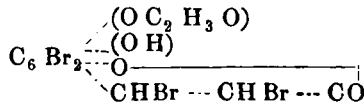


Bildung von nur monosubstituirten Derivaten des Daphnetins scheint mir umsoweniger die Möglichkeit des Vorhandenseins noch eines zweiten Phenolhydroxyls in dieser Verbindung auszuschliessen, als im hiesigen Laboratorium in letzterer Zeit eine ganze Reihe phenolartiger Substanzen (ich erwähne die Aldehydoxybenzoesäuren) untersucht worden ist, bei denen der Wasserstoff des Phenolhydroxyls sich entweder gar nicht oder doch nur mit äusserster Schwierigkeit durch Acetyl, Methyl etc. ersetzen lässt.

Wenn das Daphnetin ein Dioxycumarin ist, wird der von mir untersuchte Bromacetylabbkömmling desselben voraussichtlich nicht ausschliesslich durch Austausch von Wasserstoff gegen Brom, sondern zum Theil auch durch Anlagerung von Brom aus dem Acetdaphnetin entstanden und nach der Formel



zusammengesetzt sein. Es berechnen sich für $\text{C}_{11} \text{H}_6 \text{Br}_4 \text{O}_5$ 24.54 pCt. C 1.11 pCt. H und 59.48 pCt. Br, für $\text{C}_{11} \text{H}_4 \text{Br}_4 \text{O}_5$ dagegen 24.63 pCt. C 0.75 pCt. H und 59.70 pCt. Br.

Der Unterschied in der Zusammensetzung ist, wie ersichtlich, bei den beiden angeführten Verbindungen sehr gering und gestattet nicht, aus den erhaltenen analytischen Zahlen die eine oder andere Formel zu folgern.

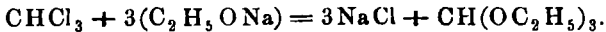
Hr. Dr. Tiemann wird diese Untersuchung fortsetzen und seine Versuche auch auf das Aesculetin ausdehnen.

32. Alfred Deutsch: Ueber Aether der dreibasischen Ameisensäure.

Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXC, vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

Im Jahre 1854 fanden Williamson und Kay¹⁾, dass bei der Einwirkung von Chloroform auf trocknes Natriumäthylat ein sich sehr indifferent verhaltendes Liquidum entsteht, welches als Aethyläther der hypothetischen, dreibasischen Ameisensäure aufgefasst werden muss.

Die Bildung dieser, von den Entdeckern Orthoameisensäureäthyläther genannten Verbindung lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:



Später stellte Bassett²⁾ fest, dass die Reaction glatter verläuft, wenn man in ein Gemisch von Chloroform und überschüssigem, abso-

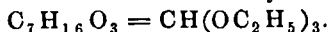
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XCII, 346.

²⁾ Ibid. CXXXII, 54.

lutem Alkohol metallisches Natrium in kleinen Portionen einträgt. Um den Ueberschuss von Alkohol zu vermeiden, änderten später Wichelhaus und Ladenburg ¹⁾ dieses Verfahren dahin ab, dass sie das Gemisch aus Chloroform und absolutem Alkohol zu der berechneten, unter einer Schicht vollständig trocknen Aethers befindlichen Menge Natrium tropfen liessen.

Hr. Dr. Tiemann hat mich veranlasst, die Homologen des dreibasischen Ameisensäureäthyläthers, welche bislang unbekannt waren, darzustellen und namentlich zu untersuchen, ob die von Alkoholen höherer Kohlenstoffreihen sich ableitenden, analog zusammengesetzten Verbindungen noch beständig sind.

Orthoameisensäureäthyläther



Um den Verlauf der Reaction genau kennen zu lernen, habe ich zunächst den dreibasischen Ameisensäureäthyläther nochmals dargestellt. Bei genauem Befolgen der von Wichelhaus und Ladenburg gegebenen Vorschrift entsteht immer ein in Aether schwer, in Wasser leicht löslicher, harziger Körper als Nebenproduct. Die Bildung desselben wird vermieden, wenn man Natrium in kleinen Mengen in das mit Aether verdünnte Gemisch aus Alkohol und Chloroform einträgt. Auf 12 Theile Chloroform habe ich 7 Theile Natrium und 14 Theile Aethylalkohol angewandt. Die von mir benutzten Agentien waren vorher sämmtlich mit grösster Sorgfalt von jeder Spur Wasser befreit. Nach beendeter Einwirkung, welche ich in einem mit Rückflusskühler versehenen, trocknen Kolben vor sich gehen liess, wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen, wobei die gesuchte Verbindung sich mit dem Aether abscheidet. Aus der mehrfach mit Wasser gewaschenen Aetherschicht liess sich durch fractionirte Destillation leicht ein farbloses, bei 145—147° siedendes Liquidum isoliren, welches alle Eigenschaften der von den genannten Forschern untersuchten Verbindung zeigte.

