

namonitril und das Metachlorbenzoesäurenitril dargestellt. Es wurde bei ihrer Darstellung wie bei der des Acetonitrils und Benzonnitrils verfahren, auch zeigten sich bei den verschiedenen Reactionen dieselben Erscheinungen. Das Butyramid, Valeramid und Caproamid wurden durch Reaction der Chlorüre der entsprechenden Säuren auf gepulvertes kohlen-saures Ammoniak erhalten. Die feste Masse wurde mit kochendem absolutem Alkohol behandelt; dieser filtrirt und abdestillirt lässt das gebildete Amid zurück. Das Caproamid ist, soviel mir bekannt, noch nicht beschrieben worden. Es stellt eine feste weisse, perlmutterglänzende, aus kleinen krystallinischen Blättchen gebildete Masse dar. Es hat einen starken Geruch nach Fettsäure und kocht, ohne sich zu zersetzen, bei ungefähr 255° C.

Die Chlorverbindungen der Säure wurden dargestellt, indem man dreifach Chlorphosphor auf die entsprechenden Säuren reagiren liess, im Verhältniss von ungefähr drei Moleculen Säure auf zwei der Phosphorverbindung. Die Reaction findet nur durch Unterstützung von Wärme statt und es treten dabei die nämlichen Erscheinungen auf, wie bei der Darstellung des Chloracetyls nach derselben Methode.

Die kleinen Mengen der Nitrile die wir gewonnen hatten, haben wir unter anderm benutzt, um ihr Verhalten der Bromwasserstoffsäure gegenüber zu studiren. Dieselben verbinden sich in der That unter starker Wärmeentwicklung mit dieser Säure, angewandt im gasförmigen Zustande. Die Bromwasserstoffverbindungen des Butyro-, Valero-, Capro- und Cinnamonitrils sind fest und krystallisirbar. Diejenige des Cuminonitrils stellt eine amorphe glasartige Masse dar. Das Cinnamonitril, als nicht gesättigte Verbindung, schien uns besonders interessant in Bezug auf sein Verhalten gegenüber den Wasserstoffverbindungen der Halogene. Wir werden daher bei einer spätern Gelegenheit auf diesen Gegenstand zurückkommen.

In Hinsicht auf die neu ausgeführten Reactionen glauben wir zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass die Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf die Amide eine allgemeine Methode zur Gewinnung der Nitrile, wenigstens der einatomigen, darstellt.

Löwen, im Juli 1869 (in Berlin eingegangen im October).

169. L. Henry: Ueber einige geschwefelte Isopropylverbindungen

Gerade im Besitze einer, als Nebenproduct bei der Bereitung des Allyljodürs gewonnenen Quantität Isopropyljodür, habe ich mich entschlossen, die bis jetzt noch unbekanntten geschwefelten Isopropyläther daraus darzustellen. Ich habe das Monoisopropylsulfür, das Hydro-

isopropylsulfür und das Cyanoisopropylsulfür bereitet. Diese Körper wurden durch die gewöhnliche Methode gewonnen, nämlich Einwirkung des Isopropyljodürs auf das Monoschwefelkalium, das Hydroschwefel- und endlich das Schwefelcyankalium in betreffender alkoholischer Lösung. Zur Gewinnung der Monoschwefel- und der Schwefelcyanverbindung muss das Gemisch in wohl verschlossenen starken Flaschen während einiger Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt werden. Die Darstellung der Hydroschwefelverbindung geht viel leichter von Statten; sie gelingt durch gelinde Erwärmung des Gemisches an einem aufwärts gerichteten Destillirapparat. Der gebildete Aether wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser niedergeschlagen, die nun oben aufschwimmende ölige Schicht mit Wasser gewaschen, getrocknet über Chlorcalcium und rectificirt.

Die so gewonnenen Körper stellen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten dar, sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sowie in Aether. Im Allgemeinen sind sie den entsprechenden Aethylverbindungen zum Verwechseln ähnlich, so haben sie denselben unangenehmen stinkenden Geruch, sind leichter wie Wasser und geben dieselben Reactionen, nur sind sie etwas weniger flüchtig als die entsprechenden Aethylverbindungen. Es ist indessen bekannt, dass der Isopropylalkohol sich überhaupt nur durch den um einige Grade höher gelegenen Siedepunkt vom Aethylalkohol unterscheidet.

Schwefelcyan-Isopropyl, $C_3 H_7 \cdot C N S$.

