

160 Geuther: Ueber die Producte der Einwirkung von

wenig atmosphärische Feuchtigkeit zutreten konnte. Der färbende Theil war in Wasser und Weingeist mit tief rother Farbe löslich und aus der wässerigen Lösung durch Salzsäure mit gelbrother Farbe fällbar; der durch Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure erhaltene reinere Farbstoff zeigte sich unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Benzin, löslich in Aethyl- und Methyl-Weingeist, in Nitrobenzol, in mit Alkalien und kalischen Erden versetztem Wasser, in letzterem mit tiefrother Farbe, bildete mit Salpetersäure eine gelbe, Pikrinsäure enthaltende Masse und zeigte auch die übrigen für die Rosolsäure Runge's charakteristischen Reactionen. Es war daher aus den Bestandtheilen des Theers Rosolsäure in den Kalkmörtel übergegangen.

Nürnberg, im Juni 1872.

Ueber die Producte der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phosgenaether und Jod- aethyl;

von

A. Geuther.

In der Nachricht über ihre Versuche mit Phosgenaether geben Wilm und Wischin¹⁾ an, dass sich derselbe mit Natrium gerade auf in Kohlenoxyd, Kohlensäureaether und Chlornatrium spaltet und dass höchst wahrscheinlich aus diesem Grunde ihre Versuche, ein- und dreibasische Säuren synthetisch durch Eintragen von Natrium in ein Gemenge von Phosgenaether und den Haloidverbindungen der einatomigen, zweiatomigen und dreiatomigen Alkoholradicale darzustellen, nicht gelungen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147; 153.

Natrium auf ein Gemisch v. Phosgenaether u. Jodaethyl. 161

seien. Etwas Näheres über diese Versuche wird aber nicht berichtet. Da ich der Meinung war, dass bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phosgenaether und Jodaethyl jedenfalls besondere durch Substitution hervorgehende Producte entstehen würden, wenn auch nicht gerade die von Wilm und Wischin erwarteten, so habe ich Herrn Dr. Franz Matthey veranlasst, diese Reaction näher zu studiren. Seine Resultate, welche sich auf das nähere Studium der dabei erhaltenen nicht sauren Producte beschränken, bilden den Inhalt dieser ersten Mittheilung.

Natrium wirkt auf Phosgenaether für sich der Hauptsache nach in der von Wilm und Wischin angegebenen Weise ein, es entsteht Natriumchlorid, Kohlenoxyd und Kohlensäureaether, daneben aber auch aethylkohlensaures Salz und eine geringe Menge oxalsaures Salz, welche beide Körper als Producte der Einwirkung von Natrium auf Kohlensäureaether gekannt sind¹⁾.

Fügt man 2,5 Grm. Natrium in möglichst dünnen Scheibchen zu der Mischung von 10 Grm. Phosgenaether und 20 Grm. Jodaethyl, welche sich in einem Kochfläschchen befindet, so tritt rasch Erwärmung des Gemenges ein und man hat sofort die Verbindung mit einem umgekehrten Kühler herzustellen, um Substanzverlust zu vermeiden. Die anfänglich nur schwache Gasentwicklung steigert sich rasch nach einigen Minuten und wird, wenn

¹⁾ Vergl. Jenaer Zeitschrift für Med. u. Naturw. 4, 260. Eine andere Einwirkung als das Natrium übt Zink auf den Phosgenaether; derselbe wird nämlich beim Erhitzen damit am umgekehrten Kühler im Wasserbade noch unter seinem Siedepunkt hauptsächlich in Aethylchlorid und Kohlensäureanhydrid zersetzt, ohne dass am Zink eine Veränderung zu bemerken wäre. Es ist dies dieselbe Zersetzung, welche der Phosgenaether nach Wilm und Wischin erfährt, wenn er für sich bis gegen 150° erhitzt wird. Das gleichzeitige Auftreten aber von Chlorwasserstoff zeigt noch eine andere Zersetzung an, welche vielleicht unter Entstehung von Leuchtgas vor sich geht. Amalgamirtes Zink und Zinkstaub wirken ebenso, letzterer aber bei niedrigerer Temperatur. Platinschwamm übt diese Wirkung nicht.

