

Schwefel nicht die geringe, sondern vielmehr die grosse specif. Wärme auffallend. Für den Kohlenstoff (ebenso für Bor, Silicium) beträgt  $\frac{s, P}{n}$ : 2,8. Obgleich das wahre Moleculargewicht des Kohlenstoffs nicht bekannt ist, so muss sein Molecül doch aus mehreren Atomen bestehen, was durch die geringe specif. Wärme bestätigt wird. Mendelejeff vergleicht ferner  $H^2O$  und  $H^2O^2$  mit  $O^2$  und  $O^3$ , ebenso  $H^2S$ ,  $H^2S^3$ ,  $H^2S^5$  mit  $S^2$ ,  $S^4$  und  $S^6$ ;  $PH^3$  und  $P^2H^4$  mit  $P^4$ . Da der Kohlenstoff sich mit Wasserstoff ausser zu  $CH^4$ ,  $C^2H^2$ , auch zu  $C^{10}H^8$ , überhaupt zu  $C^nH^{2n}$  verbindet, so müssen verschiedene Modificationen des Kohlenstoffs existiren,  $C^2$ ,  $C^3$ ,  $C^n$ , wo  $n$  sehr gross sein kann, wie in der Kohle, im Graphit und am grössten im Diamant.

## Mittheilungen.

### 222. L. Henry: Untersuchungen über die ätherartigen Abkömmlinge der mehrwerthigen Säuren und Alkohole.

(Zweiter Theil.)

#### Anisderivate.

Ich habe in einer früheren Veröffentlichung\*) die Verschiedenheiten bezeichnet, welche man, nach verschiedenen Gesichtspunkten, zwischen den einfachen Wasserstoffverbindungen und den entsprechenden methylirten und äthylirten Verbindungen feststellt. Ich habe da zum Theil die Aufmerksamkeit auf die Beständigkeit gelenkt, welche im allgemeinen die Methoxyl-  $CH_3O$  und Aethoxyl-  $C_2H_5O$  Gruppen gegen den fünffach Chlorphosphor und fünffach Bromphosphor zeigen. Ich hatte in dieser Notiz nur auf die eigentlichen sogenannten Alkohol-Verbindungen und ihre ätherartigen Derivate Rücksicht genommen, in der Erwartung, dass ich zur Stütze dieser allgemeinen Ansichten neue experimentelle Beweise würde beibringen können\*\*). Ich glaube, schon jetzt darthun zu können, dass man bei den Phenol-Verbindungen zwischen den Hydroxylverbindungen und ihren ätherartigen Abkömmlingen analoge Beziehungen findet.

Wie fundamental auch sonst die Verschiedenheiten sein mögen, welche die Phenole von den wirklichen Alkoholen trennen:

\*) Diese Berichte II, S. 276.

\*\*\*) Ich habe verschiedene Aethyl-Verbindungen, neutrale und alkoholische Aether, sowie die Aether der Glycol-Milch-Aepfel-Wein-Citronen-Säure der Einwirkung von  $PCl_5$  unterworfen; obgleich meine Untersuchungen hierüber noch nicht völlig abgeschlossen sind, kann ich schon jetzt mit Recht behaupten, dass bei den verschiedenen Reactionen die Aethoxyl-  $C_2H_5O$  Gruppe unangegriffen geblieben ist.

Die Hydroxylgruppe des Phenols ist bekanntlich eben so leicht und auf dieselbe Weise durch  $\text{PCl}_5$  angreifbar wie die Hydroxylgruppe der Alkohole; ebenso trifft es gemäss einer natürlichen Consequenz zu, dass die Methoxyl-  $\text{CH}_3\text{O}$ , Aethoxyl-  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , u. s. w.-Gruppen der Einwirkung dieses Reagens gleich beständig Widerstand leisten, sei es, dass sie zu den Phenolen oder wahren Alkoholen gehören. Bei der Einwirkung von fünffach Chlorphosphor formen sich die phenolartigen Hydroxylgruppen auf eine allgemeine Weise um; diejenigen wenigstens, welche nur einmal die Hydroxylgruppe enthalten, bilden, welches auch die Rolle sei, welche die Gruppen spielen oder der Typus, zu dem sie gehören, entsprechende Chlorderivate durch Ersetzung des  $\text{HO}$  durch  $\text{Cl}$ . Ich glaube, dass es unnöthig ist, für diese allgemeinen, wohlbekannten Thatsachen Beispiele anzuführen.

Die ätherartigen Phenolverbindungen verhalten sich anders. Wir haben dafür den Beweis in der Natur und der Zusammensetzung derjenigen Producte, welche im allgemeinen aus den Anisverbindungen durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  entstehen\*).

Es sei mir erlaubt, hier einige Thatsachen anzuführen.

