffärmerer Alkoholrest einzutreten hatte, als der war, welchen der Chlorkohlensäureäther schon enthielt.

Ich stellte deshalb unter Ausschluss des zersetzend wirkenden Alkohols einen Versuch mit festem Alkoholat an, das in alkohol- und wasserfreiem Aether suspendirt war.

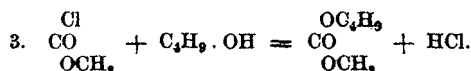
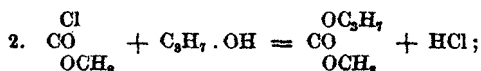
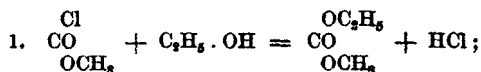
Ich wählte Natriumisobutylat und Chlorkohlensäureäthyläther. Nach zweitägigem Kochen im Wasserbade, wobei die Temperatur  $36^{\circ}$ , den Siedepunkt des Aethers, nicht überschreiten konnte, war die Umsetzung vollendet. Nach dem Abdestilliren des Aethers fand ich den Siedepunkt des Destillats zwischen  $125$  und  $190^{\circ}$  C. liegend. Dasselbe konnte vollständig in Kohlensäureäthyläther und Kohlensäureisobutyläther zerlegt werden. Hier konnte nur die Höhe der Temperatur bei der Einwirkung zersetzend gewirkt haben.

Da ich auf diese Art, d. h. unter Anwendung von Wärme, also ebensowenig zur Darstellung der entgegengesetzten Reihe der gemischten Kohlensäureäther gelangen konnte, so versuchte ich die Einwirkung der Alkohole auf Chlorkohlensäureäther bei *möglichst niedriger Temperatur*.

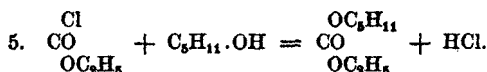
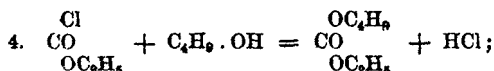
In der schon vorher beschriebenen Weise mischte ich Chlorkohlensäureäther mit Alkoholen in Standflaschen und brachte dieselben an einen kühlen und vor der Einwirkung des Lichts geschützten Ort in den Keller. Die Dauer der Umsetzung betrug etwa drei bis vier Wochen; während derselben stieg die Temperatur des Raums nur von  $+6^{\circ}$  auf  $+8^{\circ}$  C.

Ich ließ einwirken :

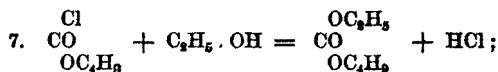
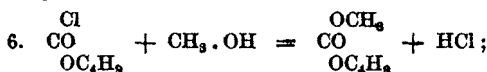
a) *Chlorkohlensäuremethyläther* sowohl auf *Aethyl-* als auch auf *Propyl-* und *Isobutylalkohol* :



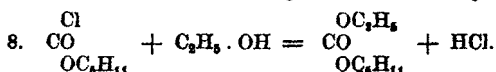
b) *Chlorkohlensäureäthyläther* sowohl auf *Isobutyl-* als auch auf *Isoamylalkohol* :



c) *Chlorkohlensäureisobutyläther* sowohl auf *Methyl-* als auch auf *Aethylalkohol* :



d) und *Chlorkohlensäureisoamyläther* auf *Aethylalkohol* :



Nachdem in den verschiedenen Flaschen die Anwesenheit von Chlorkohlensäureäthern nicht mehr erkannt werden konnte, wurde der überschüssige Alkohol in der vorher beschriebenen Weise durch Waschen mit Wasser oder erforderlichen Falls mit Chlorcalciumlösung entfernt. Die Aether wurden hierauf nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium der Destillation unterworfen.



Das Resultat zeigte, dafs das Verfahren ein äufserst zweckentsprechendes war, denn es hatte sich bei jeder der acht Einwirkungen der *gemischte Kohlensäureäther* in *reichlicher* Menge gebildet.

In den Flaschen, in denen sich ein Chlorkohlensäureäther mit einem höheren Alkohol befand, war zwar die Ausbeute keine so grofse, wie in den andern, indessen waren doch immerhin 50 pC. der berechneten Menge der gemischten Kohlensäureäther entstanden, so dafs dieselben durch Rectification von allen andern Producten vollständig befreit werden konnten.

Von diesen so dargestellten gemischten Kohlensäureäthern zeigen nun die *gleich zusammengesetzten* sowohl ihren chemischen, als auch ihren physikalischen Eigenschaften nach eine *vollständige* Uebereinstimmung.