man nicht bald für gute Abkühlung durch kaltes Wasser gesorgt hat, sogar stürmisch. Das sich entwickelnde Gas brennt an der Spitze mit leuchtender, unten mit blauer Flamme. Es enthält nur Spuren von Kohlensäureanhydrid, dagegen viel Kohlenoxyd und wahrscheinlich auch eine grössere Menge von Aethyl. Nach Verminderung der Gasentwicklung kann die Reaction durch Erhitzen im Wasserbade auf 60—70° zu Ende geführt werden. Wird der Rückstand im Kölbchen mit Wasser behandelt, so scheidet sich ein auf der Salzlösung schwimmender öliges Körper ab, der mit Aether aufgenommen werden kann. Nach Abdestilliren des Letzteren bleibt er wieder zurück und zeigt der Rectification unterworfen einen von 100 bis 250° steigenden Siedepunkt. Um grössere Mengen desselben zu erhalten, wurde nach mehreren Versuchen folgende Art der Darstellung als die zweckmässigste erkannt.

Man umgiebt das Kölbchen, worin sich die oben angegebenen Mengen von Phosgenaether und Jodaethyl befinden, mindestens mit Eiswasser, noch besser mit einer Kältemischung, und fügt erst nach einiger Zeit das Natrium in möglichst dünnen Scheibchen und möglichst rasch zu, verbindet sofort das Gefäss mit einem weiten umgekehrten Kühler, den man mit Eiswasser versehen hat und lässt durch das offene Ende desselben etwa 20 Grm. gewöhnlichen wasserfreien Aether dazu fliessen. Dieser leitet die Einwirkung sofort ein und vermindert die Heftigkeit derselben. Nach Verlauf von 15—20 Minuten ist dieselbe nahezu beendigt und nun kann der Kolben allmählich im Wasserbade auf 70—80° erhitzt werden. Nach Verlauf von etwa einer Stunde kann die Operation als beendigt angesehen werden. Nur bei Anwendung einer Kältemischung ist es möglich 15 oder höchstens 20 Grm. Phosgenaether auf einmal zu verwenden. Der Kolbenrückstand wird mit Aether wiederholt ausgezogen, der aetherische Auszug mit etwas Wasser gewaschen, über Chlorcalcium völlig entwässert und der Aether aus dem Wasserbade vorsichtig abdestillirt. Letzterer enthält das noch unverändert gebliebene Jodaethyl, während der Rückstand,

Natrium auf ein Gemisch v. Phosgenaether u. Jodaethyl. 163

dessen Menge bei Anwendung von 10 Grm. Phosgenaether höchstens 3,5 Grm. betrug, das Höhersiedende darstellt. Gegen 600 Grm. Phosgenaether wurden auf diese Weise behandelt.

Bei der mit der Gesamtmenge des erhaltenen höher siedenden Productes vorgenommenen Rectification stieg das Thermometer von 100—360°, es blieb dann noch neben abgeschiedener Kohle eine braune zähflüssige in Aether lösliche Masse in geringer Menge zurück, die nicht weiter untersucht wurde. Durch wiederholte Destillation, wobei immer unter Ausscheidung von Kohle noch geringe Mengen Höchtsiedendes übrig blieben, konnte der Siedepunkt des schliesslich unverändert Destillirenden bis auf 260° erniedrigt werden. Was über dieser Temperatur übergang, liess keinen constanten Siedepunkt bemerken, während bei dem bis dahin Destillirenden 3 Siedepunkte erkennbar schienen, nämlich einer bei 120—130°, ein anderer bei 180—190° und ein dritter bei 250—260°.

Die sehr nahe liegende Vermuthung, dass das zwischen 120 und 130° Destillirende, welches mehr als die Hälfte der Gesamtmenge ausmachte, der Hauptsache nach aus Kohlensäureaether bestehe, hat sich durch die Untersuchung bestätigt. Das bei 120°, dem Siedepunkt des Kohlensäureaethers Uebergegangene, wurde analysirt:

0,2726 Grm. gaben 0,5308 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,1448 Grm.
= 53,1 p.C. Kohlenstoff und 0,2145 Grm. Wasser, entspr. 0,0288
Grm. = 8,8 p.C. Wasserstoff.

