

Monat darauf untersuchte, war schon stark mit Blausäure beladen. Die Zersetzung geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und scheint durch das Licht begünstigt zu werden; ob die Wärme sie beschleunigt, habe ich nicht festgestellt.

Zwei Bemerkungen. Die Salpetersäure ist ein endothermischer Körper, und erklärt diese Eigenschaft genügend die Kraft ihrer oxydierenden Wirkung; es ist aber auch möglich, dass die Nachbarschaft der Carboxylgruppe ---COOH in der Nitromilchsäure die Umwandlung des Restes ---CH_3 in ---C(OH)_3 oder $\text{---CO(OH) + H}_2\text{O}$ begünstigt.

Das Entstehen der Cyanwasserstoffsäure unter diesen Bedingungen scheint ausserdem durch das Vorhandensein einer CH-Gruppe in den organischen Verbindungen bedingt zu sein, für welche Thatsache man zahlreiche Beispiele anführen kann. Das eben beschriebene ist besonders treffend. Ich habe mir vorgenommen von diesem Gesichtspunkte aus andere Nitrokörper und besonders die Verbindung $\text{CH}_3\text{---CH(NO}_3\text{)---CH}_3$ zu untersuchen.

Ich werde eine andere und nicht minder interessante Bildungsweise der Oxalsäure in der folgenden Abhandlung erwähnen.

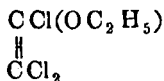
Löwen, 10. August 1879.

468. Louis Henry: Ueber die Addition von freiem Sauerstoff zu ungesättigten Verbindungen.

(Eingegangen am 15. August.)

Die Addition von freiem Sauerstoff zu verschiedenen Haloidderivaten des Aethylens, welche zuerst von E. Demole ¹⁾ beschrieben und später von demselben und H. Dürr studirt worden ist, ist eine der bemerkenswerthesten Thatsachen. Im Laufe meiner Untersuchungen über die ungesättigten Verbindungen war ich in der Lage, eine von verschiedenen Gesichtspunkten interessante Reaction dieser Art kennen zu lernen, welche im Folgenden beschrieben ist.

Aus dem Tetrachloräther, $(\text{CCl}_3\text{---CHCl})\text{---O---(C}_2\text{H}_5\text{)}$, der durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloralalkoholat entsteht und den ich früher kennen gelehrt habe ²⁾, hat man durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge ³⁾ ein Aethylenderivat von der Formel



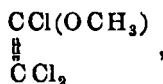
erhalten, welches eine bei 152° siedende Flüssigkeit darstellt.

¹⁾ Diese Berichte XI, 315.

²⁾ Diese Berichte IV, 101 u. 485.

³⁾ Diese Berichte XI, 445 u. 750; V, 1054.

Zu einem jetzt nicht näher zu bezeichnenden Zweck kam ich dazu, mir eine gewisse Menge dieses Körpers sowie des entsprechenden Methylderivates,



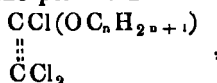
darzustellen.

Lässt man diese Verbindungen an der Luft stehen, so bemerkt man, dass sie alsbald anfangen Salzsäuredämpfe auszustossen und feucht zu werden. Nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit verschwunden, und es hat sich an deren Stelle eine krystallinische Masse gebildet, die leicht als reine Oxalsäure erkannt wurde. Diese Umwandlung findet ungemein schnell statt, sobald die Flüssigkeit der Luft eine möglichst grosse Oberfläche darbietet.

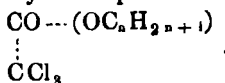
Ich habe festgestellt, dass reiner und trockener Sauerstoff sich bei gewöhnlicher Temperatur mit diesen Oxyalkoholderivaten des perchlorirten Aethylens vereinigt, welche Sauerstoffabsorption mit bemerkenswerther Wärmeentwicklung verbunden ist.

In Folge dieser Oxydation ändert sich das ursprüngliche Verhalten des Chloräthylens vollkommen. Es bildet nun eine Flüssigkeit von starkem, an den der Säurechloride erinnernden Geruch, welche an der Luft raucht, und sich mit Wasser sowohl als in Berührung mit feuchter Luft unter Entbindung von Salzsäure in Oxalsäure verwandelt.