Um dieses Ergebnifs recht klar zur Anschauung zu bringen stelle ich die Aether ihren Eigenschaften nach in folgender Tabelle zusammen und lasse das weitere nachfolgen.

Darstel- lungsart	Siede- punkt	Spec.Gew. bei 27° C.	Brechungs- exponent 22 bis 23° C.	Analytische Belege		
					Ber.	Gef.
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO OCH <sub>3</sub>	109,2°	1,002	1,3770	C	46,1	46,2
				H	7,7	7,9
				O	46,2	45,9
OCH <sub>3</sub> CO OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	109,2°	1,002	1,3772	C	46,1	46,1
				H	7,7	7,9
				O	46,2	45,9
OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO OCH <sub>3</sub>	130,8°	0,978	1,3860	C	50,8	
				H	8,5	
				O	40,7	
OCH <sub>3</sub> CO OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	130,8°	0,978	1,3880	C	50,8	50,8
				H	8,5	8,6
				O	40,7	40,6
OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO OCH <sub>3</sub>	143,6°	0,951	1,3922	C	54,5	
				H	9,0	
				O	36,5	
OCH <sub>3</sub> CO OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	143,6°	0,951	1,3923	C	54,5	54,5
				H	9,0	9,2
				O	36,5	36,3
OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	160,1°	0,931	1,3970	C	57,6	
				H	9,5	
				O	32,9	
OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	160,1°	0,931	1,3965	C	57,6	57,5
				H	9,5	9,7
				O	32,9	32,8
OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CO OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	182,3°	0,924	1,4042	C	60,0	60,0
				H	10,0	10,2
				O	30,0	29,8
OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO OC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	182,3°	0,924	1,4053	C	60,0	60,0
				H	10,0	10,2
				O	30,0	29,8

Nach dem Vorgange in Gleichung 1) erhielt ich den *Kohlensäuremethyläthyläther* als eine bei  $109,2^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bei  $27^{\circ}$  C. 1,002 beträgt.

Bei der Verbrennung ergaben 0,2315 g des Aethers 0,8920 Kohlensäure und 0,1646 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>4</sub>	46,1	46,2
H <sub>8</sub>	7,7	7,9
O <sub>8</sub>	46,2	45,9
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Nach Gleichung 2) stellte ich den *Kohlensäuremethylpropyläther* dar als eine bei  $130,8^{\circ}$  siedende Verbindung vom specifischen Gewicht 0,978 bei  $27^{\circ}$  C.

Der *Kohlensäuremethyloisobutyläther* ist eine bei  $143,6^{\circ}$  C. siedende Verbindung vom specifischen Gewichte 0,951 bei  $27^{\circ}$  C. und wurde nach Gleichung 3) dargestellt.

Bei der Umsetzung nach Gleichung 4) gelangte ich zu dem bei  $160,1^{\circ}$  siedenden *Kohlensäureäthylisobutyläther*, dessen specifisches Gewicht gleich 0,931 bei  $27^{\circ}$  C. ist.

Der *Kohlensäureäthylisoamyläther* wurde nach Gleichung 5) erhalten. Er siedet bei  $182,3^{\circ}$  C. und besitzt ein specifisches Gewicht von 0,924 bei  $27^{\circ}$  C.

Bei der Analyse ergaben 0,2231 g 0,4912 Kohlensäure und 0,2043 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	60,0	60,0
H	10,0	10,2
O	30,0	29,8
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Die Beschreibung des *Kohlensäureäthylmethyläthers* und die des *Kohlensäurepropylmethyläthers* ist schon bei Gelegenheit der Darstellung gegeben worden.

Der *Kohlensäureisobutylmethyläther* (Gleichung 6) stellt eine bei 143,6° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,951 bei 27° C. dar.

Bei der Verbrennung lieferten 0,2034 g des Aethers 0,4066 Kohlensäure und 0,1684 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	54,5	54,5
H	9,0	9,2
O	36,5	36,3
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Bei der Einwirkung nach Gleichung 7) bekam ich den *Kohlensäureisobutyläthyläther*, dessen Siedepunkt bei 160,1° C. liegt und dessen specifisches Gewicht bei 27° gleich 0,931 ist.

Die Analyse ergab bei Verbrennung von 0,2073 g des Aethers 0,4373 Kohlensäure und 0,1809 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	57,6	57,5
H	9,5	9,7
O	32,9	32,8
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Den *Kohlensäureisoamyläthyläther* erhielt ich, nach Gleichung 8, als eine bei 182,3° C. siedende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht 0,924 bei 27° C. beträgt.

