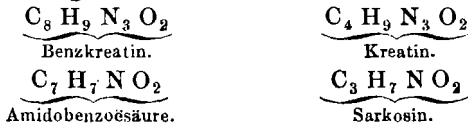
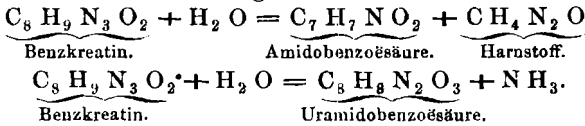


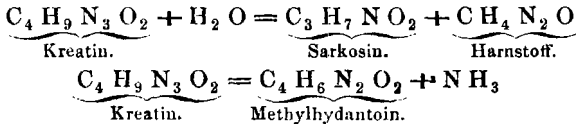
Dieselbe steht nämlich zur Amidobenzoëssäure genau in derselben Beziehung wie das eigentliche Kreatin zum Sarkosin.



Auch bezüglich seiner Umsetzungen verhält sich diese Base dem gewöhnlichen Kreatin im Allgemeinen sehr ähnlich. Kocht man dieselbe z. B. längere Zeit mit Barytwasser, so zersetzt sie sich allmählich vollständig in Amidobenzoëssäure, Harnstoff, Ammoniak und Uramidobenzoëssäure, wie es sich in folgender Weise versinnlichen lässt.

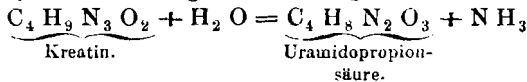


Die Umsetzungen, welche das gewöhnliche Kreatin unter denselben Umständen erleidet, können durch nachstehende Gleichungen ausgedrückt werden.



Wie Neubauer gezeigt hat,\*) wird bei dieser Zersetzung des Kreatins zu gleicher Zeit auch noch eine Säure gebildet, die er jedoch nicht näher untersucht hat.

Ich habe keinen Zweifel darüber, dass diese Säure, wie auch Neubauer zu vermuthen scheint, Methylhydantoinensäure (Uramidopropionsäure) ist und in folgender Weise gebildet wird.



## 201. L. Henry: Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren.

(Fünfter Theil. Eingegangen am 11. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Einwirkung des Phosphorpentachlorids und Phosphor-  
pentabromids auf einige Aether.

In verschiedenen Arbeiten\*\*) habe ich wiederholentlich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf den Unterschied gelenkt, der zwischen

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 137., S. 298.

\*\*) Siehe diese Berichte, II. Jahrg. 276, 664, 710.

dem Hydroxyl (HO) eines Alkohols, einer Säure oder eines Phenols und den correspondirenden Aethergruppen Methoxyl ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), Aethoxyl  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  u. s. w. besteht, wenn Säurechloride und besonders Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  u. s. w. auf dieselben einwirken. Während das Hydroxyl (HO) leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Einwirkung dieser Phosphorverbindungen durch Chlor oder durch Brom ersetzt werden kann, werden die Aethergruppen unter den nämlichen Bedingungen von denselben nicht angegriffen.

In der gegenwärtigen Mittheilung will ich für die Behauptung dieser allgemeinen Idee einige neue Thatsachen anführen; diese Beobachtungen und Reactionen sind schon im vorigen Jahre ausgeführt worden, und ich würde es für zwecklos halten, sie in meinem Tagebuche noch längere Zeit verzeichnet zu sehen, ohne dieselben der Oeffentlichkeit übergeben zu haben.

### 1. Glycolsäureäther und Milchsäureäther.\*)

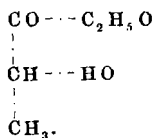
Man kennt die Einwirkung des Phosphorpentachlorids und Phosphorpentabromids auf die zweiatomigen, einbasischen Säuren wie z. B. Glycolsäure u. s. w. (einbasische, monoalkoholische Säuren).

Es war vorauszusehen, dass, bei der Einwirkung derselben Körper, die Aether dieser Säuren, welche zu gleicher Zeit einatomige Alkohole sind, aetherificirt würden, indem Hydroxyl durch Chlor oder Brom ersetzt und Aether von einatomigen, einbasischen Säuren gebildet werden würden, die den einfach gechlorten oder einfach gebromten entsprächen.

