

Phasen zerlegen. Es sei mir heute erlaubt, auf eine durch doppelten Austausch vollzogene Veränderung eines Körpers hinzuweisen, den wohl die Mehrzahl der Chemiker für eine moleculare Verbindung halten wird.

Durch Vereinigung der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen kommen die bekannten, von Fritzsche beschriebenen Verbindungen zu Stande, welche, so viel mir bekannt, noch Niemand als atomistische aufzufassen Grund gefunden hat, und die deshalb zu dem Versuche besonders geeignet erschienen.

Pikrinsäure-Naphtalin $C_6H_2 \begin{matrix} (NO_2)_3 \\ OH \end{matrix} \cdot C_{10}H_8$ wird durch Brom in der Kälte nicht verändert; erwärmt man aber mit 1 Mol. Brom unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren auf 100° , so verschwindet die Farbe des Broms, indem viel Bromwasserstoff entsteht.

Das Product wurde nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus Chloroform umkrystallisirt und leicht rein erhalten.

Es sind lange, glänzende gelbe Nadeln, die dem Pikrinsäure-Naphtalin im Aeufseren ähnlich sehen, die bei 133° schmelzen, ohne sich sichtlich zu verändern, beim Abkühlen wieder erstarren und die bei der Analyse eine der Formel $C_6H_2 \begin{matrix} (NO_2)_3 \\ OH \end{matrix} \cdot C_{10}H_7Br$ entsprechende Zusammensetzung zeigten.

Pikrinsäure-Naphtalin wird also durch Austausch von Wasserstoff gegen Brom in Pikrinsäure-Bromnaphtalin übergeführt. Die Natur des letzteren wurde noch dadurch bestätigt, dafs es ohne Schwierigkeit gelingt, dasselbe mit den erwähnten Eigenschaften auch direct durch Erhitzen von Pikrinsäure mit Bromnaphtalin zu erhalten.

Wenn nun also die Veränderungen, welche der Salmiak durch doppelten Austausch erfährt, als Beweis gegen die bimoleculare Natur desselben gelten sollen, so muß man auch Pikrinsäure-Naphtalin als ein einheitliches Molecül auffassen.

In der That ist das auf den „Wechsel in der Valenz“ begründete System elastisch genug, um Alles in sich aufzunehmen.

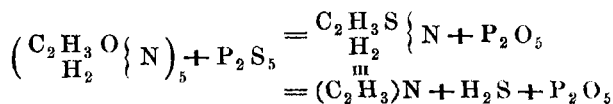
Es scheint mir aber, dafs der Ausdruck des wahren Charakters und der bestehenden Verschiedenheiten chemischer Verbindungen dadurch wesentlich leiden würde.

104. L. Henry: Ueber eine neue allgemeine Bildungsweise der Nitrile.

Kekulé's Untersuchungen haben gezeigt, mit welcher Leichtigkeit das Phosphorpentasulfid in Berührung mit gewissen organischen Verbindungen seinen Schwefel gegen Sauerstoff austauscht. Andererseits

ist bekannt, welche geringe Affinität die Nitrile im Allgemeinen zum Schwefelwasserstoff zeigen. So lassen sich z. B. die den Fettsäuren entsprechenden Nitrile nur mit größter Schwierigkeit damit verbinden; mit den aromatischen Nitrilen geht es zwar leichter, aber man weiß, mit welcher Leichtigkeit durch die verschiedenen Reagentien Schwefelwasserstoff wieder ausgeschieden wird.

Diese Umstände ließen mich vermuthen, daß es gelingen werde, die Amide durch Phosphorpentasulfid in Nitrile umzuwandeln. Bei dieser Reaction müßten sich geschwefelte Amide oder Sulfhydrate der Nitrile bilden, die sich ihrerseits sofort in freies Nitril und Schwefelwasserstoff umsetzen würden.



Meine Versuche haben diese Vermuthungen vollständig bestätigt.