Anissäure  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{HO}$  giebt, mit  $\text{PCl}_5$  behandelt Anisylchlorür  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{Cl}$ ; unter denselben Bedingungen giebt Anissäureamid  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CON} \end{matrix} \text{H}_2$ , wie wir weiter sehen werden, Anisnitril  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CN} \end{matrix}$ .

Diese zwei Reactionen sind besonders lehrreich, wenn wir sie mit denen zusammenstellen, welche unter ähnlichen Umständen bei zwei mit diesen analogen phenolartigen Hydroxylverbindungen stattfinden, nämlich der Salicylsäure, welche Metachlorbenzoylchlorür  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{Cl}$  giebt, und der Amidosalicylsäure, die Metachlorbenzonnitril  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{CN} \end{matrix}$  bildet\*\*).

Der zweite Fall, in dem man sich ein Molecül Wasser abspalten sieht, dessen Elemente zwei verschiedenen Theilen des Amids angehören, scheint mir zumal geeignet zu sein, die ganz besondere Festigkeit erkennen zu lassen, welche die  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe dem  $\text{PCl}_5$  entgegensetzt.

\*) Die Constitution der Anissäure ist — Dank den Untersuchungen der HH. Saytzeff und Ladenburg — wohl bekannt; es ist mehr als ausreichend nachgewiesen, dass die Anissäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$  nichts ist als Methylparaoxybenzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{HO}$ .

\*\*\*) S. meine Notiz in den Berichten, II, S. 490.

Anisaldehyd,  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2O \\ CHO \end{matrix}$  wurde schon bei gewöhnlicher Temperatur von  $PCl_5$  lebhaft angegriffen. Behandelt man das bei der Reaction erhaltene Product mit Wasser, so wird der anfänglich vorhandene Aldehyd unverändert zurückgebildet. Dieser Umstand beweist schon an sich, dass bei dieser Operation die  $CH_3O$ -Gruppe nicht angegriffen wird und dass die Umwandlung des Aldehyds auf einer andern Seite des Molecüls stattgefunden hat, sonst hätte man nach dem Behandeln mit Wasser Parachlorbenzoesäurealdehyd  $C_6H_4 < \begin{matrix} Cl \\ COH \end{matrix}$  erhalten\*).

Ich will endlich hinzufügen, dass bei der Einwirkung auf Anethol  $C_{10}H_{12}O$  (oder  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3O \\ C_3H_5 \end{matrix}$  nach Hrn. Ladenburg) [eine Verbindung, die, da sie als Ausgangspunkt für die Darstellung von Anisverbindungen im allgemeinen dient, welches auch ihre Constitution und chemische Bezeichnung sein möge, nothwendig, ebenso wie die Anisderivate selbst die Gruppe  $CH_3O$  enthalten müsste] der fünffach Chlorphosphor sich wie ein Gemenge von  $PCl_3$  und freiem  $Cl_2$  verhält und den Körper in Anetholchlorür  $C_{10}H_{11}ClO$  oder  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3O \\ C_3H_4Cl \end{matrix}$  umwandelt\*\*).

Ich will diese Mittheilung mit der Beschreibung von Anisnitril und seinen einfach nitrirten Abkömmlingen schliessen, Verbindungen, welche die Reihe der bisher bekannten Anisderivate vervollständigen sollen.

Anisnitril oder Methylparoxybenzoylnitril  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3O \\ CN \end{matrix}$ .

Ich erhielt diesen Körper aus dem Anisamid  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3O \\ CONH_2 \end{matrix}$  unter verschiedenen Umständen:

1) durch Entwässerung des Amids ohne Einwirkung von Wärme allein.

Das Anisamid schmilzt bei  $137-138^\circ$ ; wird es in einer kleinen ubulirten Retorte schnell erhitzt, so destillirt es allmählig fast unzersezt gegen  $295^\circ$  über und sublimirt in breiten Blättchen; wird es längere Zeit über seinen Siedepunkt erhitzt, so verwandelt es sich, indem es Wasserdampf und ein wenig Ammoniak abgibt, theilweis in Nitril; das Nitril destillirt, mehr oder weniger mit unverändertem Amid vermischet über; durch eine einfache Behandlung mit Aether,

\*) Es schien mir aus mehreren Gründen von Interesse zu sein, das Studium der Einwirkung von  $PCl_5$  auf Anisaldehyd wieder aufzunehmen. Ich werde nächstens in einer andern Veröffentlichung die Resultate meiner Untersuchungen über diesen Punkt bekannt machen.

\*\*) Ladenburg, Berichte II, S. 371.

der das Nitril sehr leicht löst, gelingt es, die beiden Körper zu trennen.

2) Durch Einwirkung von fünffach Schwefelphosphor.

Diese Reaction ist der analog, welcher zum Theil auch die andern aromatischen Amide unterworfen sind. \*)

3) Durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf das Amid.

