

ville bin ich doch der Meinung, dass das Quecksilbercalorimeter für genaue thermochemische Bestimmungen ganz unzureichend ist.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1871.

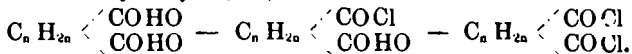
179. L. Henry: Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren.

(Eingegangen am 24. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichehaeus.)

Siebenter Theil.

Ueber die Monochloride der zweiatomigen und zweibasischen Säuren.

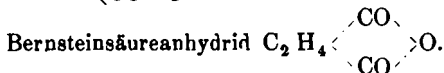
Den zweiatomigen und zweibasischen Säuren $C_n H_{2n} \begin{matrix} \diagup COHO \\ \diagdown COHO \end{matrix}$ können der Theorie nach zwei Chloride entsprechen, je nachdem man ein oder zwei Hydroxyle (HO) durch Chlor ersetzt.



Man kennt mehrere Bichloride, besonders das Bernsteinsäurechlorid $C_2 H_4 \begin{matrix} \diagup COCl \\ \diagdown COCl \end{matrix}$. Die Monochloride oder Hydroxychloride $C_2 H_4 \begin{matrix} \diagup COCl \\ \diagdown COHO \end{matrix}$ sind unbekannt, und es ist wenig Hoff-

nung vorhanden, dass es gelingen wird dieselben darzustellen, denn dieselben Gründe, welche sich der Existenz der Chloride der zweiatomigen und einbasischen Säuren entgegenstellen, wie dies der Fall für die Glycolsäure ist, lassen auch die Existenz dieser Körper nicht zu; die Chloridgruppe Cl reagirt auf die Säuregruppe CO.HO oder auf die Alkoholgruppe $CH_2.HO$, $CH.HO$ oder $C.HO$ und unter HCl Ausscheidung bildet sich das entsprechende Anhydrid. So erhält man in der That aus Bernsteinsäure unter Bedingungen, bei welchen man Monochlorid erhalten sollte, d. h. wenn man ein Molecül

$C_2 H_4 \begin{matrix} \diagup COHO \\ \diagdown COHO \end{matrix}$ auf ein Molecül Phosphorpentachlorid wirken lässt,



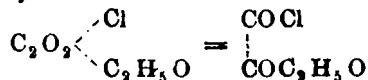
Diese Hydroxychloride können durch ihre Aether- oder Alkoholderivate ersetzt werden, denn die Säurechloride sind ohne Einwirkung auf die Oxyde der Alkoholradicale.

Nichts hindert die gleichzeitige Existenz der Gruppe COCl und der Gruppen $CO C_n H_{2n+1} O$ oder $CH_2 . C_n H_{2n+1} O$ etc. in demselben Molecül.

Ich habe vor einiger Zeit das Aethyloxy - Glycolsäurechlorid $C_2H_2O \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown \end{matrix} C_2H_3O$ beschrieben;*) ich will heute von den analogen Derivaten der zweibasischen Säuren sprechen.

Diese Körper entstehen bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids oder des Phosphoroxychlorids auf die Salze der Monoätherderivate der zweibasischen Säuren. Ich habe auf diese Weise Aetheroxalsäurechlorid $C_2O_2 \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown \end{matrix} C_2H_3O$ und Aether - Bernstein säurechlorid $C_2H_4C_2O_2 \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown \end{matrix} C_2H_3O$ dargestellt. Man wird letzteren Körper ohne Zweifel leichter erhalten, wenn man dreifach Chlorphosphor auf die freie Aetherbernsteinsäure wirken lässt; da ich bis jetzt diesen Körper, dessen Darstellung ziemlich lange Zeit verlangt, noch nicht zu meiner Verfügung hatte, so habe ich diese Reaction noch nicht anführen können.

Ich will heute nur das Aetheroxalsäurechlorid oder das Aethyloxy - Oxalylchlorid beschreiben.



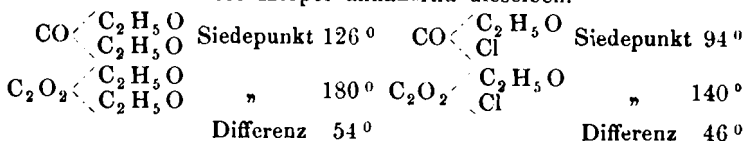
Man erhält diesen Körper,**) wie ich schon oben gesagt habe, bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ätheroxalsaures Kalium, welches man trocken anwenden muss.