In der That findet so die Bildung der Körper in Wirklichkeit statt.

Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid wirken energisch und schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Aethylglycolat und Aethylactat ein; Ströme von Salzsäure oder von Bromwasserstoffsäure entwickeln sich hierbei. Nach der Entfernung des Phosphoroxychlorids oder Phosphoroxybromids durch Wasser, bleibt der gebildete Aether in Form einer in Wasser unlöslichen Flüssigkeit zurück und ist dichter als jenes. Man wäscht ihn darauf mit Soda und trocknet ihn über Chlorcalcium.

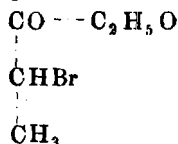
\*) Der hier erwähnte Milchsäureäther ist der Paramilchsäureäther



Auf dieselbe Weise habe ich das Chloracetat und das Bromacetat, das Chlorpropionat und das Brompropionat des Aethyls\*) erhalten.

Zum grössten Theil sind diese Körper wohlbekannt und besitzen Eigenschaften, die nicht gestatten, dass man sie mit andern verwechselt: ich beschäftigte mich daher nur speciell mit der Untersuchung des Brompropionats, das, soviel ich weiss, noch nicht beschrieben worden ist.

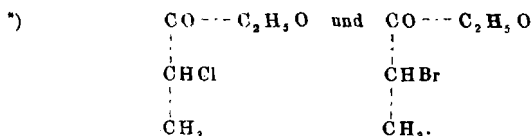
#### Das Aethylbrompropionat



ist ganz analog dem Chlorpropionat; es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von ätherartigem, stechendem Geruch, unlöslich in Wasser, von einer Dichte, die gleich ist 1,396 bei + 11°, und siedet ohne Zersetzung bei 159° bis 160°. (Nicht corrigirt.)

0,7134 Grm. des Körpers gaben in der Analyse 0,7392 Grm. Bromsilber, die 44,09 pCt. Brom entsprechen. Die Formel  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_2$  verlangt 44,19 pCt.

Nach der Theorie würden sich die Reactionen zwischen einem Molecül Aether und einem Molecül Phosphorpentachlorid  $\text{PCl}_5$  oder Phosphorpentabromid  $\text{PBr}_5$  vollenden; in der Wirklichkeit jedoch findet dies nicht statt, wenn man die Aether- und die Phosphorverbindung in jenem Verhältniss anwendet. Ein Theil von jener bleibt unveränderlich. Neben der Hauptreaction tritt eine Nebenreaction auf, indem nämlich Phosphoroxychlorid oder Phosphoroxybromid auf die Alkoholseite des ursprünglichen Aethermolecüls einwirkt und zusammengesetzte phosphorsaure Aether bildet. Es ist dies eine Reaction, ähnlich derjenigen des Chlorkohlenoxyds oder des Chlorkohlensäureäthers  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$  auf Glycolsäureäther, eine Reaction, die vor Kurzem Hr. Heintz\*\*) veröffentlicht hat. Ich habe mich jedoch, trotz des Interesses, das die Nebenproducte bieten, nicht mit der Untersuchung derselben beschäftigt; es folgt hieraus, dass die wirkliche Ausbeute des gebromten Aethers bei diesen Operationen bedeutend weniger ist als die theoretische.



\*\*) Annalen der Chem. u. Pharm., CLIV., S. 257 (Juni 1860).

### Äpfelsäurer und weinsäurer Diäthyläther.

Phosphorpentachlorid  $\text{PCl}_5$  wirkt sehr energisch und schon in der Kälte auf den äpfelsäuren Diäthyläther\*) ein, dagegen ist die Einwirkung auf den weinsäuren Diäthyläther noch weniger lebhaft; man muss deshalb das Gemisch schwach erwärmen.

Man operirt wie oben, um das gebildete Produkt zu erhalten. In der Hauptsache vollenden sich die Reactionen wie oben, auch in Betreff der Ausbeute sind die obigen Bemerkungen zu beachten.

