

$P^2 O^5$, 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-Oxalychlorür.

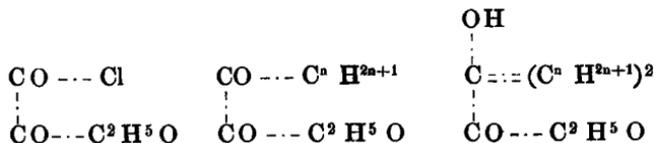
(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

§ 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

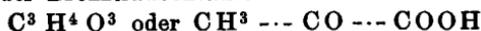


sei es tertiäre Alkohole HO --- C --- ($C^n H^{2n+1}$)³ **) zu erhalten.

Ich durfte nach Analogie hoffen, dass das Aethyloxy-Oxalychlorür (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.

Meine Vermuthungen sind, wie man sehen wird, nur zum Theil durch den Versuch bestätigt worden.

Ich habe zunächst und hauptsächlich Zinkäthyl verwandt. In Zinkäthyl habe ich tropfenweise das Chlorür des Oxalovinyls fallen lassen, im Verhältniss von einem Molekül dieses Körpers auf zwei Zinkäthyl*). Die Reaction ist lebhaft und energisch; jeder Tropfen des Chlorürs erzeugt ein Zischen; ich habe Sorge für Abkühlung getragen, indem ich den Ballon, in welchem die Operation vor sich ging, mit kaltem Wasser umgab. Die flüssige Masse, anfangs farblos und beweglich, wird mehr und mehr gelb, dick und am Ende pechartig.

Ich habe während der Reaction die Entwicklung eines farblosen, brennbaren Gases bemerkt, welches ohne Zweifel Deutylen, C^2H^6 , ist.

Nachdem die ganze Menge des Chlorürs eingeführt war, wurde das Produkt der Reaction unmittelbar darauf der Einwirkung des Wassers unterworfen; denn das sind die Bedingungen, unter welchen nach Hrn. Butlerow**) sich bei dieser Methode die Acetone bilden. Die Berührung des Wassers ruft eine energische Zersetzung hervor; es entwickelt sich Deutylen C^2H^6 und es bildet sich Zinkhydrat. Als dies in Salzsäure gelöst wurde, schied sich über der Flüssigkeit eine dünne Oelschicht ab. Das Ganze wurde der Destillation unterworfen.

Das vollkommen farblose Destillat wird von zwei Schichten gebildet, einer obern, welche das entstandene Produkt bildet, einer untern wässrigen, aus der Kaliumcarbonat noch ein wenig der unlöslichen Flüssigkeit abscheidet.

Das Produkt wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und rectificirt.

Es ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von ganz eigenthümlichem, stechendem, pfefferartigem Geruch und Geschmack, sehr wenig löslich in Wasser; sein spec. Gew. ist 0,98 bei $+12^{\circ}$; es siedet vollständig bei $175-176^{\circ}$ unter einem Druck von 750^{mm} .

Ich habe mittelst des Hofmann'schen Apparats die Dampfdichte dieses Körpers in Anilindampf bestimmt:

Angewandte Substanz	0.1192.
Höhe des Quecksilbers	544 Mm.
Barometerstand	750 Mm.
Dampfvolum	98 Cc.
Temperatur	185° .
Gefundene Dampfdichte = 5.36.	

*) Der Versuch hat mir die Wahrheit der von Butlerow schon früher gemachten Bemerkung gezeigt, dass man nicht gut dieses Verhältniss des Säurechlorürs überschreiten kann. Sobald man mehr davon anwendet, vollzieht sich plötzlich eine Reaction von äusserster Heftigkeit; Ströme weisser Dämpfe entwickeln sich, und die flüssige Masse verwandelt sich in einen festen schwammigen Körper. Fast die Gesamtheit des Produkts geht unter diesen Umständen verloren.

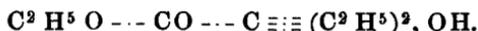
**) Bull. de la soc. chim. t. V, p. 18.

Das Produkt ist nichts Anders, als das Diäthylglycollat des Aethyls*) $C^2 H^5 O \dots CO \dots C \equiv \equiv (C^2 H^5)^2 OH$. Die berechnete Dampfdichte ist = 5.52.