Man übergiesst letzteres in einer kleinen Retorte, welche mit einem Kühler verbunden ist, mit $POCl_3$, von welchem man zweckmässig einen geringen Ueberschuss anwendet, weil das ätheroxalsaure Kalium fast immer etwas oxalsaures Kalium enthält. Die Reaction ist energisch; man schüttelt von Zeit zu Zeit das Gemenge, welches vollständig trocken bleibt, um. Um das gebildete Product zu erhalten, erhitzt man die Retorte im Oelbad; der grösste Theil der Flüssigkeit destillirt von $125 - 140^\circ$ über und nur am Ende steigt das Thermometer höher. Nach einigen Rectificationen ist das Product genügend rein. Der Körper ist, wie man sieht, leicht darzustellen, die einzige Schwierigkeit ist die Darstellung des aetheroxalsauren Kaliums, und es wäre zu wünschen, ein ergiebigeres Verfahren als das bisher angewendete, d. h. die Reaction der alkoholischen Kalilauge auf Oxalsäureäther, zu besitzen. Die Ausbeute bei dieser Operation ist ziemlich gering. Das Aethyloxy - Oxalylchlorid besitzt die gewöhnlichen Eigenschaften der Säurechloride.

*) Diese Berichte II. S. 276.

**) Die Existenz dieses Körpers lässt mich hoffen, dass es möglich sei, das Oxalsäuredichlorid $C_2O_2Cl_2$ und das Ameisensäurechlorid $COHCl$ zu erhalten. Vorläufige Versuche lassen mich die Existenz des letzteren annehmen; es ist dies eine sehr flüchtige Flüssigkeit, welche sehr unbeständig ist und sich in CO und HCl zerlegt.

Es ist eine farblose, klare, bewegliche Flüssigkeit von ersticken- dem Geruch, seine Dichte bei 16° ist 1,2160. Der Körper siedet bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung bei 140°; es ist dies ungefähr der Siedepunkt, welchen die Theorie ergibt; zwischen diesem Produkt und dem Chlorkohlensäureäther bestehen dieselben Unterschiede, wie zwischen dem Oxalsäure- und Kohlensäureäther; die Siedepunktunter- schiede sind für diese Körper annähernd dieselben.



Der Körper raucht ziemlich stark an der Luft und verwandelt sich nach einiger Zeit in eine feste, krystallinische Masse von freier Oxalsäure. Er sinkt im Wasser unter, verschwindet aber, indem er sich in einigen Augenblicken zersetzt.

Die Substanz wirkt augenblicklich auf Alkohol und erzeugt damit oxalsaures Aethyl.

Die Reaction auf Ammoniak und die Amine ist sehr heftig; mit Ammoniak in alkoholischer Lösung erhält man oxaminsaures

Aethyl $\text{C}_2\text{O}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{H}_2\text{N} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$, mit Anilin phenyloxaminsaures Aethyl $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HN} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$ welches ein festes krystallinisches Produkt ist, auf das ich später zurückkommen werde.

Die Chlorbestimmung dieses Körpers wurde ausgeführt, indem man denselben durch eine mit Salpetersäure stark angesäuerte Silbernitrat- lösung zersetzte; die Salpetersäure hatte den Zweck, das sich bildende oxalsaure Silber aufzulösen.

Es wurden dabei folgende Zahlen erhalten:

I.	0,3300	Substanz gaben	0,3448	AgCl	und	0,0055	Ag
II.	0,4566	"	"	0,4605	AgCl	"	0,0071
III.	0,3420	"	"	0,3580	AgCl	"	0,0010
		Theorie		gefunden			
		$\text{C}_4 = 48$		I.	II.	III.	
		$\text{H}_5 = 5$					
		$\text{O}_3 = 48$					
		$\text{Cl} = 35,5$	$26 \frac{0}{100},00$	26,39	25,50	25,96.	