Man könnte glauben, dass das Resultat dieser Reactionen wie oben sein müsste, d. h. in den Aethern würde das Hydroxyl der Alkoholseite durch Chlor vertreten und es bilde sich in dem einen Falle einfach gechlorter bernsteinsäurer Aethyläther  $(\text{C}_4\text{H}_3\text{ClO}_2)$   $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$  aus äpfelsäurem Aether, in dem andern Falle zweifach gechlorter bernsteinsäurer Aethyläther  $(\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2)$   $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$  aus weinsäurem Aether.

Diese Voraussetzungen haben sich jedoch durch den Versuch nicht bestätigt.

Bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids giebt der äpfelsäure Aether fumarsäuren Aethyläther  $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2)$   $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$  und der weinsäure Aether einfach gechlorten maleinsäuren Aethyläther  $(\text{C}_4\text{HClO}_2)$   $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ .

Der äpfelsäure und weinsäure Aether verhalten sich bei dieser Reaction wie die freien Säuren; man weiss nämlich, dass bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids  $\text{PCl}_5$ , die Äpfelsäure und die Weinsäure Fumarylchlorid  $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2)\text{Cl}_2$  und gechlortes Maleylchlorid  $(\text{C}_4\text{HClO}_2)\text{Cl}_2$  bilden. Das rohe Product dieser Reactionen, mit Wasser behandelt, liefert die den Chlorüren entsprechenden Säuren.

Der Fumarsäureäthyläther  $(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2)$   $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$  ist ganz dem bernsteinsäuren Aethyläther gleich; er ist eine farblose, klare, wenig riechende Flüssigkeit, die bei  $225^\circ$  siedet; bei  $11^\circ$  ist seine Dichte gleich 1,065. Wenn er zersetzt und aufgelöst wird in starken Basen, erhält man auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag von Fumarsäure, die an ihren Eigenschaften leicht als solche zu erkennen ist.

Der gechlorte Maleinsäure-Aethyläther  $(\text{C}_4\text{HClO}_2)$   $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$  ist eine ölige, ziemlich dicke Flüssigkeit, von fadem, sehr unangenehmen Geruch; seine Dichte ist 1,15 bei  $11^\circ$ , er siedet zwischen  $250$  und  $260^\circ$ .

0,4311 Grm. Substanz gaben 0,3060 Grm. Chlorsilber, die 17,55 pCt.

---

\*) Ich habe den äpfelsäuren Aether durch Einwirkung von Jodäthyl auf äpfelsäures Silber bei Gegenwart von wasserfreiem Aether dargestellt; die Reaction vollendet sich bei der Temperatur des Siedepunktes des Aethers; man entfernt jenen durch die Destillation und man erhält so den äpfelsäuren Aethyläther in reinem Zustande.

Chlor entsprechen. Die Formel  $(C_4 H Cl O_2) (C_2 H_5 O)_2$  verlangt 17,19 pCt.

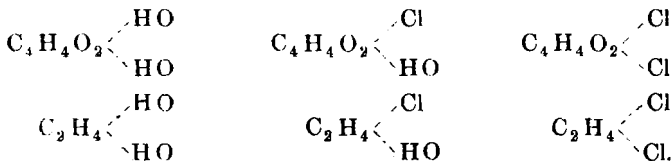
Man kann daraus schliessen, dass bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids oder des Phosphorpentabromids die neutralen Aether der Alkoholsäuren sich wie die freien Säuren selbst verhalten, nur dass die Aethergruppen  $(CH_3 O)$  und  $(C_2 H_5 O)$  unveränderlich bleiben.

Ich habe der Einwirkung des Phosphorpentachlorids eine grosse Anzahl anderer neutraler Aether unterworfen, so den gewöhnlichen Aether  $(C_2 H_5)_2 O$ , das Acetat, das Butyrat, das Valerat des Aethyls, das Benzoat des Methyls, wie das des Aethyls, das Oxalat, das Succinat, das Fumarat des Aethyls, den Diäthyl-Glycoläther u. s. w.; alle diese Aether verändern sich, mit Phosphorpentachlorid  $PCl_5$  behandelt, in der Kälte nicht.