Es ist derselbe Körper, der von Frankland und Duppa unter dem Namen Aethylleucate oder Diäthyloxalsäure-Aethyläther beschrieben ist und von ihnen durch Einwirkung von Oxalsäureäther auf Zinkäthyl oder auf Jodäthyl bei Gegenwart von metallischem Zink erhalten wurde.

Ich habe die durch beide Reactionen, durch die des Hrn. Frankland und die meinige, erhaltenen Produkte mit einander verglichen und habe sie in allen Punkten identisch gefunden.

Der Körper $C^6 H^{11} (C^2 H^5) O^3$ ist zugleich der Aether einer einbasischen Säure und ein tertiärer Alkohol, wie es seine rationelle Formel deutlich ausdrückt und seine Reactionen bestätigen

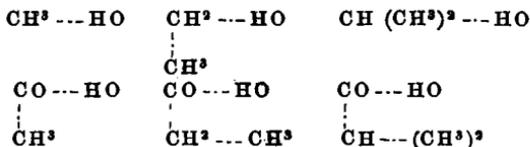


Ich hatte diese Reaction schon vor einem Jahre ausgeführt; ich habe sie in letzterer Zeit wiederholt, ohne ein anderes Resultat erhalten zu können.

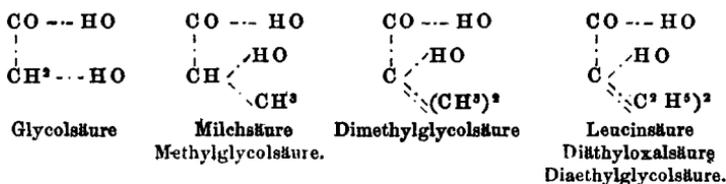
Man sieht daraus, dass in den Bedingungen, unter welchen die Chlorüre der negativen Radikale $(C^n H^{2n+1}) CO \dots Cl$ Acetone geben



*) Man kann zwischen der Glycolsäure $HO \dots CH^2 \dots COOH$ und den zweiatomigen alkoholischen, secundären und tertiären Säuren dieselben Beziehungen in Zusammensetzung und Structur aufstellen, wie zwischen den einatomigen Alkoholen und dem Methylalkohol, den Fettsäuren und der Essigsäure; alle diese Körper: Alkohole, fette Säuren, zweiatomige Alkoholsäuren, leiten sich von Primitivkörpern, Methylalkohol, Essigsäure, Glycolsäure ab durch die Substitution der Radicale $(C^n H^{2n+1})$ für den Wasserstoff der Gruppe CH^3 , und CH^2, OH bei den zweiatomigen Säuren



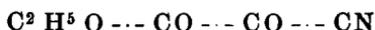
Durch Einführung des Namens der substituirten Radicale in den Namen der Glycolsäure kann man den zweiatomigen, secundären und tertiären Säuren Namen geben, die deutlich ihre Structur ausdrücken.



das Chlorür des Oxalovinyls ($C^2 H^5 O$) $CO - - CO - - Cl$ einen entsprechenden tertiären Alkohol liefert.

Vielleicht darf man die Ursache dieser Verschiedenheit in dem Vorhandensein eines sauren Radicals wie $C^2 H^5 O - - CO$ neben der Gruppe des Chlorcarbonyl $CO - - Cl$ suchen.

§. 2. In einer Mittheilung, die kürzlich in diesen Berichten*) und in dem *Bulletin de la soc. chim. de Paris****) erschienen ist, beschäftigen sich die Hrn. J. Ossikowsky und G. Barbaglia mit dem Oxalovinylchlorür. Unter andern erwähnen sie den Misserfolg eines Versuchs zur Synthese der Mesoxalsäure, wozu sie, vom Oxalovinylchlorür ausgehend, mittelst des Aethylcyanooxalats



gelangen wollten.

Man möge mir erlauben, bei Gelegenheit dieser Notiz einige Bemerkungen zu machen.

