

eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt. Aether entzieht dem Reaktionsprodukt einen farblosen Körper, der aus verdünntem Alkohol in grossen glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 180° krystallisirt und bei der Analyse folgenden Chlorgehalt zeigte.

Ber. für $C_9H_5Cl(OH)N$	Gefunden
Cl 19.7	19.6 pCt.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers sind von denen des α -Oxychinophenols kaum verschieden, und da er wie dieses noch stark saure Eigenschaften besitzt, dürfte er als α -Chlorchinophenol aufzufassen sein. Der Ersatz des zweiten Hydroxyls durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid gelang nicht, da hierbei der grösste Theil verharzt und nur geringe Mengen eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, chlorchinolinartig riechenden Körpers vom Schmelzpunkt 160.5 erhalten werden konnten.

497. Ferd. Tiemann: Ueber den dreibasischen Phenylameisensäureäther.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DVI; vorgetragen vom Verfasser.]

Es ist bekannt, dass bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Phenollösung Salicylaldehyd und Paraoxybenzaldehyd neben rosolsäureartigen Farbstoffen entstehen. Man kann mittelst dieser Reaction leicht beliebige Mengen von den genannten beiden Aldehyden darstellen; gleichwohl ist dieselbe weit davon entfernt, quantitativ zu verlaufen. Auch wenn man die Menge der gebildeten Farbstoffe sorgfältig in Rechnung stellt, gelangt man zu keiner befriedigenden Erklärung für die Thatsache, dass immer erhebliche Mengen von Phenol schliesslich unzersetzt zurückgewonnen werden, selbst nachdem man diese Verbindung lange Zeit mit einem Ueberschuss von Chloroform und Alkalilauge erhitzt hat.

Williamson und Kay¹⁾ haben bereits vor mehreren Jahrzehenden dargethan, dass durch Wechselwirkung von Natriumäthylat mit Chloroform der dreibasische Aethylameisensäureäther entsteht und A. Deutsch²⁾ hat vor einigen Jahren mit Hülfe der nämlichen Reaction aus den homologen aliphatischen Alkoholen eine Reihe analog zusammengesetzter Verbindungen erhalten. S. Gabriel³⁾ hat nachgewiesen, dass die Natriumverbindungen der Mercaptane bei dem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XCII, 346.

²⁾ Diese Berichte XII, 115.

³⁾ Diese Berichte X, 185.

Erhitzen ihrer wässrigen Auflösungen mit Chloroform in Aether der dreibasischen Thioameisensäure übergeführt werden, und den Aethyl- sowie Phenyläther derselben beschrieben. Ich selbst habe mich lange Zeit vergeblich bemüht, die entsprechend zusammengesetzte Phenylverbindung der Sauerstoffreihe zu erhalten. Ich habe allerdings wiederholt beobachtet, dass sich einer mit Chloroform erhitzten, alkalischen Phenollösung durch Aether ein indifferentes, leicht veränderliches Oel entziehen lässt; aber es ist mir bei den Versuchen im Kleinen niemals gelungen, dieses in einen für die weitere Untersuchung geeigneten Zustand zu bringen. Durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. K. Köhler, welcher in der Fabrik der HHrn. Haarmann und Reimer in Holzminden für mich Versuche im Grossen angestellt hat, bin ich in den Stand gesetzt worden, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

Orthoameisensäurephenyläther, $\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$.

Es hat sich dabei herausgestellt, dass das, der alkalischen, mit Chloroform behandelten Phenollösung entzogene neutrale Oel allmählich butterartig erstarrt, wenn man es in Chloroform aufnimmt, die so erhaltene Lösung durch Schütteln mit Alkalilauge von den letzten Resten darin vorhandenen Phenols befreit und das Chloroform abdestillirt. Der schmierige Rückstand giebt an siedendes Benzol eine krystallisirbare Substanz ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol im reinen Zustande gewonnen wird. Es ist dies der gesuchte dreibasische Ameisensäurephenyläther.

Die reine Verbindung bildet lange weisse Nadeln. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform, siedendem Alkohol und heissem Benzol, etwas schwieriger löslich in Ligroïn. Sie schmilzt bei 71.5° , lässt sich längere Zeit auf $200-230^\circ$ erhitzen, ohne verändert zu werden, zersetzt sich unter Verkohlung und Abspaltung von Phenol, wenn man sie unter gewöhnlichem Luftdruck zu destilliren versucht, und geht, wenn man den Luftdruck auf 50 bis 55 mm vermindert, zwischen $260-270^\circ$ nahezu unzersetzt über.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III
C ₁₉	228	78.08	78.14	77.76	77.95
H ₁₆	16	5.48	5.81	5.51	5.56
O ₃	48	16.44	—	—	—
	292	100.00.			

Der Orthoameisensäurephenyläther wird selbst durch längeres Kochen mit Alkalilauge nicht verseift, von Säuren aber mit grösster Leichtigkeit in Phenol und Ameisensäure zerlegt. Wenn man ihn in

concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Lösung erhitzt, so entwickeln sich durch Zersetzung der anfangs gebildeten Ameisensäure Ströme von Kohlenoxyd. Mit alkoholischem Ammoniak, sowie mit einer alkoholischen Anilinlösung kann die Verbindung im geschlossenen Rohre Stunden lang auf 200° erhitzt werden, ohne eine Umsetzung zu erleiden. Mit Borsäureanhydrid bei vermindertem Luftdruck destillirt, wird sie in eine krystallinische, borhaltige Substanz und ein allem Anschein nach indifferentes Oel zersetzt; ich hoffe auf diesem Wege zu dem bislang unbekanntem, normalen, ameisen-sauren Phenyläther zu gelangen.

In den beschriebenen Orthoameisensäurephenyläther werden zwanzig und mehr Procente vom Gewichte des zur Chloroformreaction angewandten Phenols umgewandelt. Dieser Befund, die grosse Beständigkeit der fraglichen Verbindung gegen Alkalien und ihre leichte Zersetzbarkeit durch Säuren erklären die anfangs erwähnten, ungenügenden Ausbeuten an Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd bei der Darstellung dieser Verbindungen aus Phenol mittelst der Chloroformreaction, sowie die gleichfalls bereits constatirte Thatsache, dass sich den genannten Aldehyden unter allen Umständen erhebliche Mengen von Phenol beimischen, wenn man sie aus der bei der obigen Reaction erhaltenen, alkalischen Lösung durch Säuren in Freiheit setzt.

Es ist im hohen Grade wahrscheinlich, dass dem dreibasischen Phenylameisensäureäther analog zusammengesetzte Verbindungen bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen anderer Phenole entstehen, und es fragt sich, ob nicht eine ähnliche Umsetzung auch bei der Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf alkalische Lösungen von Phenolen stattfindet. Versuche zur Aufklärung dieses Sachverhalts werden zur Zeit im Berliner Universitäts-Laboratorium angestellt.

498. F. Urech: Messungen der Ausscheidungsgeschwindigkeit von Kupferoxydul durch Invertzucker aus Fehling'scher Kupferlösung.

(Eingegangen am 15. November.)

Bei Anwendung dieser Lösung zur Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit von Saccharose hatte ich öfters Gelegenheit zu beobachten, wie die Reduktion der Cupridlösung bei gewöhnlicher Temperatur schneller oder langsamer stattfindet je nach den Mischungsverhältnissen mit Invertzucker, so dass bei einer passenden Wahl letzterer die Bestimmung der Reduktionsgeschwindigkeit keine besonderen Schwierigkeiten zu bieten schien. Vorversuche ergaben, dass z. B.