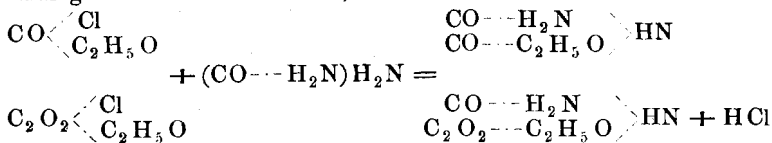
Die Dampfdichte wurde mit dem sehr bequemen Apparat von Hofmann im Anilindampf bei 185° bestimmt; man fand $d = 4,68$, die berechnete Dichte ist 4,71.*)

*) Die Dampfdichte des Phosphoroxchlorids ist = 5,304, sein spec. Gewicht bei 16° ist = 1,6513, das des Aetheroxalsäurechlorids = 1,2160, POCl_3 enthält 69,8 Chlor; einige Analysen der von 130 - 185° siedenden Produkte zeigen, dass dieselben Chlor enthalten; so wurden in einem Falle 30,5, im anderen 30,9 pCt. Cl erhalten; $\text{C}_2\text{O}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$ verlangt $26 \frac{0}{100},00$ Chlor.

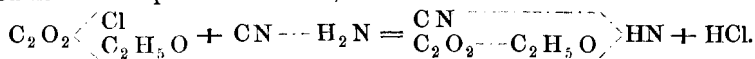
Ich glaube, dass das Aetheroxalsäurechlorid und ähnliche Produkte nicht nur der Classification wegen, in der sie eine Lücke ausfüllen, interessant sind, sondern auch weil sie, wie ich glaube, mit Vortheil zu synthetischen Reactionen anwendbar sein werden. Möge es mir erlaubt sein schon jetzt einige Reactionen anzuführen, welche, wie ich hoffe, mir die gewünschten Produkte liefern werden. Ich hoffe zuerst mit $C_2O_2 \begin{matrix} \diagup \\ \text{Cl} \\ \diagdown \end{matrix} C_2H_5O$ die Synthese der Oxalsäureabkömmlinge der Harnsäuregruppe auszuführen.

Bei der Einwirkung von Harnstoff auf Chlorkohlensäureäther $CO \begin{matrix} \diagup \\ \text{Cl} \\ \diagdown \end{matrix} C_2H_5O$ entsteht Allophansäureäther. $CO \begin{matrix} \diagup \\ H_2N \\ \diagdown \end{matrix} C_2H_5O \rangle HN$.

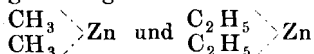
Die grosse Analogie, welche zwischen diesem Körper und dem Aethyloxyoxalylchlorid besteht, lässt mich glauben, dass die Reaction dieses letzteren auf Harnstoff ein dem Allophansäureäther analoges Produkt liefern wird, d. h. den Aether der Oxalsäure.



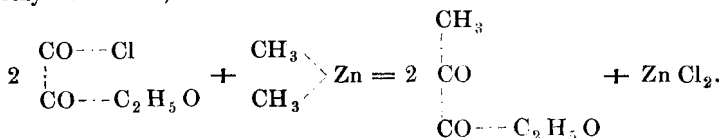
Das Cyanamid $CN \begin{matrix} \diagup \\ H_2N \\ \diagdown \end{matrix}$ ist das Nitril des Harnstoffs, (Amid der Amidoameisensäure $(COH_2N)H_2N$). Mit dem Aethyloxyoxalylchlorid und dem Cyanamid wird man wahrscheinlich das der Oxalsäure entsprechende Nitril, d. h. die Parabansäure erhalten.



Bei der Einwirkung der organischen Zinkverbindungen



auf die Säurechloride $C_nH_{2n-1}OCl$ bilden sich unter anderem Acetone. Ich darf hoffen, dass sich bei der Einwirkung des Aethyloxyoxalylchlorids der Aether einer acetonartigen Säure, d. h. wenn man Zinkmethyl anwendet, der Aether der Brenztraubensäure bilden wird.



Diese Beispiele zeigen genügend, wie der Körper zur Darstellung neuer Produkte dienen kann.

Ich setze das Studium dieser Körper fort und hoffe baldigst die Resultate mittheilen zu können.

Loewen, 20. Juni 1871.