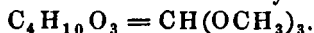
Bei der Analyse des von mir dargestellten Präparates wurden die folgenden Zahlen erhalten:

		Theorie	Versuch
C ₇	84	56.76 pCt.	56.71 pCt.
H ₁₆	16	10.81 -	11.16 -
O ₃	48	32.43 -	- .
	148	100.00 pCt.	

Nach dem nämlichen Verfahren habe ich auch die übrigen, im Folgenden beschriebenen Aether der dreibasischen Ameisensäure dargestellt.

¹⁾ Ibid. CLII, 164.

Orthoameisensäuremethyläther



Vom Methylalkohol ausgehend, erhält man Chloroform ein über 80° siedendes Reactionsproduct, dem jedoch noch Chloroform hartnäckig anhaftet. Erst durch sehr häufig wiederholte, fractionirte Destillationen gelang es mir, daraus die gesuchte Verbindung im reinen Zustande darzustellen. Dieselbe ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, in Wasser etwas löslich und leicht entzündlich. Sie siedet bei 101—102° und hat bei 23° ein spec. Gewicht von 0,974, auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

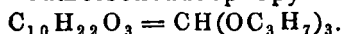
Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch
C ₄	48	45.28 pCt.	44.93 pCt.
H ₁₀	10	9.43 -	9.25 -
O ₃	48	45.29 -	— .
	106	100.00 pCt.	

Die Dampfdichte in der Barometerleere bei 100° genommen, wurde auf Wasserstoff bezogen zu 52.59 gefunden; die berechnete Dampfdichte ist 53.

Der Orthoameisensäuremethyläther ist gleichzeitig von Hrn. Prof. A. W. Hofmann auf etwas verschiedenem Wege erhalten worden; ich habe die Eigenschaften beider Präparate mit einander verglichen und vollständig übereinstimmend gefunden.

Orthoameisensäurepropyläther



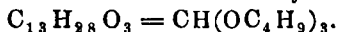
Auf Propylalkohol wirkt Chloroform und Natrium nicht mehr so heftig ein, wie auf die Alkohole von geringerem Kohlenstoffgehalt. Der über 150° übergehende Antheil des Reactionsproductes wurde weiter fractionirt, wobei die Hauptmenge zwischen 196—198° destillirte. Die bei dieser Temperatur siedende Flüssigkeit lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	63.16 pCt.	62.99 pCt.
H ₂₂	22	11.58 -	11.96 -
O ₃	48	25.26 -	— .
	190	100.00 pCt.	

Die Dampfdichte, in der Barometerleere im Anilindampf genommen, wurde zu 95.64 gefunden. Die berechnete Dampfdichte beträgt 95. Mit Wasser ist der Orthoameisensäurepropyläther nicht mischbar; sein spec. Gewicht¹⁾ wurde zu 0.879 gefunden. Die Verbindung verbrennt mit nicht leuchtender Flamme.

¹⁾ Das spec. Gewicht ist in diesem, wie in den folgenden Fällen bei 23° genommen und auf Wasser von der gleichen Temperatur bezogen.

Orthoameisensäureisobutyläther



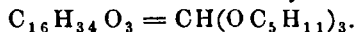
Da die Reaction in diesem Falle noch etwas träger als bei dem Propylalkohol verläuft, unterstützte ich dieselbe, sobald die Wasserstoffentwicklung schwächer wurde, durch Erwärmen des Reactionsgemisches auf dem Wasserbade. Bei der Destillation der in der mehrfach beschriebenen Weise abgeschiedenen Aetherschicht, stieg das Thermometer, nachdem Aether, Chloroform und unzersetzter Isobutylalkohol übergegangen waren, schnell auf 200°. Durch mehrmaliges Fractioniren wurde ein bei 220—222° siedender Aether isolirt. Zwei damit angestellte Elementaranalysen bestätigen die im Folgenden angegebene Formel:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C ₁₃	156	67.24 pCt.	66.93 pCt.	67.09 pCt.
H ₂₈	28	12.07 -	12.08 -	12.12 -
O ₃	48	20.69 -	—	—
	232	100.00 pCt.		

