

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

475. Georg Bender: Ueber Kohlensäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. der Acad. der Wissenschaften in München.]

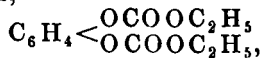
(Eingegangen am 12. August.)

Lässt man Chlorkohlensäureäthyläther auf Phenolkalium einwirken, so entsteht, wie Fatianoff¹⁾ gezeigt hat, Phenyläthylcarbonat.

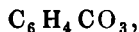
In derselben Weise gestaltet sich die Reaction bei den Kresolen, dem Hydrochinon und α -Naphthol²⁾, sowie nach M. Wallach³⁾ beim Resorcin und Orcin und endlich beim Thymol (s. unten) unter Bildung gemischter Carbonate.

Bei anderen Phenolen findet insofern ein abweichendes Verhalten statt, als das als ursprüngliches Product der Reaction entstandene gemischte Carbonat schon während derselben eine Zersetzung erleidet.

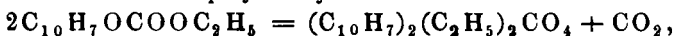
So erhält man, wie ich in der oben citirten Abhandlung beschrieben habe, aus Brenzcatechin statt des zu erwartenden Brenzcatechindikohlensäurediäthyläthers,



das Phenylencarbonat,



entstanden aus der ursprünglichen Verbindung durch Austritt eines Moleküles Diäthylcarbonat. Der ursprüngliche gemischte Aether des β -Naphthols geht unter Verlust eines Moleküles Kohlensäure aus zwei Molekülen in den Dinaphtyldiäthylorthokohlensäureäther über:

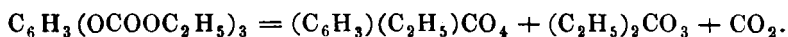


¹⁾ Zeitschr. f. Chemie 1864, 77.

²⁾ Gg. Bender, Diese Berichte XIII, 696.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 84 u. 86.

während unter Combination des Austritts von Diäthylcarbonat mit dem von Kohlensäure aus Pyrogallussäure ein Phenenyldiäthylorthokohlensäureäther entsteht:

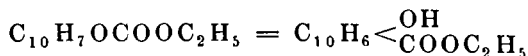


Gelegentlich der ersten Darstellung des Naphtyläthylcarbonats aus α -Naphtol war mir eine eigenthümliche Zersetzung aufgefallen, die dieser Körper beim Kochen unter Rückfluss erleidet. Es hat mich dies veranlasst, noch einige andere Kohlensäureäther auf ihr Verhalten beim Erhitzen zu prüfen. Die erhaltenen Resultate sind im Folgenden zusammengestellt.

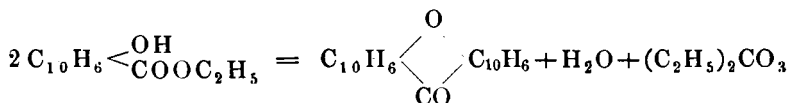
I. Wird Naphtyläthylcarbonat, $C_{10}H_7OCCOOC_2H_5$, aus α -Naphtol und Chlorkohlensäureäthyläther, einige Zeit im Sieden erhalten, so entweichen Kohlensäure und Alkohol und der Rückstand erstarrt zu einem Gemenge von α -Naphtol und einem Körper von der Zusammensetzung $C_{21}H_{12}O_2$, über den ich schon früher berichtet habe¹⁾. Die damals über die Constitution desselben ausgesprochene Vermuthung suchte ich auf experimentellem Wege auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Allein die Substanz zeigt ein so sprödes Verhalten, dass es mir auf keine Weise gelungen ist, dieselbe irgendwie in Reaction zu bringen.

Angesichts der von Perkin²⁾ inzwischen mitgetheilten Bildung von Diphenylenketonoxyd aus Salicylsäure und im Hinblick auf die Umlagerung des phenylkohlensauren Natrons zu salicylsaurem Natron erscheint die folgende Auffassung der Constitution und der Bildung des Körpers $C_{21}H_{12}O_2$ als sehr wahrscheinlich:

Zuerst entsteht aus dem Naphtyläthylcarbonat, indem die Carbäthoxylgruppe mit einem Wasserstoffatom des Kerns den Platz tauscht, der Aether einer Salicylsäure des Naphtalins:



und nun condensiren sich sofort zwei Moleküle dieser Verbindung zu Dinaphtylenketonoxyd:



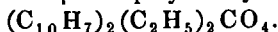
Das bei der Reaction freiwerdende Wasser wirkt verseifend auf das Diäthylcarbonat, zum Theil wohl auch auf das Naphtyläthyl-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 696.

