

an einem Dampfkessel der Messingwerke von Aron, Hirsch & Co. bei Neustadt-Eberswalde vor etwa zwei Jahren angesetzt worden. Eine ganz ähnliche Wasserstandröhre, welche man gleichzeitig an einem andern Kessel angebracht habe, sei vollkommen unverändert. Die Röhren seien in der Metallfassung mit einer Mischung von Werg und Talg gedichtet.

Der Termin der diesjährigen General-Versammlung wird auf Sonnabend, den 14. Decbr. festgesetzt.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

- 1) Dr. Ferd. Fischer: Leitfaden der Chemie und Mineralogie. Bogen 1—5. (Geschenk des Hrn. Verfassers.)
- 2) Dr. Lothar Meyer: Die modernen Theorien der Chemie. Erste Hälfte. (Geschenk der Verlagsbuchhandlung.)
- 3) G. Auerbach: Das Anthracen und seine Derivate. 2 Exemplare. (Geschenk der Verlagsbuchhandlung und des Verfassers.)
- 4) Dr. Albert Orth: Geognostische Durchforschung des schlesischen Schwemmlandes zwischen dem Zobtener und Trebnitzer Gebirge. (Geschenk der Verlagsbuchhandlung.)

Mittheilungen.

254. Louis Henry: Ueber den Cyan-Kohlensäureäther.

(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die letzte Nummer der „Berichte“*) enthält die Correspondenz des Hrn. A. Pinner über die Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte zu Leipzig im Monat August dieses Jahres.

Ich finde in dieser Correspondenz den Inhalt einer Mittheilung des Herrn Dr. Weddige über den Cyankohlensäureäther $C^2 H^5 O \text{---} CO \text{---} CN$. Dieselbe Mittheilung unter der Form einer vorläufigen Notiz lese ich soeben auch in der letzten Nummer des „Journal für praktische Chemie“**).

Ich bitte, einige Betrachtungen über den Ursprung und die Darstellung dieses, nach meinem Dafürhalten höchst interessanten Körpers anstellen zu dürfen.

Ich habe zu wiederholten Malen die Aufmerksamkeit auf den Widerstand gelenkt, den die Aethergruppen Methoxyl $CH^3 O$, Aethoxyl $C^2 H^5 O$ etc. der Einwirkung der negativen Chlorüre im Allge-

*) Diese Berichte 1872, S. 806.

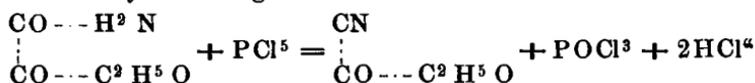
***) Band VI, S. 117.

meinen, besonders des PCl^3 , PCl^5 etc. entgegensetzen. Diese Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit ist um so bemerkenswerther, als die entsprechende Gruppe Hydroxyl HO leichter und bei gewöhnlicher Temperatur doppelte Zersetzung mit denselben Chlorüren eingeht.

Ich habe hinreichend zahlreiche Beweise durch das Experiment zur Stütze dieser allgemeinen Idee beigebracht. Sie hat mir ausserdem dazu gedient, einige Umwandlungen zu bewirken und einige Präparate darzustellen, die mir nicht unwichtig und ohne Interesse zu sein scheinen. So habe ich unter andern Verbindungen das Anissäurenitril $\text{C}^6 \text{H}^4 (\text{CH}^3 \text{O}) \dots \text{CN}^*$), sowie die Chloride der Aethylglycolsäure $\text{C}^2 \text{H}^5 \text{O} \dots \text{CH}^2 \dots \text{CO} \dots \text{Cl}^{**}$) und der Aethyloxal-säure $\text{C}^2 \text{H}^5 \text{O} \dots \text{CO} \dots \text{COCl}^{***}$) erhalten.

