

386. Victor Syniewski: Ueber Methylcarbonate einiger mehrwerthigen Phenole.

[Vorgelegt der Akademie der Wiss. in Krakau.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Vor einiger Zeit theilte L. Claisen¹⁾ mit, dass er mit Erfolg trockene Alkalicarbonate als salzsäureentziehende Mittel in solchen Fällen angewendet habe, wo es sich um die Acylierung von Alkoholen, Phenolen und Aminen handelt. Ich habe nun anlässlich der Darstellung einiger Phenolkohlensäuremethylester bemerkt, dass sich Alkalicarbonate nicht bei allen mehrwerthigen Phenolen als salzsäureentziehende Mittel anwenden lassen, dass sich aber in jenen Fällen sehr gut hiefür Calciumcarbonat verwenden lässt.

Es wurde 1 Mol. Hydrochinon mit 2 Mol. Chlorkohlensäuremethylester in Benzol gelöst zusammengebracht. Das Hydrochinon wurde zuerst mit soviel calc. Soda verrieben, dass nach der Reaction saures Carbonat entstehen konnte. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler sechs Stunden hindurch erwärmt. Das Benzol wurde hierauf abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Aus diesem Auszuge krystallisirte nach der Verdünnung mit Wasser ein weisser Körper in langen dünnen Täfelchen aus. Es wurden hierbei an Rohproduct 75 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte der Körper einen Schmelzpunkt von 115⁰ C.

Analyse: Ber. Procente: H 4.42, C 53.10.

Gef. » » 4.90, 4.94, » 52.63, 53.15.

Der erhaltene Körper war also Hydrochinondikohlensäuremethylester, $C_6H_4O_2(CO_2CH_3)_2$.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Erniedrigung des Erstarrungspunktes der Eisessigsäure im Beckmann'schen Apparat ergab die Zahl 233 (Berechnet 226).

Vollkommen analog erhielt ich auch den Resorcindikohlensäuremethylester. Aus der alkoholischen Lösung des Rohproductes fiel nach Verdünnung mit Wasser ein dickes Oel aus, welches erst nach 8 Tagen erstarrte. Es wurde hierauf behufs Reinigung aus wässrigem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Dieser Körper bildet hübsche, lange weisse Krystallnadeln vom Schmp. 44—45⁰ C.

Analyse: Gef. Procente: H 4.59, 4.43, C 53.02, 52.56.

Molekulargewicht wie oben bestimmt 225.4.

Auf die angeführte Weise den Pyrocatechindikohlensäuremethylester darzustellen wollte mir nicht gelingen; durch Wasser konnte aus dem alkoholischen Auszuge nichts gefällt werden und nach

¹⁾ Diese Berichte 27, 3182.

dem Verdunsten des Alkohols krystallisirte Pyrocatechin aus. Die Bedingungen des Versuches wurden vielfach geändert, immer aber wurde ein negatives Resultat erhalten.

Um mich zu überzeugen, ob der Körper überhaupt existenzfähig sei, verfuhr ich ebenso wie Wallach ¹⁾ bei der Darstellung des Resorcindikohlensäureäthylesters, indem ich den Chlorkohlensäuremethylester auf die Natriumverbindung des Pyrocatechins einwirken liess. Ich erhielt so einen Körper, welcher, aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt, in Gestalt von Oeltropfen ausfiel. Nach einiger Zeit erstarrte das Oel. Aus wässrigem Alkohol hierauf umkrystallisirt bildet dieser Körper lange feine weisse Nadeln vom Schmp. 41° C.

Analyse: Ber. Procente: H 4.83, 4.79, C 52.98, 52.90.

Molekulargewicht: gef. 222.