²⁾ Diese Berichte XVI, 339.

carbonat, woher sich das Auftreten von Naphtol erklären würde, das aber auch andern nebenher verlaufenden Reactionen seinen Ursprung verdanken könnte.

Wie bereits erwähnt, erhält man aus β -Naphtol nicht ein Naphtyl-äthylcarbonat, sondern in Folge während der Reaction eintretender Kohlensäureabspaltung das β -Dinaphtyldiäthylorthocarbonat,

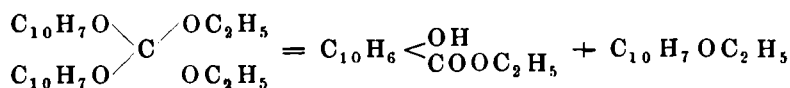


Diese Verbindung destillirt constant und ohne merkbare Zersetzung bei 298—300°; wird sie aber einige Zeit im Sieden erhalten, so wird sie zersetzt unter Bildung eines isomeren Dinaphtylenketonoxydes, das sich neben β -Naphtol im Rückstand vorfindet. Die Trennung der beiden Substanzen geschieht mittelst warmen Alkohols, in welchem die neue Verbindung sehr schwer löslich ist. Man krystallisirt aus Benzol und erhält farblose, dünne Prismen, die bei 194° schmelzen.

	Ber. für $C_{21}H_{12}O_2$	Gefunden	
C	85.13	85.34	84.96 pCt.
H	4.05	4.23	4.07 „

Der Körper ist mit dem aus α -Naphtol erhaltenen isomer, er hat mit demselben die Schwerlöslichkeit und die grosse Beständigkeit gegen Reagentien gemeinsam. Man wird ihm daher auch eine analoge Constitution zusprechen und ihn als Dinaphtylenketonoxyd auffassen dürfen.

Seiner Entstehung würde die intermediäre Bildung eines Salicylsäureäthers etwa nach folgender Gleichung vorausgehen:



der sich dann weiter zu Dinaphtylenketonoxyd condensirt.

II. Die gemischten Kohlensäureäther des Phenols, des Parakresols und des Thymols, die ich noch in Bezug auf ihr Verhalten beim Erhitzen untersucht habe, erleiden eine ganz verschiedene Umsetzung, indem sie sämmtlich unter Abgabe von Diäthylcarbonat in die Kohlensäureäther der betreffenden Phenole übergehen.

Die genannten drei Aether werden durch Kochen nicht verändert, wohl aber, wenn man sie im geschlossenen Rohr während 3—4 Stunden auf etwa 300° erhitzt. Die Umwandlung trifft nur einen geringen Theil der Substanz, ist aber ganz glatt, während bei stärkerem Erhitzen oder längerer Dauer der Einwirkung viel Schmierer gebildet werden.

Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck (Kohlensäure). Leitet man einen Dampfstrom durch das äusserlich unveränderte Reactionsproduct, so geht ein farbloses Oel über, das grösstentheils aus unverändertem Ausgangsproduct besteht, und zurück bleibt ein bräunliches Oel, das bald zu strahligen Krystallen erstarrt, die beim

Umkrystallisiren aus Alkohol das Umwandlungsproduct in farblosen Prismen liefern.

Phenyläthylcarbonat geht über in Diphenylcarbonat, das bereits von Kempf¹⁾ aus Phenol und Phosgen erhalten wurde.

Ber. für C ₁₃ H ₁₀ O ₃	Gefunden
C 72.90	73.09 pCt.
H 4.67	4.91 »

p-Tolyläthylcarbonat liefert das bisher noch nicht beschriebene *p*-Ditolylcarbonat vom Schmelzpunkt 115°, das in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in kaltem und mässig löslich in heissem Alkohol ist. Alkoholisches Kali oder alkoholisches Ammoniak verseifen sofort in der Kälte zu *p*-Kresol und Kohlensäure.

