

das von uns zu $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3$ NO_2 (2) bestimmt
 NO_2 (3 oder 5)

wurde, eine grüne Färbung, das Orthodimetanitroazobenzol ebenso u. s. w.

Eine zweite, für Nitroazokörper charakteristische Reaction ist folgende: man versetzt die acetonale Lösung mit einigen Tropfen alkoholischem Kalihydrat; es entstehen prächtige violette oder rothbraune Färbungen. Diese Reaction tritt nach unseren Versuchen auch bei Dinitrobenzolen auf und ist es wahrscheinlich, dass eine Condensation zu complicirten Chinolinen erfolgt. Wir behalten uns vor, die Erklärung dieser Reaction demnächst zu publiciren. Die Blau- und Grünfärbung der alkoholischen Lösungen mit Aetznatron und Ammonhydrosulfid rührt von der Bildung der Nitrole, die die Gruppe NOH enthalten, her. In der oben citirten Abhandlung haben wir fünf neue Di- und Trinitroazobenzole beschrieben, alle entstehen durch directe Einwirkung auf Mononitroazobenzole resp. Dinitroazobenzole.

Das aus dem Orthonitroazobenzol durch reservirten Abbau erhaltene Orthoamidoazobenzol ist dem gewöhnlichen (para-)Amidoazobenzol sehr ähnlich, löst sich aber in Petroleumäther fast nicht und liefert viel heller roth gefärbte Salze; die letzteren unterscheiden sich wesentlich durch die Krystallform und ihre grössere Löslichkeit.

Ueber dieses Product sowie über die aus obigen Körpern erhaltenen Hydrazoverbindungen behalten wir uns vor, in kürzester Zeit zu berichten.

Reichenberg, Labor. der K. Staatsgewerbeschule. Juli 1886.

448. Richard Anschütz: Ueber die Bildung des Aethyloxal-säurechlorides.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Juli.)

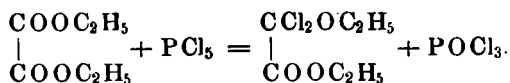
Die kürzlich von mir in Gemeinschaft mit Hrn. F. Schönfeld ¹⁾ veröffentlichten Erfahrungen über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amyl- und *n*-Propyloxaläther bewiesen, dass das erste Product der Reaction Dichlorglycolsäurediamyl- resp. Dichlorglycolsäuredi-*n*-propyläther war. V. v. Richter ²⁾ hatte nun vor mehreren

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1442.

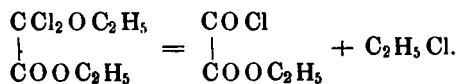
²⁾ Diese Berichte X, 2228.

Jahren gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureäthyläther das Aethyloxalsäurechlorid erhalten werden kann. Es warf sich demnach die Frage auf, verhält sich der Aethyläther der Oxalsäure in der That anders als der *n*-Propyl- und der Amyloxaläther oder ist bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureäthyläther das Aethyloxalsäurechlorid nicht das primäre Product der Reaction?

Destillirt man das Reactionsproduct von Aethyloxaläther und Phosphorpentachlorid unter stark vermindertem Druck (15—16 mm), so erhält man in der That kein Aethyloxalsäurechlorid, sondern ausschliesslich eine etwas höher als Oxaläther siedende (88—89°), farblose, ähnlich wie Oxaläther riechende Flüssigkeit, die sich als stark chlorhaltig erwies und bei der Analyse auf Dichlorglycolsäurediäthyläther stimmende Werthe ergab, folglich nach der Gleichung:



Erhitzt man den Dichlorglycolsäurediäthyläther unter gewöhnlichem Druck im Paraffinbad am Rückflusskühler, so scheint er bei 165—170° (Temperatur des Paraffinbades) ins Sieden zu gerathen. Diese Erscheinung rührt her von der regelmässigen Entwicklung eines in Wasser unlöslichen Gases von ätherischem Geruch, das angezündet mit grünesäumter Flamme verbrennt und Chloräthyl ist. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die zurückbleibende, kaum gefärbte Flüssigkeit rectificirt. Sie erwies sich als Aethyloxalsäurechlorid, dessen Siedepunkt ich bei 134—135° beobachtete. Die Entstehung des Aethyloxalsäurechlorids wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



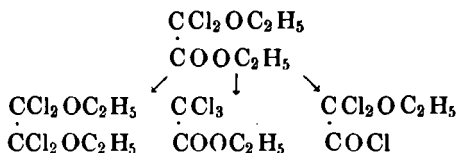
Hiermit ist der experimentelle Nachweis dafür geliefert, dass das Phosphorpentachlorid im Aethyloxaläther geradeso wie im *n*-Propyl- und Amyloxaläther zunächst ein Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt und dass erst durch die Destillation des Dichlorglycolsäurediäthyläthers, des primären Productes der Reaction, sich unter Abspaltung von Chloräthyl das Aethyloxalsäurechlorid bildet. Nach der früheren Methode der Darstellung des Aethyloxalsäurechlorids mit Hilfe von Phosphorpentachlorid arbeitete man über das primäre Product der Reaction hinweg und hatte alsdann die Trennung von Phosphoroxychlorid durch mühsames Ausfractioniren vorzunehmen. Führt man dagegen die Reaction nur bis zur Bildung des Dichlorglycolsäuredi-

äthyläthers und destillirt dann unter verändertem Druck, so bietet es keinerlei Schwierigkeiten, diesen Aether, gemengt mit unverändertem Oxaläther, frei von Phosphoroxchlorid zu gewinnen. Aus dem Dichlorglycolsäurediäthyläther entsteht das Aethyloxalsäurechlorid quantitativ, das alsdann leicht von dem 50° höher siedenden Oxaläther getrennt werden kann.

Sowohl der Dichlorglycolsäureäther, als das jetzt leicht zugängliche Aethyloxalsäurechlorid sind von mir in einige synthetische Reactionen eingeführt worden, über deren Resultate ich hoffe bald berichten zu können.

Was die weitere Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlorglycolsäureäther betrifft, so sind, da diese Verbindung noch drei Sauerstoffatome enthält, drei Fälle möglich. Es könnte entstehen:

1. Tetrachlorglycoldiäthyläther.
2. Trichloressigsäureäthyläther.
3. Aethyldichlorglycolsäurechlorid.



Die in Gemeinschaft mit Hrn. Stursberg fortgeführten Versuche werden diese Frage entscheiden, wir können jetzt bereits mittheilen, dass wahrscheinlich Trichloressigsäureäthyläther entsteht und zwar bei einer Temperatur, die unter der Zersetzungstemperatur des Dichlorglycolsäureäthers liegt. Ferner habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Stursberg das *n*-Propyloxalsäurechlorid (Siedepunkt 150° unter gewöhnlichem Druck) durch Erhitzen von reinem Dichlorglycolsäuredi-*n*-propyläther erhalten, auch hierbei verläuft die Reaction ungemein glatt. Die Ausdehnung dieser Versuche auf Malonsäureäther, Phtalsäureäther u. s. w. ist im hiesigen chemischen Institut in Angriff genommen.

Bonn, den 25. Juli.