Bei der Verbrennung erhielt ich von 0,2234 g des Aethers 0,4910 Kohlensäure und 0,2045 Wasser.

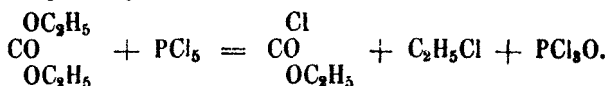
	Berechnet	Gefunden
C	60,0	60,0
H	10,0	10,2
O	30,0	29,8
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Die hierdurch nachgewiesene *vollständige Identität der gleich zusammengesetzten gemischten Kohlensäureäther, einerlei, nach welcher Weise sie dargestellt wurden*, ist ein Be-

weis dafür, daß die beiden Kohlenstoffaffinitäten, welche in ihnen die Alkyloxygruppen binden (oder das Chlor im Chlorkohlenoxyd festhalten), gleich sind.

C. *Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Kohlensäureäther.*

Bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Kohlensäureäthyläther bildet sich, nach der Erfahrung von Herrn Professor Geuther, neben Chlorkohlensäureäther Chloräthyl und Phosphoroxychlorid :



Es liegt nun der Gedanke nahe, zu versuchen, welche Zersetzung eintritt, wenn anstatt des einfachen ein gemischter Kohlensäureäther vorliegt.

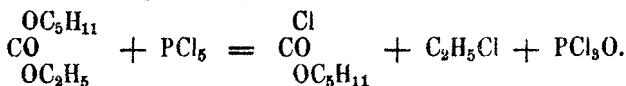
Entweder kann der Chlorkohlensäureäther der niederen, oder der der höheren Alkylgruppe gebildet werden, während gleichzeitig die andere Gruppe mit Chlor vereinigt austreten würde.

Um dies zu erfahren liefs ich auf 8 g Kohlensäureäthylisoamyläther einen kleinen Ueberschuß der berechneten Menge von Phosphorsuperchlorid einwirken. Bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Reaction ein, erst im Wasserbade bei 100° konnte sie, wenn auch sehr langsam verlaufend, bemerkt werden. Nach Verlauf von zwei Tagen war fast alles Phosphorsuperchlorid verschwunden und die Umsetzung schien vollendet zu sein.

Der Apparat war so construiert, daß während der Dauer der Einwirkung das Entweichen eines mit grüner Flamme brennbaren Gases, des Chloräthyls, nachgewiesen werden konnte.

Aus einem kleinen Kolben wurde die Hauptmasse des gebildeten, bei 110° C. siedenden Phosphoroxychlorids abdestillirt und der Rest in kaltes Wasser gegossen. Das noch vorhandene Phosphoroxychlorid zersetzte sich hierbei zu Phosphorsäure und Salzsäure, während sich eine schwere ölartige Flüssigkeit zu Boden begab. Dieselbe wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis die saure Reaction verschwunden war, hierauf entwässert und destillirt.

Der Siedepunkt der Hauptmenge lag bei 152° C., schliesslich stieg das Thermometer auf 180°, den Siedepunkt des angewandten Aethers. Es war also etwas Kohlensäureäthylamyläther noch der Zersetzung entgangen, aber viel *Chlor-kohlensäureisoamyläther* gebildet worden :



In ganz analoger Weise und mit dem gleichen Resultat verlief die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf den auf andere Weise dargestellten Kohlensäureisoamyläthyläther.

Das Resultat beider Versuche fiel ganz so aus, wie es sich nach den schon oben bei der Einwirkung der Alkohole gemachten Erfahrungen voraussehen liefs, nämlich so, dafs eine gröfsere Neigung in der Verbindung mit Kohlensäure zu verbleiben dem kohlenstoffreicheren Alkylrest zukommt.

In dem *Phosphorsuperchlorid* hat man also ein *Mittel* zur Entscheidung der Frage, ob bei gleicher Zusammensetzung man es mit einem *einfachen* oder mit einem *gemischten* Kohlensäureäther zu thun hat.

Bei der Einwirkung von Natriumpropylat auf Chlorkohlensäuremethyläther hatte sich eine geringe Menge eines bei 125° siedenden Aethers gebildet, dessen procentische Zusammen-

setzung sowohl mit der des Kohlensäurepropylmethyläthers, als auch mit der des Kohlensäureäthyläthers übereinstimmte.

War diese Substanz die erstere Verbindung, so mußte sich Chlorkohlensäureäthyläther, war sie die letztere Verbindung, Chlorkohlensäurepropyläther bilden.