Thymyläthylcarbonat, eine bisher nicht beschriebene, dicke, farblose, bei 260° unzersetzt siedende Flüssigkeit, die auch in einer Kältemischung nicht erstarrt, verwandelt sich durch Erhitzen auf 300° in Diäthymylcarbonat, das bei 60° schmilzt und sonst den beiden vorigen Substanzen ganz ähnlich ist.

Ber. für C ₂₁ H ₂₆ O ₃	Gefunden
C 77.30	77.29 pCt.
H 7.98	8.06 »

III. *o*-Nitrophenyläthylcarbonat.

o-Nitrophenol wird in kaltem Alkohol gelöst, dazu die zur Bildung des Phenolates nöthige Menge alkoholischen Kalis gegeben und mit so viel Wasser versetzt, dass gerade das ausgeschiedene Phenolat in Lösung geht. Man fügt allmählich Chlorkohlensäureäthyläther zu und fällt nach beendeter Reaction das gebildete *o*-Nitrophenyläthylcarbonat durch viel Wasser aus. Es bildet ein schweres, gelbes Oel, das unter starker Zersetzung bei 275—285° siedet. Es wurde nicht analysirt, sondern sofort der Reduction unterworfen.

o-Amidophenyläthylcarbonat.

Man löst den Nitrokörper in absolutem Alkohol, fügt rauchende Salzsäure hinzu und trägt Zinn in kleinen Portionen ein, das sich unter starker Erwärmung ohne Gasentwicklung löst.

Nach vollendeter Reduction versetzt man mit viel Wasser und erhält so den grössten Theil des gebildeten Amidoäthers in Gestalt einer farblosen Krystallmasse. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser zeigt er den Schmelzpunkt 95° und giebt auf die Formel



stimmende Zahlen:

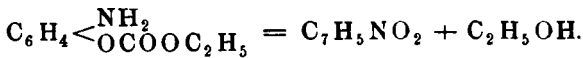
¹⁾ Journ. für prakt. Chemie (2) 1, 404.

Ber. für $C_9H_{11}O_3N$	Gefunden
C 59.67	59.49 pCt.
H 6.08	6.03 »
N 7.73	7.89 »

Er zeigt keine basischen Eigenschaften, ist ausnehmend löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem, mässig löslich in siedendem Wasser.

Anhydro-*o*-amidophenylkohlenensäure.

Bei der Destillation des vorigen Körpers oder beim Erhitzen desselben auf 220—230° im Oelbad geht Alkohol weg und es bildet sich eine Verbindung von der Formel $C_7H_5NO_2$ (Schmp. 141°).



Ber. für $C_7H_5NO_2$	Gefunden
C 62.22	62.00 pCt.
H 3.70	4.12 »
N 10.37	10.72 »

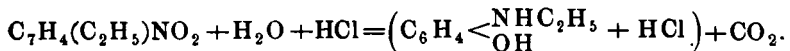
Die Verbindung ist löslich in Alkalien und wird durch Säuren unverändert aus dieser Lösung gefällt. Löst man in der gerade zu reichenden Menge Ammoniak und versetzt mit Silbernitrat, so entsteht das Silbersalz, $C_7H_4AgNO_2$, in Gestalt eines farblosen, amorphen, beständigen Niederschlages:

Ber. für $C_7H_4AgNO_2$	Gefunden
Ag 44.63	44.44 pCt.

Durch Jodäthyl wird aus dem Silbersalz die ursprüngliche Verbindung neben schmierigen Producten zurückgebildet. Man erhält den Aether aber leicht, indem man die Substanz mit der äquivalenten Menge Kali in alkoholischer Lösung und mit Jodäthyl einige Zeit am Rückflusskühler kocht. Wasser scheidet dann ein Oel ab, das nach der Destillation (Siedep. 300°) in der Kälte erstarrt zu einer farblosen Krystallmasse, die schon auf der Hand schmilzt.