Am Schluss einer Notiz, welche sich in diesen Berichten, Sitzung vom 13. Dec. 1869, Seite 711 befindet, und welche dem Berichte über die Einwirkung von PCl^5 und PBr^5 auf die Aetherderivate des Phenols gewidmet ist, sagte ich:

„Ich bin mit dem Studium der Einwirkung von PCl^5 auf verschiedene Amide beschäftigt. So können die Aether der Amidosäuren solche der Cyansäuren geben



Mit folgendem Satze schloss ich eine in den *Comptes rendus*, Sitzung vom 1. Aug. 1870 (Band 71, Seite 314—318), erschienene Mittheilung, in der ich über die Wirkung des PCl^5 und PBr^5 auf die neutralen Aether verschiedener organischer Säuren berichtete:

„Les monochlorures des acides biatomiques et bibasiques, tels que $\text{C}^2 \text{O}^2 (\text{HO})^2$ et $\text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^2 (\text{HO})^2$, monochlorures des acides oxalique et succinique, n'existent pas non plus et ne peuvent même exister à l'état

libre. J'espère les remplacer par les dérivés éthers $\text{C}^2 \text{O}^2 \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \end{array} \text{C}^2 \text{H}^5 \text{O}$,

Chlorure d'Ethylalyle†), $\text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^2 \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \end{array} \text{C}^2 \text{H}^5 \text{O}$ Chlorure d'Ethyloxy-Succinyle.

J'ajouterai en finissant que je crois avoir obtenu, dès à présent par l'action du PCl^5 sur l'Oxamate d'Ethyle $\text{C}^2 \text{O}^2 \begin{array}{l} \text{H}^2 \text{N} \\ \diagdown \end{array} \text{C}^2 \text{H}^5 \text{O}$ le Cyanofor-miate $\text{CN} \dots \text{CO} \dots \text{C}^2 \text{H}^5 \text{O}$.“

*) Diese Berichte II, S. 666.

**) Diese Berichte II, S. 276.

***) Diese Berichte VI, 598.

†) Seitdem ist dieser Körper beschrieben (diese Berichte II, S. 276) und ich habe ihn benutzt, um die Synthese der Oxalursäure zu bewerkstelligen. (Diese Berichte IV, S. 644).

Im Januar 1870 hatte ich in der That Phosphorchlorid auf Oxamethan*) einwirken lassen. Folgendes finde ich über diesen Gegenstand neben andern Angaben in meinem Versuchs-Journal aufgezeichnet: Phosphorpentachlorid (1 Mol.) reagirt schon in der Kälte auf Oxamethan (1 Mol.). Diese Reaction geht ruhig und ohne merkliche Erwärmung vor sich, die Masse schmilzt und es entwickelt sich Salzsäure.

Beim Destilliren geht eine beträchtliche Menge Flüssigkeit schon unter 100° über; am Ende steigt das Thermometer auf 115 bis 120° , die Masse bläht sich auf und verkohlt. Das Rohprodukt dieser Destillation, eine farblose Flüssigkeit, destillirt zu $\frac{2}{3}$ ungefähr bei 115° ; es hinterlässt einen merklichen Rückstand.

Mit Wasser behandelt, zersetzt sich der Körper langsam, indem er eine kleine Menge eines unlöslichen öligen Liquidums hinterlässt. Das Wasser, in welchem die Reaction sich vollzogen hat, haucht einen starken Blausäuregeruch aus, und man kann darin leicht die Gegenwart einer beträchtlichen Menge CNH durch die geeigneten Reagentien constatiren.

Ich habe diesen Versuch 2 Mal wiederholt, aber ich habe nicht eine genügende Quantität des unlöslichen Körpers — welcher das Aethylcyanocarbonat ist — sammeln können, um ihn erfolgreich im Einzelnen zu prüfen. Obgleich ich die Absicht nicht aufgegeben hatte, auf diesen interessanten Körper zurückzukommen, so gestehe ich doch, dass ich seitdem, durch andre Arbeiten in Anspruch genommen, mich nicht mehr ernstlich damit beschäftigt habe.