Ich versuchte nun auch den oben beschriebenen Körper direct aus Pyrocatechin nach der Claisen'schen Methode darzustellen, indem ich jedoch anstatt eines Alkalicarbonats, welches offenbar auf den vielleicht auch anfangs gebildeten Pyrocatechindikohlensäuremethylester verseifend wirkt, Calciumcarbonat anwandte. Der Versuch gelang vollkommen. Nach dem Abdestilliren des Benzols wurde aus dem Rückstand mittels Alkohol der gebildete Ester ausgezogen, durch Wasser gefällt und umkrystallisirt. Er erwies sich vollkommen identisch mit dem aus dem Natriumpyrocatechinat dargestellten.

Ich stellte nun noch mit Hülfe von Natriumcarbonat den Orcindikohlensäuremethylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, dar. Die Ausbeute betrug 56 pCt. der theoretischen. Durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol erhält man weisse lange Nadeln vom Schmp. 55° C.

Analyse: Ber. Procente: H 5.00, C 55.00.

Gef. » » 5.4, 4.99, » 55.1, 54.92.

Molekulargewicht: gef. 246 (berechnet 240).

Bei Anwendung von calc. Soda als salzsäureentziehendes Mittel bei der Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf Pyrogallol in Benzollösung erhielt ich nicht den erhofften Pyrogalloltrikohlensäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3$. Trotzdem ich soviel calc. Soda zusetzte, dass sich Natriumbicarbonat bilden konnte, wurde doch soviel Wasser frei, dass bei seiner Gegenwart das Natriumcarbonat auf das Pyrogallol einwirken konnte; die Flüssigkeit wurde bald dunkelbraunschwarz, aus welcher ich den erhofften Körper, wenn er auch vielleicht in kleinen Mengen gebildet wurde, nicht isoliren konnte. Seine Darstellung gelang mir aber nun ziemlich leicht bei Anwendung von Calciumcarbonat als salzsäureentziehendes Mittel. Der nach dem Abdampfen des Benzols erhaltene Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen und aus dieser Lösung fiel nach Zusatz von Wasser ein

¹⁾ Ann. d. Chem. 226, 84.

dickes gelbliches Oel aus, welches auch nach wochenlangem Stehen nicht erstarrte. Es wurde nun von neuem in Alkohol gelöst und theilweise ausgefällt. Der reinste Theil wurde über Schwefelsäure getrocknet und hierauf analysirt:

Analyse: Ber. Procente: H 4.0, C 48.0.
Gef. » » 4.0, 4.2, » 47.7, 47.92.

Lemberg, Chem.-techn. Labor. der k. k. techn. Hochschule.

387. Piotr Jakimowicz: Ueber die Darstellung von Thymolphtalid.

(Eingegangen am 26. Juli.)

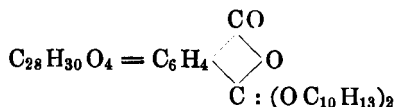
Phtalylchlorid wirkt sehr leicht auf Thymol ein. Beim gelinden Erwärmen von 2 Mol. fein gepulverten Thymols mit 1 Mol. Phtalylchlorid entwickelt sich Salzsäuregas in reichlicher Menge, das Thymol löst sich vollkommen auf. Nach dem Aufhören der Salzsäuregasentwicklung erhält man eine schwach gefärbte ölige Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit zu einer amorphen, glasigen Masse erstarrt.

Nach dem Auswaschen mit warmem Wasser krystallisirt der entstandene Körper aus schwachem, heissem Alkohol in farblosen, dicken, tafelförmigen Krystallen. Man erhält an einmal umkrystallisirtem Körper über 80 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol von 90° Tr. erhält man einen vollkommen reinen Körper, welcher bei 84—85° C. schmilzt und mit concentrirter Schwefelsäure eine schöne, dunkelcarminrothe Färbung zeigt. Die Analyse des im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab folgende Resultate:

H = 7.53, 7.30 pCt.; C = 78.03, 77.78 pCt.,

was der Formel



entspricht, welche für H = 6.97 pCt. und C = 77.90 pCt. verlangt.

Der erhaltene Körper ist also Thymolphtalid.

Lemberg. Chem.-techn. Laborat. d. k. k. techn. Hochschule.