Da dieses Resultat der Zusammensetzung des Kohlensäureaethers, welcher 50,8 Proc. Kohlenstoff und 8,5 p.C. Wasserstoff enthält, nicht genau entsprach, so wurde wiederholt rectificirt und wieder analysirt. Gefunden wurden einmal 51,3 Proc. Kohlenstoff und 8,8 Proc. Wasserstoff. Diese immer noch bestehende nicht unwesentliche Abweichung der analytischen Resultate von den berechneten führte zur Vermuthung, dass die ihren sonstigen Eigenschaften nach sich als Kohlensäureaether charakterisirende Substanz noch mit einem kohlenstoff- und wasserstoffreicheren Körper gemengt sein müsse, der sich durch

Destillation nicht entfernen lasse, eine Vermuthung, die sich vollständig bewahrheitete.

Um dieses vermuthete Product, welches durch Rectification des Kohlensäureaethers daraus abzuscheiden nicht gelang, zu erhalten, wurde die Gesammtmenge des Letzteren durch Kochen mittelst überschüssiger Natronlauge in einem mit einem umgekehrten Kühler verbundenen Kolben vollständig zersetzt. Die übrig gebliebene auf der wässrigen Lösung schwimmende ölige Flüssigkeit wurde von jener getrennt und zur Entfernung etwa darin enthaltenen Alkohols mit Calciumchloridlösung geschüttelt, entwässert und rectificirt. Sie ging zwischen 100 und 180° über, das niedrigst übergehende enthielt noch Alkohol. Die zwischen 130 und 140° übergegangene Portion wurde analysirt und ergab: 68,9 p.C. Kohlenstoff und 12,7 p.C. Wasserstoff; die höchstsiedende bei 179° destillirte Partie wurde gleichfalls analysirt und ergab: 66,5 p.C. Kohlenstoff und 10,9 p.C. Wasserstoff. Diese beiden Producte, welche dem Kohlensäureaether beigemengt waren, sind also kohlenstoff- und wasserstoffreicher als dieser und erklären die bei der Analyse desselben gefundenen Abweichungen. Da ihre Menge indess zu gering war, um eine völlige Trennung durch Destillation zu gestatten, so wurde von dieser hier Abstand genommen. Dass beide noch keine reinen Producte waren, geht aus den analytischen Resultaten hervor, welche zu keinen einfachen Formeln führen.

Die Trennung der über 130° siedenden Producte durch fractionirte Destillation war äusserst schwierig und mühsam. Nach wochenlangem Rectificiren wurden ausser den immerhin noch beträchtlichen Zwischengliedern 2 Portionen erhalten, welche als möglichst rein angesehen werden konnten, eine solche, welche bei 179° destillirte und eine solche, welche bei 249° übergang. Beide waren gelb von Farbe und wurden analysirt.

Das bei 179° Uebergangene ergab: 64,0 p.C. Kohlenstoff und 11,1 p.C. Wasserstoff; nach nochmaliger Rectification aber: 64,7 p.C. Kohlenstoff und 10,8 p.C. Wasserstoff; und nach einer dritten Rectification dieselben Resultate.

Natrium auf ein Gemisch v. Phosgenaether u. Jodaethyl. 165

Das bei 249° Uebergegangene ergab: 72,0 p.C. Kohlenstoff und 10,2 p.C. Wasserstoff und nach nochmaliger Rectification: 72,2 Proc. Kohlenstoff und 10,1 p.C. Wasserstoff.

