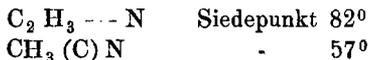


Es scheint mir, dass die Cyanüre der kohlenstoffhaltigen negativen Radicale sich in gewissen Beziehungen den secundären Verbindungen nähern. Man möge sich in der That an die Leichtigkeit erinnern, mit welcher die Cyanüre und das Cyan selbst sich in zwei verschiedene Verbindungen umsetzen, während die eigentlichen Nitrile nur ein einziges Produkt geben, welches allen Kohlenstoff des Nitrils selbst enthält. Die Thatsache ermächtigt mich, wie mir scheint, die Cyanüre der negativen Radicale den secundären Verbindungen¹⁾ gleich zu stellen.

Es ist übrigens bekannt, dass die Carbylamine, secundäre Nitrile, viel flüchtiger sind, als die entsprechenden eigentlichen Nitrile²⁾.



Man weiss, dass die secundären Verbindungen beim Verbrennen eine viel grössere Wärmemenge geben als die primären Verbindungen derselben Formel. Es scheint mir interessant, die Cyanüre der positiven Radicale, was den Kohlenstoff anbetrifft, in Bezug auf ihre Verbrennungswärme zu vergleichen. Auf diesen Punkt erlaube ich mir die Aufmerksamkeit der physikalischen Chemiker, welche sich mit dieser Art von Bestimmungen befassen, zu richten.

Mai 1873.

209. Louis Henry: Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Neunter Theil.

Ueber das Chloracetat des Methylen $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2 \end{array}$.

Die Einwirkung des Chlors auf das Methylacetat $\text{CH}_3 \text{ (C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2)$ ist schon vor langer Zeit und zu wiederholten Malen von französischen Chemikern zur Prüfung der Substitutionstheorie versucht worden.

Im Jahre 1836 führte zuerst Laurent diese Reaction aus; er erhielt ein dreifach gechlortes Derivat. Die Resultate dieser Arbeit sind wenig klar.

¹⁾ Hr. Bisschopinck setzt dieses Studium in Bezug auf Derivate des dreifach gechlorten Acetonitrils fort.

²⁾ Das cyan-ameisensaure oder cyan-kohlensaure Aethyl $\text{CN---CO (OC}_2 \text{H}_5)$ ist nach einer Darstellung aus Oxamethan mit $\text{P}_2 \text{O}_5$ als unitarer Körper aufzufassen wie die Oxalsäure und ihre Derivate es sind. Gegen Wasser, Alkalien und Säuren verhält es sich jedoch nach der Art anderer negativen Cyanide, z. B. des Acetylcyanids, insofern es Blausäure und Kohlensäure liefert.

Im Jahre 1839 erhielt Hr. Malaguti, als er im Laufe seiner schönen Untersuchungen über die Substitutionsderivate der zusammengesetzten Aether die Versuche von Hrn. Laurent wiederholte, ein zweifach gechlortes Derivat, welches genau studirt ist. Dieser Körper, welcher gegen 145° siedet, zerlegt sich bei Einwirkung von Wasser und besonders von Alkalien ohne Weiteres in Ameisensäure und Essigsäure. Er kann deshalb nur das zweifach gechlorte Methylacetat oder das Bichloro-Acetate des Methenyl $\text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{Cl}_2 \\ \diagdown \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2 \end{matrix}$ sein.

Im Jahre 1846 machte Hr. Cloez das Perchlorderivat $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2$ bekannt.

Kein Gegenstand der Wissenschaft wird jemals völlig erschöpft. Ich habe zu einem Zwecke, den ich später mittheilen werde, die Einwirkung des Cl auf das Methylacetat wieder aufgenommen und bringe jetzt das einfach gechlorte Derivat oder das Chloracetat des Methylen

$\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2 \end{matrix}$ zur Kenntniss.

Ich leitete trocknes Chlorgas in das Methylacetat, welches sich in einem Gefässe befand, das mit einem Rückflussapparate verbunden und in kaltes Wasser getaucht war. Das Chlor wurde unter diesen Bedingungen einige Stunden lang eingeleitet; es wird anfangs heftig absorbirt; die Flüssigkeit wird gelb und erwärmt sich; bei genügender Einwirkung zeigt und entwickelt sich nach einiger Zeit reichlich Salzsäure.

