

Cyanäthyl d. h. ein Chlorsubstitutionsprodukt des Kyanäthins ist und sind damit beschäftigt, diese Annahme experimentell zu prüfen.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur sich das flüssige Dichlorpropionitril in die feste Modification umwandeln kann. Eine Portion des reinen flüssigen Diäsubstituts erstarrte in einem nicht völlig schliessenden Gefässe unter Abspaltung reichlicher Mengen von HCl innerhalb mehrerer Monate fast vollständig zu reinem festem Dichlorpropionitril. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen, unter denen diese Umwandlung vor sich geht, zu fixiren.

520. Louis Henry: Ueber die Aetherbildung der organischen Säuren mittelst Salzsäure.

(Eingegangen am 26. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

In letzter Nummer dieser Berichte, ist man in zwei ganz von einander unabhängigen Aufsätzen, auf die Aetherbildung der organischen Säure mittelst HCl zurückgekommen.

Ich habe mich seit einiger Zeit mit der Sache beschäftigt; ich wollte noch etwas warten, um dann die Resultate einiger Experimente zu veröffentlichen. Da aber der Gegenstand gerade wieder an der Tagesordnung ist, so habe ich mich entschlossen, ihn jetzt zu besprechen.

Von den zahlreichen Methoden der Aetherbildung wird die obige am meisten angewendet; die Theorie dieses Processes ist aber, wie mir scheint, keine befriedigende.

Man verdankt, nach Hrn. Friedel¹⁾ die Aetherbildung unter diesen Umständen der Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole.

Beim ersten Anblicke scheint dies sehr einfach: Hr. Friedel hat in der That festgestellt, dass die organischen Säuren durch Einwirkung von HCl in ihre Chloride übergeführt werden.

Wir müssen aber hinzufügen, dass diese Reaction stattfindet in Gegenwart von P₂O₅²⁾ des stärksten Entwässerungsmittels, wel-

¹⁾ Comptes rendus. Séance du 31. mai 1869, T. 68, p. 1557.

²⁾ Ich halte es nicht für unnützlich, bei dieser Gelegenheit in's Gedächtniss zu rufen, dass ich, der erste nach meiner Meinung, schon im Jahre 1866, ein Säurechlorid dargestellt habe, durch directe Einwirkung von HCl auf Säure in Gegenwart eines Wasserentziehungsmittels. Wenn man gasförmige Salzsäure über Chromsäureanhydrid CrO₃ leitet, welche man in H₂SO₄ suspendirt hält, so bekommt man sofort eine grosse Menge Chromylchlorid CrO₂Cl₂. Siehe meine Notiz: „Bulletins de l'Académie royale de Belgique, Tome XXI (2) p. 233.“ Es wird sicher nützlich sein, hier an diese Thatsache zu erinnern, denn es scheint mir, dass sie der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen ist; ich habe sie weder in dem Jahresbericht, noch in dem neuen Handwörterbuch von Fehling vorgefunden.

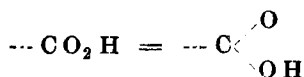
ches das gebildete Chlorid sofort gegen die Einwirkung des Wassers schützt. Diese Bedingungen sind wesentlich ganz andere, wie die bei der Reaction von HCl auf organische Säuren in der Gegenwart von Alkoholen.

Es kommt noch eine zweite Schwierigkeit hinzu: wenn, nach der Theorie des Hrn. Friedel, ein Säurechlorid sich bildete, würde dasselbe bei seiner Entstehung in Gegenwart von Alkohol und Wasser sich befinden. Man kann nun voraussehen und das Experiment bestätigt die Vermuthung, dass nach den Principien der Thermochemie, das Säurechlorid eher auf das Wasser als auf den Alkohol reagiren würde. Es ergibt sich in der That aus den Experimenten des Hrn. Berthelot und Louguinine, dass bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Wasser sich Wärme bildet, und dagegen bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole Wärme gebunden wird¹⁾.