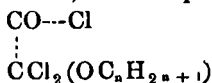
Besitzt der Ausgangskörper die Formel



so könnte das erhaltene Oxydationsprodukt



ein Aether der Trichloressigsäure sein; jedoch stützt die eben gegebene Beschreibung des Körpers nicht diese Voraussetzung. Seine Eigenschaften und die Analogie der Reaction mit der von Hrn. Demole erwähnten zwingen mich, den Körper als



aufzufassen.

Man hat also ein Dichlorderivat, welches sich von dem früher von mir beschriebenen Oxalovinylchlorür¹⁾ ableitet, und kann ohne Mühe verstehen, dass ein solcher Körper ungemein leicht zersetzlich sein und in Berührung mit feuchter Luft sofort in Oxalsäure übergehen muss.

¹⁾ Diese Berichte IV, 598.

Ich behalte mir vor, in eingehenderer Weise auf diese neuen Oxalsäurederivate in einer besonderen Arbeit zurückzukommen, sobald es mir gelungen sein wird, sie im Zustande der Reinheit darzustellen und sie von den sie begleitenden, auch sehr veränderlichen Körpern zu trennen und hoffe, dass sie für die Synthese von fruchtbringendem Nutzen sein werden.

Nach den Versuchen der HH. Demole und Dürr wird Tetrachloräthylen, C_2Cl_4 , vom Sauerstoff nicht angegriffen, was um so merkwürdiger ist, als die Oxyalkoholderivate dieses Körpers wie $C_2Cl_3(OCH_3)$ und $C_2Cl_3(OC_2H_5)$ eine so starke Neigung, sich mit diesem Element zu vereinigen, an den Tag legen.

Bevor ich schliesse, möchte ich noch einen Augenblick bei der Theorie dieser Reactionen verweilen.

Ich werde besonders das Dibromäthylen,



wie es Hr. Demole gethan hat, in Betracht ziehen. Hr. Demole behält für die Verbindungen, die er untersucht hat, die ihnen gewöhnlich zuertheilten Formeln bei. Nach ihm sind die Sauerstoffaufnahme und die Polymerisation zwei zusammenhängende Erscheinungen. Er nimmt an, dass vorübergehend zu derselben Zeit wie die Bromwasserstoffsäure eine nicht gesättigte Verbindung



entsteht, die Lücken besitzt, und von der ein Theil gleichzeitig Sauerstoff und Bromwasserstoffsäure absorbirt um den Körper



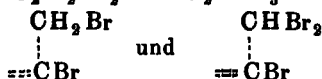
zu bilden, während ein anderer Theil unter gleichzeitiger Bromwasserstoffaufnahme sich mit sich selbst verbindet: daher die Polymerisation. Was die Beziehung der Menge des polymerisirten zu der des oxydirten Produktes anlangt, so hängt dieselbe von gewissen physikalischen, vom Verfasser angegebenen Umständen ab.

Bevor ich weitergehe will ich noch bemerken, dass ich bei der oben beschriebenen Erscheinung keine Bildung eines Polymeren bemerkt habe.

Fittig ¹⁾ hat sich einige Zeit später mit diesen bemerkenswerthen Reactionen beschäftigt, und lässt die Theorie des Hrn. Demole nicht gelten. Nach seiner Ansicht sind die oxydirten Aethylenver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 176.

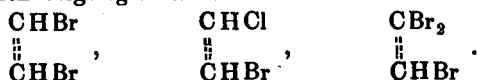
bindungen desselben wirklich Körper mit Lücken und freien Affinitäten. So fasst er $C_2H_2Br_2$ und C_2HBr_3 als bezüglich



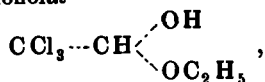
auf, und nimmt an, dass der hinzutretende Sauerstoff einfach in diese Lücken eintritt. Man sieht also, dass er wieder auf die Lückentheorie zurückkommt.

Obgleich ich die Auseinandersetzungen der HH. Demole und Fittig als sehr geistreich anerkenne, kann ich mich mit denselben nicht einverstanden erklären. Ich finde in den bis jetzt bekannten Oxydationsvorgängen der Haloidderivate des Aethylens keinen genügenden Grund, zu ihren Gunsten auf die Theorie der multiplen Bindungen zu verzichten. Da Kohlenoxyd, Stickoxyd u. s. w. bestehen, halte ich wahre Kohlenstoffverbindungen mit Lücken wohl für existenzfähig. Jedoch will ich mich hier nicht über den relativen Werth der Theorie der Lücken und der multiplen Bindungen verbreiten und komme zu meinem Gegenstand zurück.