Bei dem angestellten Versuch wurde merkwürdigerweise der erstere nachgewiesen. Auf welche Weise sich bei der Einwirkung von Natriumpropylat auf Chlorkohlensäuremethyläther Kohlensäureäthyläther gebildet haben konnte, liefs sich nicht ermitteln, da eigens rectificirter Propylalkohol vom richtigen Siedepunkt zu den Versuchen verwandt worden war.

### III. Ueber Aether der vierbasischen Kohlensäure.

Der Orthokohlensäureäthyläther wurde zuerst von Basset\*) dargestellt.

Basset wandte bei seinen Versuchen ein Gemisch von Chlorpikrin und Alkohol an und liefs auf dieses die berechnete Menge Natrium einwirken. Nach seiner Angabe würde die Anwendung von Natriumalkoholat zersetzend auf einen Theil des gebildeten vierbasischen Aethers einwirken.

#### 1) Orthokohlensäureäthyläther,



Ich liefs zu einer frisch bereiteten Lösung von 22 g Natrium in wasserfreiem Alkohol 40 g Chlorpikrin, das ich durch Einwirkung von Chlorkalk auf Pikrinsäure dargestellt hatte, fliefsen. Die Einwirkung verlief ruhig. Nach Beendigung derselben wurde der überschüssige Alkohol im Wasserbade

---

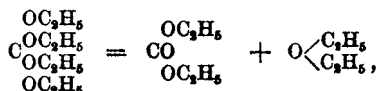
\*) Diese Annalen **182**, 54.

abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei Chlornatrium und Natriumnitrit sich lösten. Die Lösung hatte eine tief gelbrothe Farbe. Nach dem Abheben der Lösung und wiederholtem Waschen mit Wasser zur Entfernung des Alkohols wurde der gebildete Aether durch Chlorcalcium vom Wasser befreit und abdestillirt. Das Thermometer verweilte am längsten zwischen 124 und 130° C. und stieg schliesslich auf 160°, auf den Siedepunkt des Orthokohlensäureäthyläthers. Der niedrig siedende Theil wurde herausrectificirt und erwies sich bei der Analyse als zweibasischer Kohlensäureäthyläther.

Bei der Verbrennung ergaben nämlich 0,2412 g des Aethers 0,4510 Kohlensäure und 0,1911 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	50,8	51,0
H	8,5	8,8
O	40,7	40,2
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Eine Isolirung des Orthokohlensäureäthers musste wegen Mangels an Material aufgegeben werden. Eine Wiederholung des Versuchs führte zu demselben Resultate. Hierbei hatte sich der gebildete Orthokohlensäureäther durch irgend eine Ursache zum grössten Theile in zweibasischen Kohlensäureäther und Aethyläther zerlegt :



denn bei der Destillation der alkoholischen Lösung war im Anfang der Geruch nach Aethyläther deutlich zu bemerken.

Diese Versuche bestätigten die Angaben Basset's, dass überschüssiges Natriumalkoholat den Aether zersetzt.

Nun liess ich umgekehrt die Lösung des Alkoholats, unter beständigem Umschütteln, in eine alkoholische Lösung von



Chlorpikrin einfließen, verfuhr also so, daß stets Chlorpikrin im Ueberschuß vorhanden war und das Alkoholat nicht mehr zersetzend auf den Aether wirken konnte. Im Anfang mußte etwas erwärmt werden, bis die Reaction begann. Von da an aber setzte sich bei weiterem Einfließen von Alkoholat die Einwirkung von selbst fort.

Die Ausbeute an Aether war bedeutender als in den früheren Fällen. Der Siedepunkt des mit Wasser gewaschenen und durch Chlorcalcium entwässerten Products stieg sehr bald auf 158 bis 159° C., es hatte sich nur sehr wenig zweibasischer Kohlensäureäther gebildet.

Die Gesamtausbeute an Orthokohlensäureäther war indessen doch nur eine geringe, nicht mehr als 30 pC. der berechneten Menge desselben waren gebildet worden.

Bei der Verbrennung desselben ergaben 0,2230 g 0,4590 Kohlen-  
säure und 0,2125 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>9</sub>	56,8	56,2
H <sub>20</sub>	10,4	10,6
O <sub>4</sub>	33,8	33,2
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Da ich die geringe Ausbeute an Aether der Bildung einer Kohlenstoffsäure zuschrieb, so wurden die in Lösung gegangenen Salze zur Trockne gebracht, mit Alkohol am Rückfluskühler gekocht, und die alkoholische Lösung abgegossen. Den Rückstand behandelte ich mit verdünnter Schwefelsäure, wobei ein starkes Aufschäumen und zugleich ein eigenthümlicher, an Nitroäthan erinnernder Geruch auftrat. Hierauf wurde destillirt und das Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt und abdestillirt.