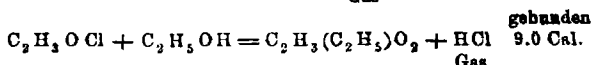
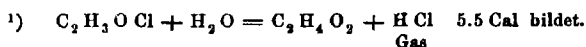
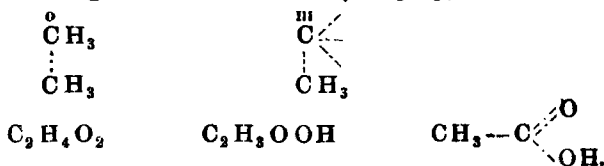
Die geistreiche Theorie des Hrn. Friedel hat dann keine genügende Basis und die Reaction, welche er zum beweisen anführt, findet nicht statt. Bis jetzt hat man jedoch noch keine andere Theorie geschaffen.

Nach meiner Meinung gelangt man zu einer befriedigenden Erklärung dieses Processes, (der sehr sonderbar erscheint, weil man nach der Reaction die Salzsäure in Wasser aufgelöst neben den gebildeten Aether vorfindet) wenn man die wirkliche Natur der organischen Säure betrachtet.

Das Carboxyl, welches sie enthalten, ist ein Oxyd und ein Hydroxyd

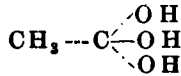


und darnach kann man annehmen, die Säuren seien die Oxyhydroxyde der kohlenstoffhaltigen Radicale. Als Beispiel für unsere Erklärung wollen wir die Essigsäure anführen. Diese Säure ist das Oxyhydroxyd des dreierwerthigen Radicales Aethenyl C_2H_3 , wie Hofmann sagt,



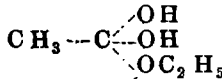
Berthelot und Louguinine. Annales de Chimie et de Physique T. 21 (5), p. 289. Comptes rendus T. LXXXII, p. 361.

Wie alle Oxyde oder Anhydride verbindet sich die Essigsäure mit Wasser und gibt das Trihydroxyd oder Aethenylcarberin



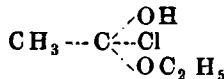
und dies ist die wirkliche Essigsäure. Es ist in der That wohl bekannt, dass die ganz reine Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ Lakmus nicht röthet und die meisten Carbonate nicht angreift.

Die Hydroxyde der positiven Radicale oder Alkohole sind dem Wasser ähnlich und reagiren auf dieselbe Weise mit Säure, so wird Aethylalkohol mit Essigsäure ein Aethenylmonoäthylin bilden.

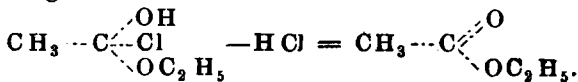


das als zweiwerthiger Alkohol betrachtet werden muss. Analoge physikalische Erscheinungen finden statt, wenn man $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ mit H_2O oder $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ mit $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ mischt. Im letzten Fall bildet sich ein wirklicher Aether und der Säurecharacter ist ganz verschwunden; Pelouze hat schon vor 45 Jahren angegeben, dass das Gemisch $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ nicht sauer reagirt und nicht Carbonate angreift. Dagegen ist $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ die wirkliche Essigsäure.

Bei der Einwirkung von Salzsäure wird diese Art Glycol theilweise in Aether übergeführt und es wird Wasser und Chloro-äthenyläthylin gebildet.

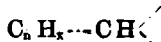


Andererseits ist es bewiesen, dass die zwei Radicale OH und Cl an einem einzelnen Kohlenstoffatom nicht verbleiben können; das Monochlorhydrin wird dann durch Verlust von HCl in das correspondirende Anhydrid, welches nichts anderes ist als Essigsäureäthyläther, übergeführt.



Die Salzsäure-Aetherbildung, welche hier nur eine vorläufige ist, bestätigt sich immer, wenn in den Alkoholderivaten das Hydroxyl fehlt; so ist es bei den Aldehyden der Fall.

Die Aldehyde sind, wie bekannt, Oxyde oder Anhydride besonderer zweiwerthiger Radicale.



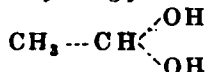
Das Aldehyd $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ist das Oxyd des zweiwerthigen Radicales



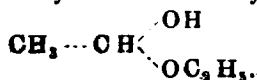
Aethyliden.