Das rohe Produkt wurde zum ersten Male destillirt. Nach der HCl geht eine bestimmte Menge von nicht verändertem Methylacetat über; der grösste Theil destillirt zwischen 100° — 120° , wobei das Thermometer längere Zeit bei ungefähr 110° stehen bleibt. Nur wenig siedet über 120° .

Man lässt die bei 100° — 120° siedende Portion einige Zeit in Berührung mit calcinirtem $\text{K}_2 \text{CO}_3$. Nach einigen Destillationen erhält man ein Produkt, das constant bei 115° siedet, oder das Chloracetat des Methylen $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2 \end{matrix}$.

Es ist gut, zu bemerken, dass Hr. Malaguti, welcher das zweifach gechlorte Derivat erhielt, in der Wärme und unter anderen Bedingungen als ich operirte. Da das eingeleitete Chlor nicht vollständig in der Kälte absorbirt wurde, erwärmte er allmählig bis auf 60° . Das Methylacetat siedet bei 58° . Diese Verschiedenheit in der Operation erklärt die Verschiedenheit der erhaltenen Produkte.

Das Monochloracetat des Methylen ist eine vollkommen farblose, durchsichtige, bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem und er-

stickendem Geruche und von brennendem Geschmack. Seine Dichte ist bei 14.2° gleich 1.1953. Es ist unlöslich in Wasser, in dem es zu Boden sinkt, löst sich in Alkohol und Aether und siedet unter einem Drucke von 757^{mm} bei $115-116^{\circ}$. (Der Quecksilberfaden tauchte vollständig in Dampf.) Die Dampfdichte, genommen bei 100° , wurde gleich 3.70 gefunden; die berechnete ist 3.74^1).

Das Chloracetat des Methylen reagirt leicht auf Wasserstoff- und Metallverbindungen. Es zersetzt sich schnell in Berührung mit Wasser, in welchem es mit der Zeit verschwindet, indem es HCl , Essigsäure und ohne allen Zweifel auch Methylaldehyd giebt. Auch habe ich constatirt, dass dieses Produkt, welches selbst neutral sein müsste, sauer reagirt, blaues Lackmuspapier röthet und an der Luft raucht.

Diese Zersetzung ist energisch in Berührung mit Alkalien, und man kann einen starken Geruch nach Methylaldehyd wahrnehmen:

Mit concentrirter H_2SO_4 entwickelt es reichlich HCl und löst sich darin auf. Zur selben Zeit verbindet sich die Schwefelsäure wahrscheinlich zu einer Sulfosäure des Methylen $\text{CH}_2(\text{HSO}_4)_2$. Destillirt man diesen Körper mit Wasser, so erhält man ohne Zweifel den Methylaldehyd oder eines seiner Polymeren.

Erwärmt mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung gibt es das Diacetat des Methylen $\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Ich habe hiervon auf diese Weise eine ziemliche Menge dargestellt.

Es reagirt auch unter denselben Bedingungen heftig auf Kaliumsulfoeyanat, indem es wahrscheinlich $\text{CH}_2 \begin{matrix} \nearrow \text{CNS} \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \end{matrix}$ giebt.

Seine Reaction auf Ammoniak, sei es in wässriger oder alkoholischer Lösung ist energisch und gibt ohne Zweifel Methylenbasen. Ebenso verhält es sich gegen Anilin.

Ich führe diese verschiedenen Reactionen nur vorläufig an, obgleich ich diese, ausser der mit Kaliumacetat, noch nicht vollständig studirt, um zu zeigen, wie viel Vortheile man aus diesem Körper in Bezug auf das Studium und die Bereitung der Methylenderivate ziehen kann. Ich glaube nicht, dass es Methylenverbindungen gibt, die leichter erhalten werden können, als das Monochloracetat, welches ich soeben beschrieben habe. Die Reaction, welche mir zur Bereitung des Produkts diente, ist leicht und glatt und eine wirkliche Darstellungsmethode.

Ich habe auch das Zutrauen, dass dieses Produkt nützlich für Synthesen sein wird. Ich habe schon das Studium seiner Reaction

¹⁾ Das Detail der Dampfdichtebestimmungen und der Analysen findet sich in einer Notiz, die im *Bulletin de l'Academie des sciences de Belgique* Juni 1873 enthalten ist.

auf Zinkäthyl begonnen, um den primären Propylalkohol zu erhalten. Ich behalte mir vor, das Studium dieses Körpers und seiner Derivate fortzusetzen.