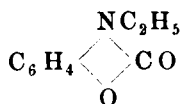
Ber. für $C_7H_4(C_2H_5)NO_2$	Gefunden
C 66.26	65.79 pCt.
H 5.52	5.69 »

Erhitzt man diesen Aether mit rauchender Salzsäure einige Zeit auf 180°, so geht er unter Aufnahme von Wasser glatt über in Kohlenensäure und das Chlorhydrat des Aethylorthoamidophenols, das sich nach dem Erkalten im Zustande völliger Reinheit abscheidet:

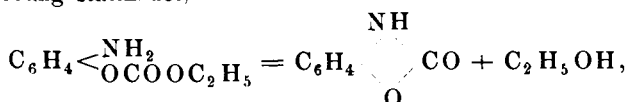


Ber. für $C_8H_{12}NOCl$	Gefunden
C 55.33	55.09 pCt.
H 6.91	7.32 »
Cl 20.46	20.84 »

Durch diese Spaltung ist erwiesen, dass in dem Aether das Aethyl am Stickstoff sitzt und demselben also die Constitution

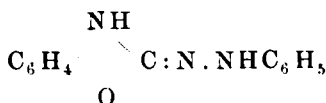


zukommt, so dass die Bildung der Anhydroverbindung ohne Atomverschiebung stattfindet,



vorausgesetzt, dass das Wasserstoffatom dieselbe Stelle einnimmt wie die Aethylgruppe im Aether.

Die Ketonnatur der Verbindung äussert sich in der Fähigkeit eine Phenylhydrazinverbindung zu bilden, die man erhält, wenn man 1 Molekül der Substanz mit 1 Molekül freiem Phenylhydrazin auf 180° erhitzt. Das Phenylhydrazid ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Löst man es in heissem, absolutem Alkohol und versetzt mit Wasser, so fällt es in gelben Nadelchen aus, die bei 208° schmelzen. Die Zusammensetzung



wird durch folgende Stickstoffbestimmung bestätigt:

Ber. für $C_{13}H_{11}N_2O$	Gefunden
N 18.66	18.92 pCt.

Auch α -Naphthylamin reagirt unter Wasseraustritt mit dem Anhydrokörper unter Bildung einer farblosen, amorphen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindung, die bei 270° noch nicht schmilzt.

Die Acetylverbindung entsteht leicht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid; sie krystallisirt aus Wasser und schmilzt bei $97-98^\circ$. (Ber. C = 61.02. H = 3.96; Gef. C = 60.96. H = 4.30.)

Man erhält sie auch aus der bei $77-78^\circ$ schmelzenden Acetylverbindung des Amidoäthers beim Erhitzen auf 240° .

Die ringförmige Bindung ist eine verhältnissmässig feste, da sie durch Brom, Salpetersäure u. s. w. nicht gesprengt wird.

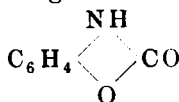
Rohe Salpetersäure erzeugt bei gelindem Erwärmen ein Mononitroderivat, das aus Wasser in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 256° krystallisirt und ein prachtvolles, sehr schwer lösliches Ammoniumsalz liefert. (Ber. N = 15.55 pCt. Gef. 15.75 pCt.)

Brom, zur Lösung der Anhydroverbindung in Chloroform gefügt, erzeugt sofort eine aus Wasser in schönen Blättchen krystallisirende Monobromverbindung vom Schmelzpunkt 196° .

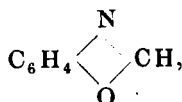
In der Absicht den Ketonsauerstoff durch Chlor zu ersetzen, liess ich Phosphorpentachlorid einwirken. Die Reaction erfolgt erst beim Erwärmen, verläuft aber in unerwünschter Weise, indem ein Wasserstoffatom im Benzolkern substituiert wird (Ber. f. $C_7H_4ClNO_2Cl$ = 20.94 gef. 20.56).

Versuche, von diesen Substitutionsproducten aus zu substituierten Amidophenolen zu gelangen, blieben ohne Erfolg, da stets eine gänzliche Zerstörung eintrat, wenn eine Wasseraufnahme bewirkt werden sollte.

Man kann die Verbindung



in Vergleich stellen mit Ladenburg's ¹⁾ Methenylamidophenol,



da beide Körper neben dem Benzolring einen aus denselben Elementen in derselben Anordnung gebildeten fünfgliedrigen Ring enthalten. Ersetzt man den Phenolsauerstoff durch die Methylengruppe, so hat man das Oxindol.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die Verbindung ein inneres Urethan darstellt, indem bei ihrer Bildung innerhalb eines Moleküles dasselbe stattfindet wie bei der Entstehung des Urethanes aus Diaethylcarbonat und Ammoniak zwischen zwei Molekülen.

¹⁾ Diese Berichte X, 1124.