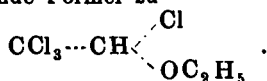
Ich behalte also für die von Hrn. Demole beschriebenen, oxydirten Chlor-, Brom- und Chlorobromverbindungen des Aethylens die ihnen gewöhnlich beigelegten Formeln bei:



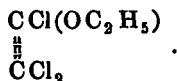
Ist das Chloralalkoholat



so kommt dem durch Phosphorpentachlorid daraus entstandenen Tetrachloräther sicher folgende Formel zu

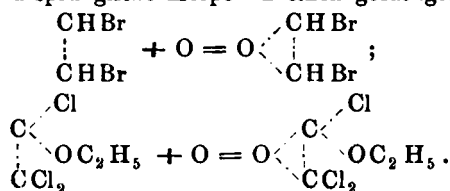


Das daraus unter der Einwirkung von alkoholischem Kali sich bildende Aethylenderivat schreibe ich dann



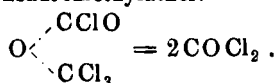
Ich lasse die Frage der doppelten Bindung bei Seite; wichtig ist, dass ich annehme, dass während der Bildung dieses Körpers Salzsäure auf Kosten der beiden benachbarten, schon gebundenen Kohlenstoffketten entweicht. Es ist ebenso in den meisten Fällen, wo durch den Austritt von H_2 , HX oder XX' sich sogenannte ungesättigte Verbindungen bilden, und ist dies einer der allgemeinen Grundsätze der Constitution dieser Art von Verbindungen. Ich nehme an, dass freier Sauerstoff auf dieselben wie auf Halogenhydracide und

andere Halogenverbindungen einwirkt, indem er sich immer auf die beiden benachbarten Kohlenstoffatome wirft und sie verbindet. Hierdurch wird der ursprüngliche Körper in einen gesättigten verwandelt:

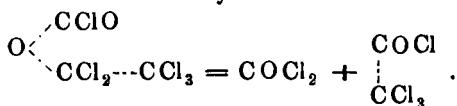


Aber diese Sauerstoffadditionsprodukte haben nur eine vorübergehende Existenz, und der Sauerstoff geht durch Atomumlagerung auf ein einziges Kohlenstoffatom über, indem sich die Gruppe ---COCl bezüglich ---COBr , ein Oxychlorid oder -bromid bildet. In Wirklichkeit bestätigt die Erfahrung diese wichtige Thatsache, dass sich der Sauerstoff leicht umlagert, um sich an ein einzelnes Kohlenstoffatom zu binden, wenn er mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen zusammenhängt, welche vorher selbst mit Halogenkörpern in Bindung waren. In Folge dieser Atomverschiebung bilden sich neue Körper, besonders Oxychloride u. s. w. Ich will hier an die bereits vor etwa vierzig Jahren von verschiedenen französischen Chemikern Malaguti, Cahours, Leblanc, Regnault, Cloez u. s. w. über die perchlorirten Aether festgestellten, bemerkenswerthen Thatsachen erinnern. Alle diese Körper spalten sich beim geringeren oder stärkeren Erhitzen in mehrere Moleküle, von denen mindestens eines ein Oxychlorid, COCl , ist, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich wird.

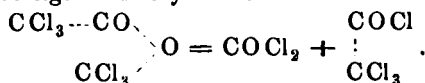
- 1) Perchlorameisensäuremethyläther.



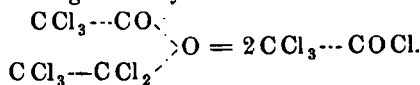
- 2) Perchlorameisensäureäthyläther.



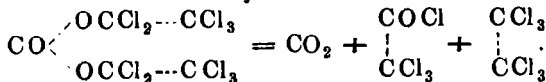
- 3) Perchloressigsäuremethyläther.



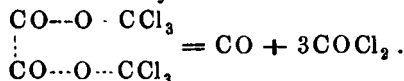
- 4) Perchloressigsäureäthyläther.



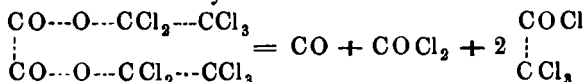
- 5) Perchlorkohlensäureäthyläther.



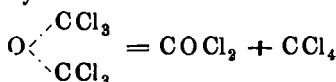
6) Perchloroxalsäuremethyläther.