Die Analyse dieses Produktes ist von H. Bisschopinck gemacht worden und hat folgende Resultate gegeben.

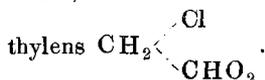
		Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.	III.
C ₃ = 36	33.18 pCt.	33.12 pCt.	—	—
H ₅ = 5	4.60 -	4.98 -	—	—
Cl = 35.5	32.71 -	—	32.592 pCt.	32.48 pCt.
O ₂ = 32				
	<u>108.5</u>			

Um vollkommen die Natur und Individualität dieses Produktes festzustellen, habe ich das isomere Monochloracetat des Methyls CH₃ (C₂ H₂ Cl O₂) dargestellt. Das Produkt erhält man leicht nach der gewöhnlichen Methode, indem man eine Lösung von Monochlor-essigsäure in Holzgeist mit HCl sättigt.

Dieses Produkt gleicht vollständig dem Monochloracetat des Aethyls und unterscheidet sich namentlich von dem Monochloracetat des Methylens in chemischer und physischer Beziehung.

Es ist eine farblose, klare, bewegliche Flüssigkeit von ziemlich angenehmem Geruche. Seine Dichte ist bei 15^o gleich 1.22. Es siedet unter einem Drucke von 757^{mm} bei 126—127^o. Die Dampfdichte wurde gleich 3.71 gefunden, die berechnete ist 3.74.

Es ist gleichfalls unlöslich in Wasser, aber es zersetzt sich nicht damit oder sehr langsam. Es reagirt neutral gegen gefärbtes Papier. Mit H₂SO₄ entwickelt es nicht HCl. Bei gewöhnlicher Temperatur reagirt es nicht auf Ammoniak oder Anilin, wie seine isomeren Verbindungen, indem es das Chlorhydrat gibt; nach einiger Zeit gibt es Monochloracetamid. Ich habe auch die Einwirkung des Chlors auf das Methylformiat untersucht. Diese Einwirkung ist lebhaft und energisch, aber weniger glatt in ihren Resultaten, als die auf das Acetat. Die Structur des Radikals Formyl CHO lässt das schon vorhersehen. Ich habe indessen eine kleine Quantität eines Produktes, welches gegen 100^o siedet, erhalten. Es ist wahrscheinlich das Monofromiat des Methylens



Ich habe allen Grund zu glauben, dass sich zugleich ein diesem isomeres Produkt, das Chlorcarbonat des Methyls $\text{CO} \begin{cases} \nearrow \text{Cl} \\ \searrow \text{CH}_3 \text{O} \end{cases}$ bildet. Ich werde auf diesem Punkt später zurückkommen.

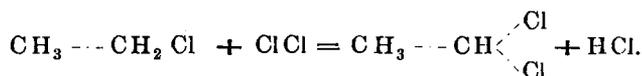
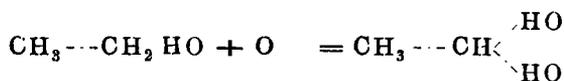
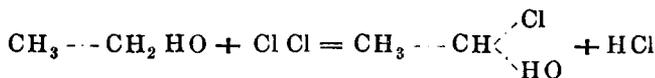
Es ist sicher nicht meine Absicht, neue Beispiele von Substitu-

tionsprodukten und Substitutionsderivaten geben, welche nur das Verdienst der Neuheit hätten. Dieses würde eine unnütze und in gewisser Beziehung unfruchtbare Arbeit sein.

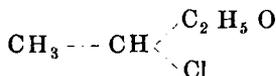
Gegenwärtige Notiz ist der erste Theil einer Arbeit, welche ich über die Einwirkung des Chlors auf die fetten Säuren beginne. Es ist ein neues Kapitel von Untersuchungen, welche ich seit einiger Zeit und unter verschiedenen Gesichtspunkten in Bezug auf die Aetherderivate im Allgemeinen, sowie auf die Säuren und Alkohole, verfolge.