Da diese beiden Producte eine saure Reaction zeigten und ausser ihrem Siedepunkte kein Kriterium vorhanden war, woraus sich ihre Reinheit ergeben hätte, im Gegentheil die Vergleichung der gewonnenen analytischen Resultate des bei 179° Destillirten mit denen, welche das aus dem Kohlensäureaether nach der Behandlung mit Natronlauge erhaltene Product von eben dem Siedepunkt ergab, ihre Unreinheit wahrscheinlich machte, so wurden dieselben mit überschüssiger starker Natronlauge unter häufigem Umschütteln in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade so lange erhitzt, als noch eine Abnahme ihres Volums zu bemerken war, darauf von der Natronlauge getrennt, mit Calciumchloridlösung gewaschen und entwässert. Durch die Natronlauge hatte sich bei beiden das Volum vermindert, am meisten war dies bei dem bei 179° Destillirenden der Fall und durch Kochen der Natronlauge konnte bei beiden eine wie Alkohol riechende Flüssigkeit überdestillirt werden, welche sich nach wiederholter Rectification über Aetzkalk auch als gewöhnlicher Alkohol erwies. Derselbe konnte nichts anderes, als das Zersetzungsproduct einer Substanz sein, welche dem bei 179° Siedenden in grösserer, dem bei 249° Siedenden in geringerer Menge beigemischt war, und deren Siedepunkt also offenbar zwischen den Siedepunkten beider Producte, aber näher an 179° als an 249° liegen musste. Als die so gereinigten öligen Producte nun wieder destillirt wurden, ging bei beiden, bei dem von 179° Siedepunkt aber mehr als bei dem von 249° Siedepunkt, eine Partie schon zwischen 130 und 140° über, ganz von der Art, wie sie schon bei der Zersetzung des Kohlensäureaethers durch Natronlauge erhalten worden war. Dasselbe musste also ein zweites Zersetzungsproduct jener Substanz sein, die schon den Alkohol geliefert hatte. Als drittes Zersetzungsproduct fand sich bei der Natronlauge noch Kohlensäure. Nach dieser Erfahrung wurden nun auch die Zwischenglieder

166 Geuther: Ueber die Producte der Einwirkung von von 150—179° und von 180—249° Siedepunkt der gleichen Behandlung mit Natronlauge unterworfen und dieselben 3 Producte: Alkohol, Kohlensäure und das zwischen 130 und 140° Siedende erhalten. Die Menge des letzteren Productes war im Ganzen nun so bedeutend geworden, dass eine vollkommene Reindarstellung möglich war. Dasselbe erwies sich als dasselbe

Diaethylaceton,

welches Frankland und Duppa¹⁾ durch Zersetzung des Diaethyldiacetsäureaethers mittelst alkoholischer Kalilösung oder mittelst Barytwasser neben Kohlensäure und Alkohol erhalten haben. Die Analyse einer zwischen 134 und 138° übergegangenen Partie ergab 73,6 p.C. Kohlenstoff und 12,2 p.C. Wasserstoff. Die Formel: $C_7H_{14}O$ erfordert: 73,7 p.C. Kohlenstoff und 12,3 p.C. Wasserstoff.

Frankland und Duppa geben den Siedepunkt ihres Diaethylacetons zu 137,5 bis 139° an und das spec. Gewicht bei 22° zu 0,817. Das von der analysirten Substanz beobachtete spec. Gewicht war 0,820 bei 13°. Die Verbindung besitzt ausserdem auch noch den übereinstimmenden Geruch, so dass an der Identität beider Producte wohl nicht gezweifelt werden kann.

Da nun das Diaethylaceton zugleich mit Alkohol und Kohlensäure durch Einwirkung starker Basen aus dem Diaethyldiacetsäureaether entsteht, und da auch diese drei Körper gleichzeitig als Zersetzungsproducte unter analogen Umständen in unserem Falle auftraten, so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch unter den öligen Producten Diaethyldiacetsäureaether, dessen Siedepunkt nach Frankland und Duppa bei 210—212° liegt, mit enthalten war, und dieser Aether also ein unmittelbares Product der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Phosgenaether und Jodaethyl ist. Beinahe zur Gewissheit wird dieser Schluss aber durch die Vergleichung der nun erhaltenen analytischen Resultate der übrigen Substanzen mit den früher gewonnenen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 138, 212.

Natrium auf ein Gemisch v. Phosgenaether u. Jodaethyl. 167

Durch erneuerte vielfache Rectificationen des vor der Behandlung mit Natronlauge bei 179° siedenden Productes konnte eine Aenderung der Siedetemperatur nicht wahrgenommen werden. Die auch jetzt noch bei 179° (corr. bei 182,5°) siedende ölige Flüssigkeit gab aber bei der Analyse folgende Resultate:

0,1965 Grm. lieferten 0,4955 Grm. Kohlensäure und 0,1998 Grm. Wasser, entspr. 0,13514 Grm. = 68,8 p.C. Kohlenstoff und 0,0222 Grm. = 11,3 p.C. Wasserstoff.