Auch hier zeigte das Destillat den vorerwähnten eigenthümlichen Geruch. Der Rückstand wurde im Wasserbade

zur Trockne gebracht und Chlornatrium und Natriumnitrat nachgewiesen. Der oben erwähnte alkoholische Auszug wurde durch Destillation im Wasserbade vom Alkohol befreit und zur Trockne gebracht, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, gelinde erwärmt, um die salpetrige Säure zu verjagen, darauf mit Natriumcarbonat übersättigt, zur Trockne gebracht und mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler behandelt.

Es konnte indessen so kein lösliches Salz einer organischen Säure nachgewiesen werden.

A. Deutsch \*) giebt an, dafs er nach Basset's Vorgang bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Chlorpikrin und Aethylalkohol die Bildung von Orthokohlensäureäthyläther constatiren konnte, dafs er mittelst dieses Verfahrens jedoch aus keinem der übrigen Alkohole den entsprechenden Orthokohlensäureäther erhalten konnte. Es bildeten sich nach ihm zwar immer höher siedende Producte, aber in so geringer Menge, dafs an eine Isolirung bestimmter Verbindungen nicht gedacht werden konnte.

Da ich bei der oben angeführten Einwirkung des Aethylats genügende Resultate erzielt hatte, so wandte ich dieselbe Methode bei anderen Alkoholen an.

## 2) Orthokohlensäurepropyläther,



Mittelst Natriumpropylats und Chlorpikrins erhielt ich eine noch gröfsere Ausbeute als bei dem Orthokohlensäureäthyläther. Der Siedepunkt des mit Wasser gewaschenen und

---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 119.

entwässerten Products stieg von 150° ziemlich rasch auf 225° C. Zwischen 215 und 225° ging die Hauptmenge über. Durch Rectification gelang es sowohl den Orthokohlensäurepropyläther, als auch den mit gebildeten zweibasischen Kohlensäurepropyläther zu isoliren. Der Siedepunkt des ersteren liegt bei 224,2° (corr.) und sein specifisches Gewicht beträgt 0,911 bei 8° C. Er besitzt einen ähnlichen Geruch wie die Aethylverbindung.

Bei der Verbrennung ergaben 0,2031 g des Aethers 0,4678 Kohlensäure und 0,2087 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>18</sub>	62,9	62,8
H <sub>38</sub>	11,3	11,4
O <sub>4</sub>	25,8	25,8
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

### 3) Orthokohlensäureisobutyläther,



Ganz analog erhielt ich durch Einwirkung von Chlorpikrin auf Natriumisobutylat den Orthokohlensäureisobutyläther als eine bei 244,9° (corr.) siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,900 bei 8° C.

Bei der Verbrennung desselben lieferten 0,2780 g 0,6820 Kohlensäure und 0,2970 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	67,1	67,0
H	11,9	12,1
O	21,0	20,9
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Es hatte sich auch hier, wie in den früheren Fällen, etwas zweibasischer Kohlensäureisobutyläther mit gebildet.

Alle Versuche, die zum Zweck der Darstellung des Orthokohlensäuremethyläthers angestellt wurden, führten indessen *nicht zum Ziele*.

Hier verlief die Einwirkung von Chlorpikrin auf Natriummethylat auch so, daß eine Bildung von Chlornatrium und von Natriumnitrit statthatte, doch wurde *weder vierbasischer, noch zweibasischer Kohlensäureäther* gebildet.

Auch bei Anwendung von trockenem gepulvertem Natriummethylat, das in alkohol- und wasserfreiem Aether suspendirt war, fand eine Bildung von Chlornatrium und von Natriumnitrit statt, aber es konnte kein Aether erhalten werden.

Der *Orthokohlensäuremethyläther* scheint demnach *nicht existenzfähig* zu sein, so wenig wie die Perhydroxylkohlen- säure.

Ob er in Kohlensäureanhydrid und Methyläther zerfällt, wie es wahrscheinlich ist, kann ich nicht angeben, da ich das Entweichen eines brennbaren Gases bei der Einwirkung nicht habe nachweisen können.

Auch eine Untersuchung des Salzurückstandes ergab kein anderes Resultat als beim Aethyläther.

Jena, August 1880.

---