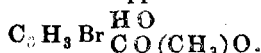
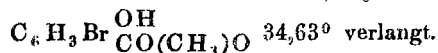


nach einiger Zeit fest wurde, indem es strahlige, aus Nadeln bestehende Gruppen bildete. Es ist dies der Monobromsalicylsäureäther



Das Product schmilzt bei $36-38^\circ$ und siedet bei $265-266^\circ$ ohne Zersetzung. Seine alkoholische Lösung färbt sich durch Eisenchlorid violett. Ich habe $34,59\%$ Brom gefunden, während die Formel



91. L. Henry: Untersuchungen über ätherartige Derivate der mehratomigen Säuren und Alkohole.

1) Chlorür der Aethylglycolsäure.

Die Verbindung $\begin{array}{c} \text{COCl} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$, welche man mit dem Namen Glycolylchlorür bezeichnet, ist in Wirklichkeit nichts Anderes als das Chlorür der Monochloressigsäure $\begin{array}{c} \text{COHO} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$; das wahre Chlorür der Glycolsäure $\begin{array}{c} \text{COCl} \\ \text{CH}_2\text{HO} \end{array}$ oder das Glycolylmonochlorhydrin ist bis jetzt noch unbekannt, auch ist nur wenig Hoffnung vorhanden, es zu erhalten, ebensowenig wie die Monochlorüre der zweibasischen Säuren, in Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher die Chlorüre der Säureradikale auf Wasser und Alkohole einwirken. Die Säureseite COCl des Moleküls des Glycolylchlorürs wirkt auf die alkoholische Seite CH_2HO unter Ausscheidung von Salzsäure und giebt Anhydrid $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$.

Ich habe mir vorgenommen, diese Lücke auszufüllen, indem ich das Chlorür der Aethylglycolsäure $\begin{array}{c} \text{COHO} \\ \text{CH}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$ darzustellen suchte.

Es war der Analogie nach im Voraus anzunehmen, daß das Chlorür bei $120-130^\circ$ siedet und sich deshalb schwierig von Phosphoroxchlorid trennen lassen würde; ich habe deshalb zu seiner Darstellung dreifach Chlorphosphor PCl_3 angewandt.

Die reine Aethylglycolsäure siedet bei $206-207^\circ$ und wird in der Kälte von dreifach Chlorphosphor nicht angegriffen; erst bei gelindem Erwärmen entwickelt sich Salzsäure. Die Masse destillirt fast vollständig bei $110-115^\circ$ über, und in der Retorte bleibt eine gelbe, pechartige Masse, wie bei der Darstellung von Chloracetyl.

Nach einigen Rectificationen erhält man das Aethylglycolchlorür leicht vollständig rein und frei von dreifach Chlorphosphor.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr starkem

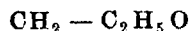
Geruch. Es reizt, wie das Benzoylchlorür, die Augen zu Thränen; an der Luft raucht es schwach.

Es siedet unzersetzt bei $127-128^{\circ}$, seine Dichte bei $+1^{\circ}$ ist 1,145. Es reagirt heftig auf Alkohol und Ammoniak, indem es die gewöhnlichen Producte der Säurechloride giebt.

In Wasser sinkt es in Form öligcr Tropfen zu Boden, welche sich allmählig darin auflösen.

Ich habe in diesem Körper $28,89\frac{1}{2}$ Chlor gefunden, die Formel COCl

erfordert $28,98\frac{1}{2}$.



Es ist zu bemerken, dafs, wie die Aethylglycolsäure isomer mit dem Glycolsäureäthyläther ist, das Chlorür isomer mit dem Aethyläther der Monochloressigsäure ist. Dieses Chlorür gestattet, verschiedene neue Diglycolverbindungen zu erhalten, welche ich darzustellen gedenke.

Diese Notiz bildet einen Theil der Untersuchungen, welche ich in Bezug auf die Derivate der mehratomigen Säuren und Alkohole unternommen habe.