Wie dem auch sei, es geht daraus hervor, dass das Phosphorpentachlorid dem Oxamethan, wie den Amiden im Allgemeinen, Wasser entzieht und als Reaktionsprodukt Aethylcyanocarbonat liefert, ohne Zweifel in Verbindung mit PCl^3 ; ebenso wie dies für das Acetonitril stattfindet, wenn man PCl^5 auf Acetamid wirken lässt**). Aber diese Reaction ist durchaus keine Darstellungsmethode; im Augenblick der Zersetzung des PCl^3 und POCl^3 durch das Wasser wird der grösste Theil des Körpers zerstört.

Ferner habe ich festgestellt, dass das Oxamethan unter Einwirkung von Phosphorpentasulfid P^2S^5 zugleich mit geschwefelten Aethylverbindungen Aethylcyanoformiat liefert, aber diese Reaction ist als Darstellungsmethode ebensowenig vortheilhaft.

Vom Oxamethan ausgehend, wie ich es schon vor ziemlich langer Zeit angekündigt und wie ich es selbst ausgeführt hatte, hat Hr. Weddige auf diesen Körper das einzige Wasser entziehende Mittel,

*) Der Verf. nennt „Oxamethane“ den Aethyläther der Oxaminsäure, den er vorhin mit „Oxamate d'Ethyle“ bezeichnet hat. Der Uebers.

***) Henke, Ann. Chem. Pharm. vol. 106, Seite 272.

$P^2 O^5$, welches fähig ist, den Körper im Zustande der Reinheit zu liefern, einwirken lassen. Darin liegt der Grund des Erfolgs seiner Untersuchungen über diesen so bemerkenswerthen Körper.

Wie dem auch sei, die Bemerkungen und die Thatsachen, an die ich soeben erinnere, genügen, um festzustellen, dass das Aethylcyanocarbonat mit in dem Rahmen meiner Forschungen und meiner Studien lag. Indem ich darthue, dass ich diesem Körper nicht fremd bin, habe ich nicht die Absicht, Hrn. Weddige' das Recht zu bestreiten, mit dem Studium des Körpers, dessen Darstellung ihm gelungen ist, fortzufahren. Ich habe die Ueberzeugung, dass Hr. Weddige, indem er unter der Leitung des hervorragenden Chemikers, der dem Laboratorium zu Leipzig vorsteht, arbeitet, aus dem Körper alles zu machen wissen wird, was er verspricht.

Löwen, den 9. November 1872.

255. L. Henry: Ueber Aethyloxy-Oxalylchlorür.

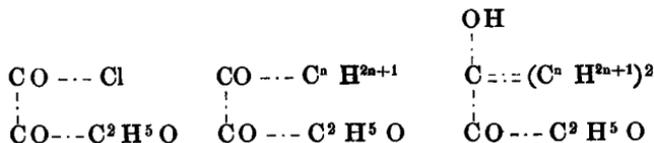
(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

§ 1. Die Reaction der Säurechloride ($C^n H^{2n+1}$).CO --- Cl auf die organischen Zinkverbindungen ($C^n H^{2n+1}$)² Zn gestattet, wie bekannt, nach Willkühr, sei es Acetone

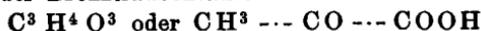


sei es tertiäre Alkohole HO --- C --- ($C^n H^{2n+1}$)³ ** zu erhalten.

Ich durfte nach Analogie hoffen, dass das Aethyloxy-Oxalylchlorür (Chlorid der Aethyloxalsäure) $C^2 H^5 O$ --- CO --- CO --- Cl sich diesen Zinkverbindungen gegenüber wie die andern negativen Chlorüre im Allgemeinen verhalten würde und mir den Aether, sei es einer Acetonsäure, sei es einer tertiären Alkoholsäure liefern würde, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:



Ich glaubte besonders, so mit Hülfe des Zinkmethyls (CH^3)² Zn die Synthese der Brenztraubensäure



bewerkstelligen zu können.

*) Freund, Annal. Chem. Pharm. Bd. 118, p. 1.

**) Butlerow, Bull. de la soc. chim. de Paris. t. II, pag. 106; t. V, pag. 17.