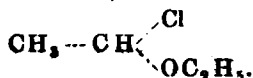
Es verbindet sich noch energischer wie die Säure mit Wasser und Alkohol und giebt Aethylidenglycol



oder mit Alkohol zu Aethylidenmonoäthylin

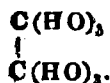


Wie Hr. Wurtz es bestätigt hat, liefert dieses Monoäthylin, unter Einwirkung von Salzsäure, das beständige Aethylenchloräthylin

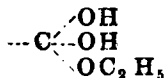


Die Erklärung der classischen Reaction ist sehr einfach und scheint mir die Wahrheit auszudrücken. Ich halte es für überflüssig, noch hinzuzufügen, dass dieser Mechanismus der Aetherbildung auch bei den mehrbasischen Säuren und bei den mehratomigen Alkoholen vor sich geht.

Man versteht hierdurch, warum es unbedingt nöthig ist, trockene Salzsäure und wasserfreien Alkohol und Säure anzuwenden. Dies ist überhaupt bei der Oxalsäure leicht zu constatiren. Der Aethyloxal säureäther wird bekanntlich sehr leicht erhalten durch Einwirkung von H Cl auf trockene Oxalsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ und wasserfreien Alkohol; dies ist nicht der Fall, wenn man krystallisirte Oxalsäure anwendet $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ oder



Dieser Körper ist in der That nicht im Stande, das alkoholische Derivat



zu liefern.

Hierdurch erkläre ich mir auch den Vorgang bei der Methode der Glycerin-dichlorhydrin Bereitung des Hrn. Berthelot, welche er, wie er selbst angiebt, durch Zufall gefunden hat ¹⁾.

Diese Methode besteht, wie bekannt, in der Sättigung eines Gemisches von Essigsäure und Glycerin mit gasförmiger Salzsäure in bestimmten Verhältnissen, welches längere Zeit mässig erwärmt wird.

¹⁾ Chimie organique fondée sur la synthèse T. II, p. 119.

Die directen Produkte dieser Reaction sind Acetine und Chloroacetine von Glycerin, von dem man eine grosse Menge in den Rückständen des der Destillation unterworfenen Gemisches vorfindet. Es sind dies Essigätherderivate, welche bei Einwirkung von erwärmter Salzsäure sich ausschliesslich in Salzsäureäther und namentlich in Dichlorhydrin umwandeln. Die Salzsäure nämlich zersetzt leicht den Essigsäureäther, indem sich die Essigsäure wieder herstellt und Salzsäureäther giebt.

Ich behalte mir vor, später auf das Thema der Aetherbildung im Allgemeinen zurückzukommen.

Louvain, den 20. November 1877.

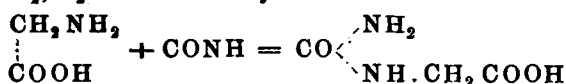
521. P. Schwebel: Ueber aromatische Hydantoine.

I. Mittheilung.

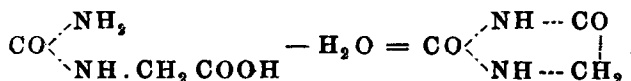
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXLVII.)

(Eingegangen am 15. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Durch Anlagerung der Cyansäure CONH an das Glycocoll $C_2H_3(NH_2)O_2$ entsteht die Hydantoinsäure:

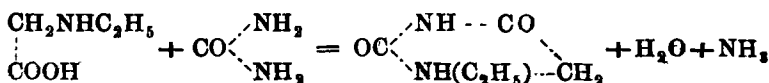


Durch Austritt von Wasser H_2O erhält man aus der Hydantoinsäure das Hydantoin:



Letzteres lässt sich wieder in die Hydantoinsäure überführen durch Aufnahme von H_2O , wie es durch Kochen mit Barythydrat geschieht.

Auf anderem Wege ist das Hydantoin oder vielmehr das homologe Methyl- und das Aethylhydantoin, nämlich durch Zusammenschmelzen von Sarkosin bez. Aethylglycocoll mit Harnstoff dargestellt worden. Hierbei tritt Ammoniak und Wasser aus.



Auf Grund dieser Reactionen sind folgende Verbindungen dargestellt und näher untersucht worden:

Die Hydantoinsäure durch Kochen von Hydantoin mit Barythydrat, (Herzog, Ann. Chem. u. Pharm. CXXXVI, 278) und Aethylhydantoin durch Zusammenschmelzen von Aethylglycocoll und Harnstoff, (Heintz, Ann. Chem. u. Pharm. CXXXIII, 65).