

als nach der gewöhnlichen, und dass sie alle Thatsachen, im Besonderen auch diejenigen, welche wir den Arbeiten von R. Willstätter verdanken, in klarer Weise zum Ausdruck bringt.

Hrn. Dr. Gierig, der mich bei obiger Arbeit unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Zürich, December 1902. Chemisches Universitätslaboratorium.

### 29. C. A. Bischoff: Ergänzende Notiz über Kohlensäure- und Phtalsäure-Benzylester.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 22. December 1902.)

Vor Kurzem theilte ich in Gemeinschaft mit A. von Hedenström<sup>1)</sup> mit, dass die Darstellung des Kohlensäuredibenzylesters aus Phosgen und Natriumbenzylat wegen der schlechten Ausbeuten nicht lohnend sei. Ich habe inzwischen die Beobachtung gemacht, dass die Ausbeute von der Beschaffenheit des Natriumbenzylates abhängt. Diese Verbindung ist, wenn die Umsetzung zwischen Natrium und Benzylalkohol zu lange dauert und dabei zu stark erhitzt wird, stets mit Natriumbenzoat<sup>2)</sup> verunreinigt. Bei den in der folgenden Tabelle enthaltenen Versuchen wurde nach dem Verschwinden des Metalles die (im Lösungsmittel grösstentheils suspendirte) Natriumverbindung mit titrirter Säure übersättigt, die wässrige Lösung geschieden und von ihr aliquote Theile mit  $\frac{n}{10}$ -Barytwasser (Indicator: Phenolphthalein) titrirt. Bei Versuch I–IV wurde feiner Natriumdraht, bei V–VII » Natriumstaub « (Brühl<sup>3)</sup>) angewendet.

	Natrium g	Lösungs- mittel	Alkohol g	Tempe- ratur	Zeit	Natrium- benzylat pCt.	
I.	0.471	Benzol	2.212	80°	8 Std.	99.9	keine Benzoësäure Benzoësäure » »
II.	0.508	Ligroïn	2.385	70–80°	30 »	86.4	
III.	0.453	»	2.127	80–90°	22 »	95.4	
IV.	0.584	»	2.789	90–100°	15 »	93.5	
V.	0.1217	Xylol	0.5714	70°	2 »	96.5	
VI.	0.1141	»	0.5358	140°	2 »	92.7	
VII.	0.0986	»	0.4630	70–140°	2–5 »	90.9	

Im letzten Versuche wurde die Umsetzung wie bei V vollendet und dann in Xylol-Suspension noch 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Für

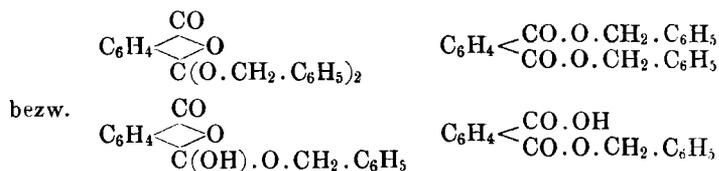
<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3434 [1902].

<sup>2)</sup> Vergl. R. Meyer und A. Ingilewitsch, diese Berichte 30, 780 [1897].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 3516 [1902].

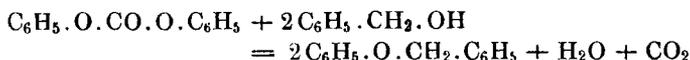
präparative Arbeiten empfehlen sich mithin die Bedingungen I und V. Die Umsetzungen mit Phosgen in Toluol, sowie mit Phtalylchlorid in Benzol ergaben bei vier Parallelversuchen, bei denen das Chlornatrium theils durch Wasser, theils durch absoluten Aether vom organischen Antheil getrennt wurde, 97—98 pCt. der theoretisch berechneten Menge Natriumchlorid und 60—66 pCt. Dibenzylcarbonat vom Siedeintervall 195—203° bei 12 mm Druck. Dieser Ester erstarrte zu farblosen Prismen vom Schmp. 29°.

