

302. R. Anschütz und F. Schönfeld: Ueber Alkyloxalsäuren und die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Alkyloxaläther.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor einiger Zeit hat der eine¹⁾ von uns die freie Aethyloxalsäure darstellen gelehrt und bewiesen, dass dieselbe bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt unter Bildung von neutralem Oxalsäureäthyläther und Ameisensäureäthyläther.

Wir haben diese Untersuchung der Alkyloxalsäuren gemeinschaftlich fortgesetzt, und es hat sich gezeigt, dass man, ohne besonderen Schwierigkeiten zu begegnen, die Propyl- und die Isopropyloxalsäure auf dieselbe Weise wie die Aethyloxalsäure gewinnen kann.

Die *n*-Propyloxalsäure: $\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 13 mm Druck unzersetzt bei 118—119° siedet.

Die Isopropyloxalsäure: $\begin{array}{c} \text{COOCH}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, ist ebenfalls flüssig und siedet unter 13 mm Druck constant und unzersetzt bei 111°.

Mühsamer ist die Methyloxalsäure herauszuarbeiten, von der wir nur kleine Mengen zu gewinnen vermochten.

Die Methyloxalsäure: $\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, ist ein fester Körper, der schon bei Handwärme schmilzt und unzersetzt unter 12 mm Druck bei 108—109° siedet.

Dagegen war es uns nicht möglich aus entwässerter Oxalsäure und Isobutyl- oder Amylalkohol neben den neutralen Aethern die Isobutyl- resp. Amyloxalsäure zu isoliren. Es scheint, als ob der Siedepunkt dieser Säuren so hoch liegt, dass er auch bei der uns erreichbaren Verminderung des Druckes bis auf 11 mm nicht unter den Zersetzungspunkt zu verlegen ist.

Um die Eigenschaften auch dieser Säuren kennen zu lernen, versuchten wir uns dieselben auf einem anderen Weg zu bereiten. Es ist bekannt, dass V. v. Richter²⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethyloxaläther das bei 131° siedende Aethyloxal-

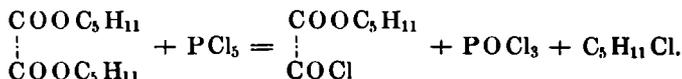
¹⁾ Anschütz: »Ueber die Aethyloxalsäure.« Diese Berichte XVI, 2412.

²⁾ Ibid. X, 2218.

säurechlorid erhielt. Wir beabsichtigten diese Reactionen auf die homologen Alkyloxaläther auszudehnen, um alsdann mit Hilfe der so zu gewinnenden Alkyloxalsäurechloride zu den Alkyloxalsäuren zu gelangen, die wir nicht direct aus wasserfreier Oxalsäure und dem betreffenden Alkohol zu gewinnen vermocht hatten.

Wir nahmen zuerst den Amyloxaläther in Angriff, da sich in einer vorläufigen Mittheilung von Ludwig Roser ¹⁾: »Synthese von Ketonsäuren« eine Angabe über die Bereitung des Amyloxalsäurechlorids findet. Allerdings gelang es L. Roser nicht, den »Chloroxalsäureamyläther« in reinem Zustand zu gewinnen; er sagt darüber Folgendes: »Der Chloroxalsäureamyläther hinterblieb als ein durch zufällige Verunreinigung braungefärbtes, an feuchter Luft rauchendes Liquidum, das sich beim Destilliren zum Theil zersetzte und durch Wasser in Salzsäure, Oxalsäure und Amylalkohol zerlegt wurde.« Beiläufig sei bemerkt, dass L. Roser mit diesem Chlorid, Aluminiumchlorid, Benzol, Toluol, Naphtalin, *o*-Nitrotoluol Ketonsäuren darzustellen versuchte, ohne indessen zur Analyse ausreichende Mengen der Reactionsproducte isoliren zu können. Die Angabe L. Roser's, dass sich das Amyloxalsäurechlorid bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzte, schreckte uns nicht von der Wiederholung des L. Roser'schen Versuchs zurück, da wir hoffen durften durch Vornahme der Rectification unter stark vermindertem Druck die Zersetzung des Amyloxalsäurechlorids zu vermeiden.

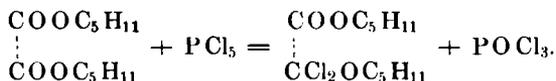
Wenn die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amyloxaläther, beide Substanzen im Verhältniss gleicher Moleküle angewandt, wie bei dem Aethyloxaläther verlief, so würde die Reaction durch folgende Gleichung auszudrücken sein:



In der That war der Reactionsverlauf anscheinend sehr glatt, nur wenig — auf 60 g Amyloxaläther durchschnittlich 1.5 g — Salzsäure wurde entwickelt, und bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck liessen sich beträchtliche Mengen Phosphoroxychlorid isoliren. Dagegen gelang es uns nicht, die Bildung von Amylchlorid nachzuweisen. Die Amylradicale müssen also noch in dem Reactionsproduct vorhanden sein, und weil alles Phosphorpentachlorid verbraucht worden war, ohne dass sich erhebliche Mengen von Salzsäure abgespalten hatten, ferner der grösste Theil des Phosphorpentachlorids in Phosphoroxychlorid übergegangen war, so wurde man zu der Annahme geführt,