Die Beziehungen, die man zwischen Oxalsäure und Mesoxalsäure mit Hilfe des Oxalovinylchlorürs herstellen kann, waren mir nicht entgangen; aber ich hielt es für unnütz, um zur Mesoxalsäure zu gelangen, die Darstellung des Cyanoxalsäureäthyläthers zu versuchen. Man weiss in der That, dass die Cyanüre der negativen Radikale sich wenig zur Synthese eignen, umgekehrt wie die eigentlichen Nitrile, und sich wie die Säurechloride mit Wasser — und Basen — umsetzen in HCN und freie Säure. So verhalten sich namentlich das Benzoylcyanid $C^7 H^5 O - - CN$, das schon vor langer Zeit von Liebig und Wöhler***) dargestellt worden ist; das Acetylcyanid $C^2 H^3 O - - CN$ von Hübner†), und das Aethylcyanoforniat $CN - - CO - - C^2 H^5$, das kürzlich von Hrn. Weddige angezeigt worden ist††). Sowie es möglich ist, das Aethylcyanooxalat†††) zu erhalten, so lässt die Analogie voraussehen, dass dieser Körper sich ohne Zweifel mit Wasser in Blausäure und Aethyloxalsäure umsetzen wird.

Ich hatte gehofft, den Mesoxalsäureaether durch trockne Destillation des Kaliumäthylloxalats zu erhalten. Der Mesoxalsäure-Aethyläther kann in der That als das Aethyloxalsäureketon angesehen werden.

*) Diese Berichte Bd. V, pag. 667.

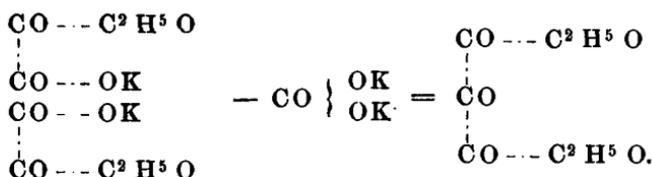
**) Bull. de la soc. chim. tome XVIII, p. 169.

***) Annal. Chem. Pharm. Bd. III, p. 267. (1832.)

†) Bull. de l'Acad. de Belgique. T. XII, p. 267. (1861.)

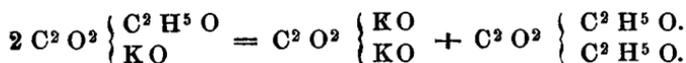
††) Diese Ber. V, p. 806.

†††) Man darf wohl annehmen, dass die Reaction des Silbercyanids auf das Oxalovinylchlorid bessere Resultate liefern würde, als die des Kaliumcyanids, welches die Hrn. Ossikowsky und Barbaglia ohne Erfolg angewandt haben.



Zu dem Ende habe ich in drei auf einander folgenden Operationen ein Gemisch von 30 Gr. Kaliumäthyloxalat mit ungefähr seinem doppelten Gewicht Sand, um das Schmelzen der Masse zu vermeiden, erhitzt.

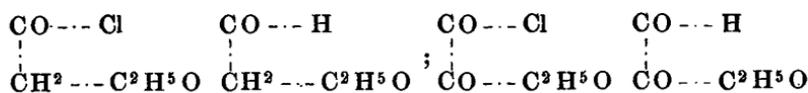
Ich habe ungefähr 10 Gr. einer Flüssigkeit gesammelt, welches, wie die Destillation zeigte, ein Gemisch von Alkohol und Oxalsäure-Aethyläther war. Vielleicht verwandelt sich Kaliumäthyloxalat bei Einwirkung der Wärme in Oxalsäureäther und Kaliumoxalat, welches seinerseits zerstört wird.



Vielleicht wird sogar der gebildete Mesoxalsäure-Aethyläther zerstört unter Bildung von Oxalsäureäther.

Hr. Ossikowsky kündigt eine andere Methode der Synthese der Mesoxalsäure an. Ich finde sie sehr elegant und spreche den Wunsch aus, dass sie gelingen möge.

Da ich nicht darauf verzichtet habe, mich mit dem Oxalovinylchlorür zu beschäftigen, ebenso wenig wie auf das Studium des Aethyl-oxyglycolylchlorürs $\text{C}^2 \text{H}^5 \text{O} \dots \text{CH}^2 \dots \text{CO Cl}$, das ich früher zur Kenntniss gebracht habe, so füge ich zum Schluss hinzu, dass ich mich damit beschäftige, sie beide in ihre entsprechenden Aldehyde überzuführen.



Diese Aldehyde nehmen die Stelle der Aldehyde der Glycolsäure und der Glyoxalsäure

$\text{HO} \dots \text{CH}^2 \dots \text{CHO}$ und $\text{HO} \dots \text{CO} \dots \text{CHO}$
ein, welche Körper bis jetzt noch nicht bekannt sind.

Löwen, den 9. November 1872.