Den einfachen Wasserstoffverbindungen stellen sich bei der chemischen Classification naturgemäfs die correspondirenden methylirten, äthylirten etc. Verbindungen zur Seite. Wie die Gruppen CH_3 , C_2H_5 etc. dem Wasserstoff vollständig äquivalent sind, so sind sie es auch in Beziehung zu andern Atomen.

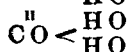
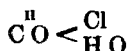
Aber es ist bemerkenswerth, dafs die Alkoholgruppen Methyl CH_3 , Aethyl C_2H_5 etc., welche weniger positiv sind als der Wasserstoff selbst, auch beständigere und oft leichter, als die einfachen Wasserstoffverbindungen, darstellbare Verbindungen bilden.

Ebenso verhält es sich mit den Methoxyl- CH_3O , Aethoxyl- $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ etc. Gruppen in Bezug auf die Hydroxylgruppe HO . Aus diesem Grunde sind auch eine gewisse Anzahl Metallhydrüre noch unbekannt oder nur schwierig zu erhalten, während sie in den methylirten oder äthylirten Verbindungen sehr gut repräsentirt sind. Es gilt dieses besonders für das Antimon, Wismuth, Zinn, Bor, Zink, Blei etc. und im beschränkteren Grade auch für das Arsen und Silicium.

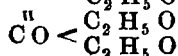
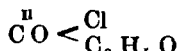
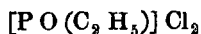
In derselben Weise sind eine Anzahl unbekannter Hydroxylverbindungen durch äthylirte oder methylirte Verbindungen repräsentirt.

Davon einige Beispiele:

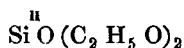
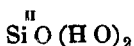
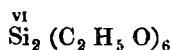
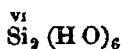
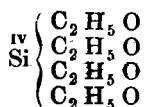
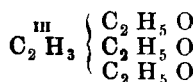
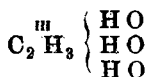
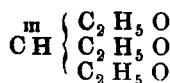
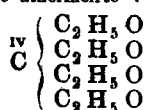
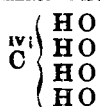
Unbekannte Verbindungen.



Bekannte ätherificirte Verbindungen.



Unbekannte Verbindungen. Bekannte ätherförmige Verbindungen.



und noch verschiedene andere Siliciumverbindungen.

Ganz so wie die alkoholische oder saure Hydroxylgruppe (HO) leicht durch drei- und fünffach Chlor- und Bromphosphor angreifbar ist, so ist dasselbe auch bei der alkoholischen Hydroxylgruppe durch die Wasserstoffsäuren der Haloide HCl, HBr, HJ der Fall. Die ätherbildenden Gruppen Methoxyl (CH₃O), Aethoxyl (C₂H₅O) etc. stellen im Allgemeinen in den Verbindungen, worin sie vorkommen, der Einwirkung dieser Körper eine eigenthümliche Beständigkeit entgegen. Diese verschiedenen Umstände und besonders die Verschiedenheiten der Gruppen (HO) und (CH₃O) oder (C₂H₅O) scheinen bis jetzt von den Chemikern weder sehr bemerkt, noch in allen Fällen hinreichend ausgenutzt worden zu sein.

Ich beabsichtige diese eigenthümliche Beständigkeit der Methoxyl- und Aethoxylgruppe zu benutzen, um verschiedene Umbildungen mehratomiger Verbindungen in Körper mit einer Atomigkeit weniger auszuführen und ätherartige Derivate darzustellen, durch welche Lücken in den gegenwärtigen Classificationen der organischen Körper ausgefüllt werden können.

Ich will jetzt noch anzeigen, daß bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Bromid auf gewöhnlichen Milchsäureäther sich derselbe mit der größten Leichtigkeit in den Chlor- oder Brompropionsäureäther umwandelt.

Mai 1869.