¹⁾ Diese Berichte XIV, 940.

dass eines der beiden Sauerstoffatome des Amyloxaläthers durch zwei Chloratome ersetzt, die Reaction also im Wesentlichen gemäss folgender Gleichung verlaufen sei:



Wir versuchten nun aus der nach dem Abdestilliren des Phosphoroxchlorids zurückbleibenden Reactionsflüssigkeit durch eine sorgfältige fractionirte Destillation unter stark vermindertem Druck, wobei sich keine Zersetzung bemerklich machte, den erwarteten Aether, den man mit dem Namen Dichlorglycolsäurediamyläther bezeichnen könnte, zu isoliren, was auch gelang. Neben diesem Aether waren in dem Reactionsproduct unveränderter Amyloxaläther und höher siedende Producte vorhanden. Die letzteren haben wir noch nicht genauer untersucht, in ihnen ist wohl der Tetrachlorglycoldiamyläther enthalten, entstanden durch weitere Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Dichlorglycolsäurediamyläther. Uebrigens ist die völlige Trennung des letzteren von unverändertem Amyloxaläther nur durch mühsames Ausfractioniren zu erreichen, da die Siedepunkte beider Substanzen nur wenig von einander differiren.

Der Dichlorglycolsäurediamyläther, $\begin{array}{c} \text{COOC}_5\text{H}_{11} \\ | \\ \text{CCl}_2\text{OC}_5\text{H}_{11} \end{array}$, ist eine farblose Flüssigkeit, die unter 13.5 mm Druck bei 151—152° siedet; der Amyloxaläther siedet unter demselben Druck bei 141°. Unter dem Siedepunkt des Amyloxaläthers gingen nur wenige Tropfen einer noch stark phosphoroxchloridhaltigen Flüssigkeit über, die etwa gebildetes Amyloxalsäurechlorid hätte enthalten müssen und nicht weiter untersucht wurde. Der neue Aether besitzt keinen besonders die Schleimbäute angreifenden Geruch, der den Säurechloriden eigenthümlich ist, er lässt sich mit Wasser schütteln, ohne dass eine merkliche Erwärmung eintritt. Analysirt man jedoch nach mehrtägigem Behandeln mit Wasser das scheinbar unverändert gebliebene Oel, so zeigt es sich, dass der Gehalt an Chlor beträchtlich abgenommen hat, offenbar unter Rückbildung von Amyloxaläther.

Es interessirte uns, zunächst die Grenzen dieser Reaction zu untersuchen. Wir behandelten daher den *n*-Propyloxaläther mit Phosphorpentachlorid. Der Reactionsverlauf war ganz ebenso wie bei dem Amyloxaläther, doch konnte unter Anwendung guter Kühlapparate in dem Vorlauf, der vorzugsweise Phosphoroxchlorid enthielt, das Vorhandensein einer kleinen Menge einer ähnlich wie Propylchlorid riechenden Flüssigkeit beobachtet werden. Allein auch hier ist die vollständige Trennung des Dichlorglycolsäuredi-*n*-propyläther vom Oxalsäure-

n-propyläther durch fractionirte Destillation nur schwierig zu erreichen, wie die nachstehenden Analysen zeigen.

Der Dichlorglycolsäuredi-*n*-propyläther, $\begin{matrix} \text{COOC}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{CCl}_2\text{OC}_3\text{H}_7 \end{matrix}$, ist

eine wasserhelle Flüssigkeit, die unter 12 mm Druck unzersetzt bei 111° siedet; der *n*-Propyloxaläther siedet unter demselben Druck bei 99°.

1) 0.3399 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.5291 g Kohlensäure und 0.1957 g Wasser.

2) 0.146 g Substanz mit gebranntem Kalk geglüht lieferten 0.1744 g Chlorsilber.

	Ber. f. $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$	Ber. f. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Cl}_2$	Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C	39.80	41.92	42.45	—	
H	4.65	6.11	6.39	—	,
Cl	23.58	31.00	—	29.55	,

Im Begriffe, diese Versuche auf die Aether einbasischer Säuren auszudehnen, bekamen wir die Abhandlung von Arthur Michael¹⁾ im letzten Hefte dieser Berichte zu Gesicht, die uns veranlasste, unsere in ähnlicher Richtung gemachten Erfahrungen mitzuthemen. Die Untersuchungsobjecte, an denen wir unsere Beobachtungen machten, waren insofern günstiger für den Reactionsverlauf, als mit den Carbonylgruppen der Oxaläther keine kohlenstoffhaltigen Radicale durch Kohlenstoffbindung verbunden sind, bei denen gleichzeitig Substitution von Wasserstoff durch Chlor hätte erfolgen können. So war es möglich, den ersten Schritt der Reaction zu verfolgen, ohne störende Nebenreactionen. Wir werden auf unsere Absicht, die Aether einbasischer Säuren der Einwirkung des Phosphorpentachlorid auszusetzen, Verzicht leisten und uns zunächst auf die Aether der Säuren der Oxalsäurereihe beschränken.

Bonn, den 23. Mai 1886.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 845.