Die Amide verwandeln sich in der That durch das Phosphorpentasulfid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Phosphorsäureanhydrid, sehr leicht in Nitrile.

Ich habe bis jetzt mit Acetamid, Benzamid und Oxamid gearbeitet. Die Reaction beginnt erst in der Wärme mit diesen drei Körpern.

Nachfolgend die speciellen Beobachtungen, die ich bei diesen Untersuchungen gemacht.

Acetamid.

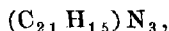
In eine geräumige tubulirte, mit einem Thermometer versehene und mit einem Kühlrohr in Verbindung gesetzte Retorte wurde das Acetamid und das Phosphorpentasulfid in den durch obige Formel ausgedrückten Verhältnissen gebracht. Durch gelindes Erwärmen schmilzt die Masse zu einer braunen Flüssigkeit, und sofort beginnt eine stürmische Entwicklung von Schwefelwasserstoff, die das Gemisch stark aufblähen macht. Gleichzeitig destillirt eine klare, gelbroth gefärbte, sehr bewegliche Flüssigkeit. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, geht die übrige Reaction und Destillation ruhig von Statten. Es bleibt schließlich eine schwarze aufgeblähte Masse in der Retorte zurück.

123 Grm. Acetamid gaben bei einer Operation ungefähr 40—45 Grm. Rohproduct, das bei 100—105° C. überging. Bei höherer Temperatur destillirt beinahe nichts mehr. Die theoretische Ausbeute beträgt 85 Grm. Das erhaltene Rohproduct ist zum größten Theil Acetonitril, es wurde zuerst mit einer concentrirten Lösung von Aetznatron, das beinahe kein Acetonitril auflöst, behandelt, darauf mit Bleioxyd geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und wieder destillirt. Der bei weitem größte Theil ging nun bei 82—85° C. über. Das reine Aceto-

nitril siedet bekanntlich bei 82° . So bereitet haftet noch ein schwacher Schwefelwasserstoffgeruch dem Acetonitril an; es ist schwierig und nur durch wiederholte Rectification davon zu befreien.

Benzamid.

Es wurde wie oben gearbeitet und dabei im Allgemeinen die nämlichen Erscheinungen beobachtet. Die Masse bläht sich viel weniger auf, was indessen auch von der geringeren Quantität Substanz (40 Grm. Benzamid), die ich anwandte, herkommen kann. Das bis gegen 200° übergehende gelbliche Destillationsproduct ist beinahe reines, nur mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Benzonitril. Ueber 200° destillirt fast nichts mehr. Nach Behandlung mit Aetznatron, Waschen und Trocknen destillirt beinahe Alles bei 187 — 188° . In Bezug auf die Natur des so gewonnenen Körpers ist Täuschung wohl nicht möglich, bei den charakteristischen Eigenschaften des Benzonitrils. Die Ausbeute betrug ebenfalls nur ungefähr 50% der theoretisch berechneten. 26 Grm. Benzamid gaben 11 Grm. Benzonitril, während diese Menge theoretisch 22 Grm. geben muß. — Nach dem Erkalten findet man in der Retorte neben dem Phosphorsäureanhydrid, das leicht an seiner weißen Farbe zu erkennen ist, eine braune schmierige Masse, die nach einiger Zeit hart und spröde wird. Dieser in beträchtlicher Menge vorhandene Körper ist unlöslich in Wasser, sogar kochendem, unlöslich oder doch nur spurenweise löslich in Alkohol und in Aether, er läßt sich sublimiren bei über 360° . Obgleich ich diesen Stoff einer speciellen Analyse nicht unterworfen, so betrachte ich ihn doch als Kyaphenin



das von Cloëz entdeckte polymere Product des Benzonitrils. Ich behalte mir indessen vor, diesen Rückstand, der die geringe Ausbeute an Benzonitril mitbedingt, einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

Auf ein polymeres Product vom Acetonitril $(C_5H_9)N_3$, dem Kyaphenin analog, ist voriges Jahr von Hrn. Bayer aufmerksam gemacht worden. Ich bin zu der Annahme geneigt, daß sich bei der Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf Acetamid dieser nämliche Körper bildet. Ich bin eben beschäftigt, denselben in den verschiedenen Rückständen aufzusuchen.