Nachdem die Substanz noch wiederholt rectificirt worden war, ergab sie folgende Zahlen:

0,1714 Grm. lieferten 0,4350 Grm. Kohlensäure und 0,1725 Grm. Wasser, entspr. 0,11864 Grm. = 69,2 p.C. Kohlenstoff und 0,019187 Grm. = 11,2 Proc. Wasserstoff.

Aus diesen Resultaten leitet sich für die Substanz die Formel: $C_9H_{18}O_2$ ab.

	ber.	gef.		Vor der Behandlung mit Natronlauge wurden erhalten:	
C_9	= 68,4	68,8	69,2	64,0	64,7
H_{18}	= 11,4	11,3	11,2	11,1	10,8
O_2	= 20,2	—	—	—	—
	100,0				

Die Verbindung ist im reinen Zustande fast farblos, besitzt einen an Terpenthin erinnernden Geruch und einen brennenden hintennach bitteren Geschmack. Ihr spec. Gewicht wurde bei 12° zu 0,898 gefunden. Beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge bleibt sie unverändert. Sie reagirt neutral. Ueber den chemischen Charakter derselben lässt sich nichts mit Bestimmtheit angeben, wahrscheinlich ist sie ein acetonartiger Körper. Vom Diaethylaceton: $C_7H_{14}O$ unterscheidet sie sich in der Zusammensetzung durch ein Mehr von C_2H_4O .

Die Rectification des früher bei 249° siedenden Productes ergab, dass auch hier der Siedepunkt durch die Behandlung mit Natronlauge nicht verändert worden war, wohl aber die Zusammensetzung.

0,2162 Grm. des bei 249° übergegangenen Antheils ergab 0,6114 Grm. Kohlensäure und 0,2133 Grm. Wasser, entspr. 0,16675 Grm. = 77,1 p.C. Kohlenstoff und 0,0237 Grm. = 11,0 p.C. Wasserstoff.

168 Geuther: Ueber die Producte der Einwirkung etc.

0,2770 Grm. des noch wiederholt rectificirten Productes lieferten
 0,7949 Grm. Kohlensäure und 0,2737 Grm. Wasser, entspr.
 0,21679 Grm. = 78,3 p.C. Kohlenstoff und 0,03041 Grm. =
 11,0 p.C. Wasserstoff.

Aus diesen Resultaten lässt sich für das Product die
 Formel: $C_{20}H_{34}O_2$ ableiten.

ber.		gef.		Vor der Behandlung mit Natron- lauge wurden erhalten:	
C_{20}	= 78,4	77,1	78,3	72,0	72,2
H_{34}	= 11,1	11,0	11,0	10,2	10,1
O_2	= 10,5	—	—	—	—
100,0					

Diese Verbindung ist ein gelbliches Oel, das beim
 jedesmaligen Destilliren unter Bräunung eine geringe Zer-
 setzung erleidet. Im Geruch und Geschmack ist es der
 vorhergehenden Verbindung verwandt. Sein spec. Gewicht
 wurde bei 12° zu 0,934 gefunden. Es ist dickflüssig und
 bei Winterkälte zähe. Ueber seine chemische Natur lässt
 sich ebenfalls nichts Bestimmtes aussagen, seine Formel
 setzt sich zusammen aus $2 C_7H_{14}O$ (Diaethylaceton) +
 $3 C_2H_2$.

Vergleicht man die analytischen Resultate, welche
 vor der Reinigung der beiden letzteren Producte mittelst
 Natronlauge erhalten wurden mit denen, welche nach der
 Reinigung damit erhalten sind, so ergiebt sich, dass
 früher eine bedeutend geringere Menge Kohlenstoff und
 eine geringere Menge Wasserstoff gefunden wurde, als
 es der Fall sein musste, wenn das frühere Product noch
 mit Diaethyldiacetsäureaether $C_{10}H_{18}O_3$, welcher nur 64,5 p.C.
 Kohlenstoff und 9,7 p.C. Wasserstoff enthält, verun-
 reinigt war. Dieser Thatbestand, zusammen mit dem oben
 Seite 166 angegebenen macht also das Vorhanden-
 sein des Diaethyldiacetsäureaethers unter den Pro-
 ducten der Einwirkung des Natriums auf das Gemenge
 von Phosgenaether und Jodaethyl fast zur Gewissheit.