Dieses kocht in constanter Weise bei $149-151^{\circ} C$. Sein specifisches Gewicht ist $= 0,963$ bei 20° . Aehnlich wie die Schwefelcyanverbindung des Methyls gehört auch diese nicht in die Gruppe des Senföls, denn sie verbindet sich nicht mit Ammoniak. Nach wochenlangem Stehen in Berührung mit wässrigem Ammoniak war keine Veränderung eingetreten. Dieser Umstand ist ziemlich auffallend, da das nach derselben Methode bereitete Schwefelcyanallyl sich dem natürlichen Senföl identisch verhält.

Schwefelisopropyl, $(C_3 H_7)_2 S$.

Sein Siedepunkt liegt bei 105° . Wie das Schwefeläthyl bildet es mit verschiedenen Chlormetallen krystallinische Verbindungen. So bildet es in einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid einen weissen, aus krystallinischen Nadeln gebildeten Niederschlag, entsprechend der Formel: $(C_3 H_7)_2 S; Hg Cl_2$.

Hydroschwefel- oder Mercaptanisopropyl, $(C_3 H_7) H S$.

Sein Siedepunkt liegt bei 45° . Es reagirt energisch auf Quecksilberoxyd und giebt ein weisses Pulver, das sich in kochendem Alkohol löst und durch Erkalten in weissen Blättchen krystallisirt. Diese

entsprechen der Formel $(C_3H_7)_2HgS_2$. Die alkoholische Lösung des Mercaptanisopropyls fällt die Bleisalze gelb, essigsäures Kupfer weiss, die Quecksilberoxydverbindungen ebenfalls weiss u. s. w.

170. K. A. Heintz: Ueber einige Derivate der Oxybenzoesäure.

Oxybenzoesäure, die nach der Barth'schen Methode durch Schmelzen von sulfobenzoesaurem Kalium mit Kalihydrat dargestellt wurde, liefert ihren Diäthyläther, wenn 1 Mol. der Säure mit 2 Mol. Kalihydrat und 2 Mol. Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 140° erhitzt wird. Dieser Aether $C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \cdot COOC_2H_5$, ein klares, farbloses Oel, siedet bei 263° . Aus sehr verdünnter alkoholischer Lösung scheidet er sich in mikroskopisch kleinen Krystallen ab. Sein spec. Gew. ist bei 0° 1,0875, bei 20° 1,0725, bezogen auf Wasser der entsprechenden Temperatur. Der Ausdehnungcoefficient des flüssigen Aethers berechnet sich somit auf 0,000735.

Durch Verseifung der beschriebenen Substanz mit Kalilauge, besser mit alkoholischer Kalilösung, entsteht das Kalisalz der Aethoxybenzoesäure, aus welchem die Säure selbst $C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \cdot COOH$ durch Mineralsäuren leicht gefällt wird. Sie schmilzt bei 137° , ist unzersetzt sublimirbar und stellt weisse Prismen dar. Ihre Alkalisalze sind sehr schwer krystallisirt zu erhalten, bedeutend leichter und zur Analyse geeignet das Barium-, Calcium- und Silbersalz.

Der bereits auf anderem Wege dargestellte Oxybenzoesäuremonäthyläther $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOC_2H_5$ bildet sich auch durch Erhitzen von Oxybenzoesäure und Kalihydrat, oder — vortheilhafter — trockenem oxybenzoesaurem Kalium, mit Jodäthyl als ziemlich farbloses, dickflüssiges Liquidum, das bei etwa -12° zu weissen Krystallen erstarrt. Aus Wasser umkrystallisirt, zeigte der feste Aether den Schmelzpunkt 72° .

Acetoxybenzoesäure $C_6H_4 \cdot OOCCH_3 \cdot COOH$ lässt sich durch Einwirkung von Chloracetyl auf Oxybenzoesäure und ebenso auf oxybenzoesaures Natrium leicht darstellen. Die meistens schwach gelblich gefärbten Krystalle schmelzen bei 126 — 127° , lassen sich nicht ohne Zersetzung sublimiren und werden von Alkalien und alkalischen Erden mit grösster Leichtigkeit unter Bildung von acetoxybenzoesauren Salzen gelöst.

Mehrere Versuche, Oxybenzoesäure-Abkömmlinge zu gewinnen, welche Kraut's Salicylosalicylsäure, Tri- oder Heptasalicylsäure isomer wären, blieben erfolglos.

Dr. A. Ladenburg's Laboratorium.

Heidelberg, im Juli 1869 (in Berlin eingegangen im October).