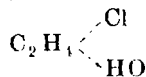
Unter anderen Bedingungen (in der Wärme findet z. B. eine Einwirkung statt) habe ich jedoch nicht untersucht, wie leicht und was für eine Einwirkung auftritt; meinem Zweck genügte es für jetzt vollständig, nachzuweisen, dass in den Fällen, in welchen das Hydroxyl  $(HO)$ , mag die Function desselben sein, wie sie wolle, so energisch von Phosphorpentachlorid  $PCl_5$  u. s. w. angegriffen wird, die Aethergruppen  $(CH_3 O)$ ,  $(C_2 H_5 O)$  u. s. w. unveränderlich bleiben.

Dies glaube ich hinreichend gezeigt zu haben.

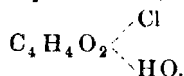
Die zweiatomigen und zweibasischen Säuren, wie die Bernsteinsäure  $(C_4 H_4 O_2) (HO)_2$  müssen wie die Glycole oder die zweiatomigen Alkohole durch Substituierung von 1 oder 2 Atomen  $(HO)$  durch Chlor zwei Chlorüre bilden:



Die Chlorüre der Alkoholradicale wirken nicht oder doch sehr schwer auf die Alkohole ein; die Monochlorhydrine der Glycole, wie



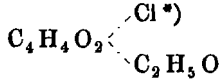
sind möglich und existiren in Wirklichkeit, indessen verhält es sich nicht so mit den Monochlorhydrinsäuren, wie z. B.



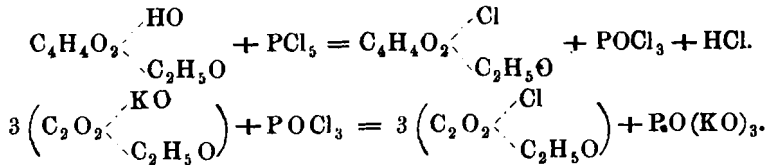
Die Chlorüre der Säureradicalen wirken unmittelbar auf die freien Säuren ein, indem sie Salzsäure entwickeln und Anhydridsäuren geben;

die Chlorseite (Cl) im Molecül dieser Körper wirkt auf die Säureseite (HO) ein, entwickelt Salzsäure und giebt die Anhydridsäure; so giebt die Bernsteinsäure, der Einwirkung von einem Molecül Phosphorpentachlorid  $\text{PCl}_5$  unterworfen, die wasserfreie Säure  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)\text{O}$ .

Ich hoffe, diese Lücke durch die Aetherderivate der Monochlorhydrinsäuren, wie



auszufüllen; die Chlorüre der Säureradicalen wirken nicht auf die Aether ein, ihre Derivate sind möglich und hoffe ich, dieselben durch die Reaction des Phosphorpentachlorids auf die einfachen Alkoholäther dieser Säuren oder durch die Reaction des Phosphoroxychlorids auf die Salze dieser Aethersäuren darzustellen:



In einer späteren Mittheilung werde ich auf die Untersuchungen, die ich dieserhalb auszuführen gedenke, zurückkommen.

Löwen, Juli 1870.

## 202. V. Merz und H. Mühlhäuser: Ueber die Darstellung der Naphtoesäure im Grossen.

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen ist das Naphtalin derjenige, welcher bei der trocknen Destillation organischer Körper am allgemeinsten entsteht, aber nur wenig ausgenutzt werden kann. Jede neue Verwerthung muss daher erwünscht sein. In der Beziehung, wie auch sonst, verdient die Carbonsäure des Naphtalins, die Naphtoesäure (collectiv für  $\alpha + \beta$  Säure), ein specielles Interesse. Ihre grosse Aehnlichkeit mit Benzoesäure macht von vornherein wahrscheinlich, dass sie, wo Benzoesäure industriell verwendet wird, gleichfalls — bei ausgiebiger Darstellung wohl vortheilhafter — zu brauchen ist. Zunächst handelte es sich natürlich um die ausgiebige Darstellung im Grossen.

Kleinere Versuche des Einen von uns hatten früher schon ergeben

\*) Siehe meine Mittheilung über das Chlorür des Aethylglycolsäure