Der Phtalsäuredibenzylester war nicht zum Krystallisiren zu bringen. Inzwischen hatte Hr. Prof. Dr. Richard Meyer in Braunschweig die Freundlichkeit, mir eine Probe seines Phtalsäuredibenzylesters zu senden. Als mit ihr meine Präparate geimpft wurden, erstarrten alle ganz gleichmässig zu Prismen vom Schmp. 43°, sowohl die aus Natriumbenzylat und Phtalylchlorid hergestellten (gleichgültig, ob destillirt oder nicht destillirt), als die aus Phtal-Säure bezw. -Anhydrid und Benzylalkohol gewonnenen<sup>1)</sup>. Mit meinem Dank an Hrn. Prof. Dr. R. Meyer verbinde ich zugleich die Bitte um Entschuldigung dafür, dass ich nur die vorläufige Mittheilung<sup>2)</sup> desselben über Phtalsäurebenzylester citirte, nicht aber die spätere Abhandlung<sup>3)</sup>. Aus Letzterer geht hervor, dass der aus Silberphtalat und feuchtem Benzyljodid erhaltene saure Phtalsäurebenzylester, Schmp. 102—104°, identisch ist mit dem von mir aus Phtalsäureanhydrid und Benzylalkohol dargestellten. Trotz der verschiedensten Combinationen wurden aber isomere Phtalsäurebenzylester:



nicht erhalten.

In der mitgetheilten Umsetzung von Kohlensäurediphenylester mit Benzylalkohol<sup>4)</sup>:



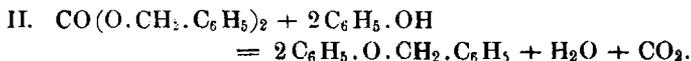
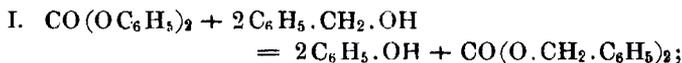
ist nachzutragen, dass Hr. Prof. L. Henry in Lüttich freundlicher brieflicher Mittheilung zufolge die Reaction anders auffasst: zuerst

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4092, 4093 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1577 [1895].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 780 [1897].

<sup>4)</sup> C. A. Bischoff und A. von Hedenström, diese Berichte 35, 3431 [1902].

soll der stärkere Benzylalkohol das Phenol verdrängen, wie im Falle des Oxalsäurediphenylesters, und dann eine Einwirkung des Phenols auf das Dibenzylcarbonat unter Bildung eines gemischten Aethers und Entwicklung von Kohlensäure stattfinden:



Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Ansicht wurden 1.88 g Phenol und 2.42 g Dibenzylcarbonat gemischt. Das Phenol löste sich unter Wärmebindung grösstentheils auf. Sowohl beim langsamen Destilliren des Gemisches aus dem Metallbade, als nach 3-stündigem Sieden unter Rückfluss wurden je 1.8 g Destillat von 180—210° erhalten, die grösstentheils erstarrten und sich als Phenol erwiesen. Nur geringe Mengen waren in Natronlauge nicht löslich. Kohlensäure war in beiden Fällen nur spurenweise nachzuweisen. Die Gesammtgewichtsverluste betragen 0.1—0.2 g, während nach obiger Gleichung 0.44 g Kohlensäure und 0.18 g Wasser hätten verloren gehen sollen. Die nach dem Abdestilliren des Phenols an der Luft hinterbliebenen Oele gingen bei der Rectification im Vacuum beim Siedeintervall des Kohlsäuredibenzylesters über. Eine Umsetzung mit Phenol war mithin nicht eingetreten.

### 30. J. Wetzel: Eine neue Form von Gaswaschflaschen und Absorptionsapparaten für die Elementaranalyse.

[Mittheilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. December 1902.)

Fast alle gebräuchlichen Apparate, in denen Gase durch ein flüssiges Absorptionsmittel von einem ihrer Bestandtheile befreit werden sollen, leiden an dem Uebelstande, dass die Berührung des Gases mit der Absorptionsflüssigkeit eine zu wenig innige ist. Ein einfaches Durchleiten des Gases durch die Waschflüssigkeit bedeutet ein recht mangelhaftes Verfahren, wie z. B. jeder weiss, dem bei Ausführung einer Elementaranalyse ein Theil der Kohlensäure durch den vorgelegten Kaliapparat hindurch in die Luft entwich, sobald einmal die Verbrennung etwas zu schnell von statten ging, und der Gasstrom lebhafter als gewöhnlich wurde. Um eine bessere Ausnutzung der Waschflüssigkeit zu erzielen, benutzt man seit Langem Bimsteinstückchen, die man mit dem Absorptionsmittel tränkt. Ihre Wirkung lässt