Der dreibasische Ameisensäureisobutyläther ist eine farblose, ziemlich schwer bewegliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, von 0,861 spec. Gewicht; entzündet, verbrennt er mit leuchtender Flamme.

Seine im Anilindampf genommene Dampfdichte wurde zu 114.86 gefunden; berechnet ist dieselbe zu 116.

Orthoameisensäureisoamyläther.



Aus dem Gährungsamylalkohol erhält man auf die angegebene Weise eine bei 265—267° siedende Flüssigkeit, welche jedoch bei jeder erneuten Destillation eine theilweise, wenn auch nur geringe Zersetzung erleidet. Gleichwohl zeigen die bei der Analyse der obigen Fraction erhaltenen Zahlen, dass dieselbe aus nahezu reinem Orthoameisensäureisoamyläther besteht, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

	Theorie		Versuch	
C ₁₆	192	70.07 pCt.	69.71 pCt.	
H ₃₄	34	12.41 -	12.37 -	
O ₃	48	17.52 -	—	
	274	100.00 pCt.		

Der Orthoameisensäureisoamyläther ist eine farblose, ölige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von 0.864 spec. Gewicht, welche entzündet, mit leuchtender Flamme verbrennt.

Ein Versuch, die Dampfdichte des obigen Aethers im luftverdünnten Raume im Quecksilberdampfe zu nehmen, scheiterte, da dabei unter Abspaltung eines farblosen Gases Zersetzung eintrat.

Da bereits der Amyläther der dreibasischen Ameisensäure sich bei der Destillation theilweise zersetzt, habe ich von der Darstellung der Aether der Fettsäurereihe von noch höherem Kohlenstoffgehalt Abstand genommen. Nur habe ich noch versucht, den Orthoameisensäurebenzyläther darzustellen, dabei aber bis jetzt kein Resultat erhalten.

Die von mir untersuchten Aether der dreibasischen Ameisensäure zeigen die sich aus der folgenden Tabelle ergebenden Siedepunktdifferenzen.

Es siedete der

Methyläther bei 101—102°

Aethyläther bei 145—147°

Propyläther bei 196—198°

Isobutyläther bei 220—222°

Isoamyläther bei 265—267°.

Endlich habe ich mich bemüht, die Natriumverbindungen der Alkohole der fetten Reihe durch Tetrachlorkohlenstoff in Orthokohlensäureäther umzuwandeln; die dahin zielenden Versuche sind jedoch in keinem Falle von Erfolg gekrönt worden. Ich habe zwar nach Bassett's Vorgange bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Chlorpikrin und absolutem Aethylalkohol die Bildung des Orthokohlensäureäthyläthers $C(OC_2H_5)_4$ constatiren können; mittelst dieses Verfahrens konnte jedoch aus keinem der übrigen Alkohole der entsprechende Orthokohlensäureäther erhalten werden. Es bildeten sich allerdings immer höher siedende Producte, aber in so geringer Menge, dass an eine Isolirung bestimmter Verbindungen nicht gedacht werden konnte.

33. H. Schröder: Beiträge zum Volumgesetz und Sterengesetz.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 6. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

G. Die Natrium- und Lithiumstere.

62) Die hierher gehörigen Beobachtungen sind:

1. Natrium = Na; $m = 23$. Ber. $v = 4 \times 5.90 = 23.6$. Beob. $s = 0.981$ Schröder; $v = 23.5$; $v = 23.66$ Gay-Lussac und Thénard.

2. Natriumhydrocarbonat = $Na_2H_2C_2O_6$; $m = 168$. Ber. $v = 13 \times 5.9 = 76.7$. Beob. $s = 2.207$ bis 2.208 Schröder; $v = 76.1$ bis 76.2 (D. M.); $v = 77.6$ Buignet.

3. Krystallisirte Soda = Na_2CO_3, H_2O_{10} ; $m = 286$. Ber. $v = 33 \times 5.90 = 194.7$. Beob. $s = 1.478$ Schröder; $v = 193.6$; $v = 195.5$ Buignet; 193.9 Schiff; 196.5 Favre u. Valson, i. M. beob. $v = 194.9$.