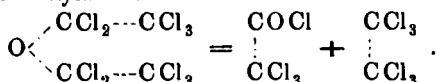
7) Perchloroxalsäureäthyläther.



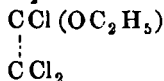
8) Perchlormethyläther.



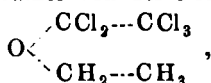
9) Perchloräthyläther.



Beim Hinzufügen von Cl_2 zu dem Körper



erhält man einen Perchloräther von der Formel



der nach J. Busch ¹⁾ bei 190—210° unter theilweiser Zersetzung siedet. Es ist wahrscheinlich, dass sich der Dampf dieses Körpers beim Erhitzen in $\text{CCl}_3 \cdots \text{COCl}$ und Aethylchlorid zersetzt.

Ich muss hier bemerken, dass, während diese Körper sich spalten, ein so hoch chlorirter Körper wie das Hexachloraceton,



bei dem jedoch der Sauerstoff an nur einem Kohlenstoffatom haftet, unzersetzt destillirt ²⁾).

Das Entstehen von Verbindungen, welche die Eigenschaften der Oxychloride und -bromide, COCl und COBr , zeigen, bei der directen Sauerstoffanlagerung gewisser Halogenderivate des Aethylens und das der analogen Produkte der Einwirkung der Wärme auf die perchlorirten Aether, sind meiner Ansicht nach Erscheinungen derselben Art, obgleich sie bei so verschiedenen Thermometergraden verlaufen; in dem einen wie in dem anderen Falle findet ein Atomwechsel des Sauerstoffs statt, und man begreift wohl, dass dieser leichter in einem unitären Körper, in dem der Sauerstoff mit zwei schon gebundenen Kohlenstoffatomen verbunden ist, vor sich geht, als in einem secundären, in dem der Sauerstoff an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen haftet.

¹⁾ Diese Berichte XI, 445.

²⁾ Plantamour, Ann. Chem. Pharm. 31, 326.

Die Chemie bietet eine grosse Anzahl Beispiele von Erscheinungen derselben Gattung, die sich auch bei sehr verschiedenen Temperaturen abspielen, dar; so erwähne ich namentlich die Entwässerung, die gewisse organische wie anorganische Hydroxyle erleiden.

Aus welchem Grunde nun wirft sich der Sauerstoff in den organischen Verbindungen, die viel Halogene enthalten, mit Vorliebe auf ein einziges Kohlenstoffatom? Ich muss bekennen, es nicht zu wissen und mich vor der Hand damit begnügen, die Thatsache festzustellen.

Zum Schluss gestehe ich, dass ich in diesen neuen und bemerkenswerthen Fällen gegenwärtig nichts dargeboten finde, was meiner Ansicht nach für ein Verändern der Anschauung über die allgemeine Constitution der nicht gesättigten Haloidderivate sprechen könnte.

Ich gehe in der nächsten Notiz zu einer anderen chemischen Erscheinung über, welche sich jedoch im Grunde an die eben besprochenen anreihet.

Löwen, 10. August 1879.

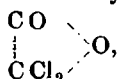
469. Louis Henry: Ueber die trockene Destillation des trichlor-essigsuren Natriums.

(Eingegangen am 15. August.)

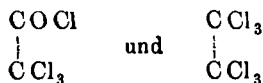
Es ist bekannt, wie glatt sich beim trockenen Erhitzen das monochloressigsure Natrium in Glycolid und Natriumchlorid spaltet, und kann man diesen Vorgang als die Einwirkung eines Haloidäthers auf das Salz einer organischen Säure auffassen.

Ich habe mir vorgenommen, das Verhalten der di- und trichloressigsuren Salze bei Einwirkung der Wärme zu untersuchen, und habe mit den letzteren angefangen.

Wenn die Reaction wie beim Monochloracetat verlief, so konnte ich hoffen, ein gechlortes Oxalsäureanhydrid,



ein neues Oxychlorid des Radicals (C---C)^{vi}, welches sich an die Seite von



stellt, zu erhalten.

Dies ist mir jedoch nicht gelungen, und die in der vorstehenden Abhandlung gegebenen Erörterungen erklären diesen Misserfolg. Nichtsdestoweniger bietet die trockene Destillation des Trichloracetates interessante Erscheinungen dar.

Alles was wir bis jetzt hierüber wissen, findet sich in einer summarischen Mittheilung von H. Kolbe¹⁾, welche bereits vor etwa vierzig

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 49, 341.