Was die Ausbeute an Nitril betrifft, so haben verschiedene Versuche ergeben, daß ein größeres Verhältniß von Phosphorpentasulfid dieselbe eher verringert als steigert.

Oxamid.

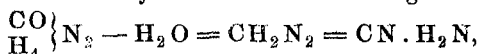
In einer kleinen Retorte wurde ein inniges Gemenge von Oxamid und Phosphorpentasulfid langsam erhitzt, auf 5 Molecüle des ersteren wurden 2 des letzteren genommen. Die Masse schwärzt sich bald, ohne indessen zu schmelzen, es bildet sich ein geringes orangegelbes Sublimat (wohl ein Sulphydrat des Cyans, wie sie von Gay-Lussac

und Wöhler entdeckt wurden), und es entwickeln sich reichliche Mengen von Gas.

Dieses Gas ist ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Cyan, es brennt mit blauer Flamme wie Schwefelwasserstoff, zeigt aber dabei an den Rändern die für Cyan charakteristische röthliche Färbung.

Durch Absorbirenlassen in Aetznatronlauge war es leicht, bedeutende Mengen Cyannatrium nachzuweisen. —

Das Phosphorpentasulfid verhält sich bei diesen Reactionen wie das Phosphorchlorid. Wie dieses stellt es ein indirectes Mittel zur Wasserentziehung dar und bewirkt dieselbe Reaction. Der Schwefelwasserstoff zeigt keine grössere Affinität zu den Nitrilen, als der Chlorwasserstoff. Obgleich ich nur 3 Amide in Betracht gezogen habe, so stehe ich doch nicht an, da diese sehr verschiedenen Reihen angehören, diese Reaction als eine allgemeine zu bezeichnen. Verschiedene Versuche sind indessen in meinem Laboratorium im Gange, um deren Anwendung zu verallgemeinern; so hoffe ich damit die Umwandlung des Harnstoffs in Cyanamid zu bewerkstelligen.



die umgekehrte Reaction der von Hrn. Williamson ausgeführten Einführung von Wasser in Cyanamid und Erzeugung von Harnstoff mittelst verdünnter Salpetersäure.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass das Phosphorpentasulfid ein Körper ist, der nach der von Kekulé angegebenen ausgezeichneten Methode mit größter Leichtigkeit dargestellt wird, dass er vollständig ungefährlich ist und überhaupt die Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten, die das Phosphorchlorid und das Phosphorsäureanhydrid in ihrer Anwendung oft haben, nicht besitzt.

Ich glaube daher, dass die angegebene Reaction zur Darstellung der Nitrile vortheilhaft angewendet werden wird.

Löwen, Juni 1869.

105. L. Henry und B. Eadsziewski: Ueber Parachlortoluidin. (Vorläufige Mittheilung.)

Das Parachlornitrotoluol, $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}(\text{NO}_2)$, das durch directe Nitrirung des Parachlortoluols mit rauchender Salpetersäure erhalten worden war, wurde auf die gewöhnliche Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt. Es wurde so ein Doppelsalz erhalten, das der Formel $\text{SnCl}_2 + 2(\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNH}_2, \text{HCl})$ entsprach. Das Zinn wurde in wässriger Lösung durch einen anhaltenden Strom Schwefelwasserstoff gefällt und unter Einleiten von Schwefelwasserstoff während des Eindampfens der Flüssigkeit die Chlorwasserstoffverbindung des Parachlortoluidins erhalten: $\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNH}_2, \text{HCl}$.