Die Absicht, welche mich leitet, ist, die so auffallend beständigen Aetherverbindungen und die einfachen Reactionen, zu welchen sie Anlass geben, mit denen der correspondirenden Hydroxylderivate zu vergleichen. Man weiss, wie vielfältig die Einwirkung des Chlors auf die Alkohole ist. Ich spreche nur von den einatomigen primären Alkoholen. Diese Einwirkung auf ihre ursprüngliche Phase zurückgeführt, hat die Bildung eines Aldehyds zum Resultate. Dieses hat schon vor langer Zeit Liebig für den Aethylalkohol gezeigt. Aber der Aldehyd hat nur eine sehr vorübergehende Existenz. Man findet nur die Derivate davon auf.

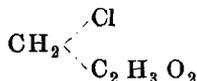
Die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol ist nicht eine einfache Deshydrogenation, wie es die Zusammenstellung der rohen Formel des Alkohols $C_2 H_6 O$ und des Aldehyds $C_2 H_4 O$ möglich erscheinen lässt. Gerade wie der Sauerstoff, so übt das Chlor seine Einwirkung auf das nächste Wasserstoffatom des alkoholischen (HO); es substituirt sich darin, indem es das Monochlorhydrin eines Aldehyds gibt



Dieses Monochlorhydrin des Aldehyds existirt ebenso wenig, als das Bihydroxyl oder correspondirende Glycol, es zerlegt sich in HCl und Aldehyd. Die Einwirkung des Chlors auf die Aetherderivate der Alkohole beweist, dass diese Auslegung genau ist. Man weiss schon, dass gewöhnlicher Aether $CH_3 \text{ --- } CH_2 (C_2 H_5 O)$ unter Einwirkung von Chlor als erstes Produkt das Chloräthylenäthyliden

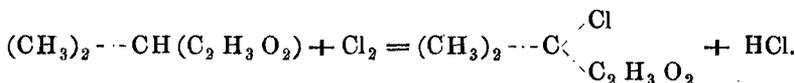


gibt. Ich habe soeben constatirt, dass es sich gerade so mit dem Methylacetate¹⁾ verhält, welches auch einen Chloracetaldehyd



gibt. Ich nehme mir vor, nächstens zu demselben Zwecke auf die Einwirkung von Chlor auf das Aethylacetat $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2)$ zurückzukommen.

Ich lege einen speciellen Werth darauf, den Isopropyläther in dieser Beziehung zu studiren und ihn der Einwirkung des Chlors zu unterwerfen. Man weiss, dass der Isopropylalkohol unter Einwirkung der Halogene, namentlich des Broms unter anderem Aceton $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_3$ giebt. Ich hoffe auf diese Weise, durch Einwirkung von Chlor auf die Isopropyläther, die correspondirenden gechlorten Derivate des unbekanntenen acetonartigen Glycols $\text{CH}_3 \text{---} \text{C}(\text{HO})_2 \text{---} \text{CH}_3$ zu erhalten.



Loewen, den 6. Juni 1873.

210. E. Salkowski: Ueber die Taurocarbaminsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Ich habe früher bereits der Gesellschaft einige Mittheilungen über das Verhalten des Taurins im thierischen Organismus gemacht²⁾ und dabei u. A. angegeben, dass beim Menschen das Taurin nach dem Einnehmen unverändert im Harn erscheint. Diese Beobachtung ist zwar richtig, allein nur ein kleiner Theil des Taurins, welcher der Reaction entgeht, wird wieder ausgeschieden, der grössere Theil geht in eine schwefel- und stickstoffhaltige Säure über, welche sich als Salz im Harn findet. Zur Darstellung derselben wird der Harn mit Bleiessig genau ausgefällt, nach 24 stündigem Stehen genau filtrirt, durch H_2S entbleit, eingedampft, dieses Verfahren, wenn erforderlich, mehrmals wiederholt und die stark eingedampfte Flüssigkeit mit absolutem Alkohol ausgefällt. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt, das Verfahren der Fällung durch Alkohol mehrmals wiederholt. Das dabei resultirende rohe Natron — (resp. Kali —

¹⁾ Es ist zu bemerken, dass der reine Methylalkohol selbst in der Kälte von Chlor nicht angegriffen wird. Dieses hat einerseits Dumas schon in seinem grossen Werke mitgetheilt, und ist andertheils von Städeler später bestätigt worden. (Annalen der Chem. u. Pharm., Bd. III, S. 304.)

²⁾ Diese Ber. V, 637.