Man destillirt in einer kleinen tubulirten Retorte, die in ein Kühlrohr passt und mit einem Thermometer versehen ist, ein Gemisch von Amid und fünffach Chlorphosphor, und zwar wendet man beide Verbindungen im Molekularverhältniss an. Die Reaction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur; es spaltet sich HCl ab; die Masse schmilzt, erhitzt wird sie allmählig gelb, alsdann braun. Bei dieser Destillation geht Anfangs Phosphoroxychlorid,  $\text{POCl}_3$ , über, sodann erhöht sich die Temperatur schnell auf  $250^\circ$  —  $255^\circ$ , wo sie constant bleibt; es destillirt dann eine farblose Flüssigkeit über, die in dem Kühlrohr zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt; in der Retorte bleibt ein geringer kohligter Rückstand.

Es ist dies die richtige Weise, Anisnitril darzustellen, wie schliesslich alle flüchtigen aromatischen Nitrile. Die Reaction verläuft sehr glatt und die Ausbeute ist beträchtlich; weil die Methyloxy- $\text{CH}_3\text{O}$  Gruppe bei der Berührung mit  $\text{POCl}_3$  das Amid bildet, vermeidet man die grossen Verluste, denen man ausgesetzt ist, wenn man  $\text{PCl}_5$  auf die phenolartigen Hydroxylderivate einwirken lässt, wie das bekanntlich bei der Bereitung von Metachlorbenzonitril  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{CN} \end{matrix}$  aus dem Amid und Salicylsäurenitril geschieht.

Eine einzige Krystallisation aus Aether genügt, um das Product im Zustand absoluter Reinheit zu erhalten.

Das Anisnitril ist ein Körper von bemerkenswerthem Aussehen; man erhält ihn durch freiwillige Verdunstung aus ätherischer Lösung in dicken, ein bis zwei Centimeter langen, langgezogenen Krystallen, die schiefe rechteckige Prismen zu sein scheinen. Die Krystalle sind weiss und glänzend, sie besitzen einen durchdringenden, eigenthümlichen, unangenehmen, ranzigen Geruch.

Der Körper ist selbst in kaltem Aether sehr löslich; Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoff lösen ihn gänzlich; in kaltem Wasser ist er unlöslich, aber ziemlich löslich in heissem, woraus er sich beim Erkalten in Gestalt kleiner Nadeln wieder abscheidet. Er schmilzt bei  $56^\circ$  —  $57^\circ$  zu einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit, die sich beim Erkalten in eine harte, spröde, krystallinische Masse verwandelt; er siedet ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Druck bei  $253^\circ$  —  $254^\circ$  (uncorrig.).

\*) Siehe meine Mittheilung in den „Berichten“ II, pag. 805.

Rauchende Salpetersäure verwandelt ihn in seine Nitroverbindung  $C_6H_3NO_2 < \begin{matrix} CH_3O \\ CN \end{matrix}$ . Wenn man ihn in einer zugeschmolzenen Röhre mit einer mässig concentrirten Lösung von kaustischem Kali einige Zeit auf  $120^0 - 130^0$  erhitzt, so bildet er Anissäure zurück (Schmelzpunkt  $175^0$ ).



Dieser Körper entsteht, wie ich schon gesagt habe, bei Einwirkung von Salpetersäure auf Anisnitril.

Sehr concentrirte Salpetersäure löst schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Gasabgabe das Anisnitril, indem sie sich lebhaft roth färbt und stark erhitzt; man muss kühlen und darf das Nitril jedes Mal nur in kleinen Portionen in die Säure eintragen. Beim Hinzufügen einer grossen Menge Wassers zu der Flüssigkeit fällt die Nitroverbindung in Form einer weissen, flockichten, voluminösen Masse aus.

Das Nitroanisnitril krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung bei der Abkühlung in kleinen weissen Nadeln von perlmutterähnlichem Ansehen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (namentlich in heissem), in Aether u. s. w.; er schmilzt bei  $149^0 - 150^0$  zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich beim Erkalten in eine krystallinische Masse verwandelt, welche nach einiger Zeit zerfällt und sich in glänzenden dünnen Platten auseinanderblättert; ein wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt der Körper in durchsichtigen, dünnen Lamellen.

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Körper wurden alle analysirt. Die Einzelheiten der Analysen finden sich in einer in dem Bulletin der Königl. Belgischen Akademie der Wissenschaften veröffentlichten Mittheilung.

Ich werde in einer späteren Veröffentlichung Beobachtungen über die Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf die Anisole und die ätherartigen Methyl-, Aethyl- u. s. w. Verbindungen des Phenols veröffentlichen.

### 223. Jul. Thomsen: Ueber eine neue den Platinbasen angehörige Gruppe von Doppelchloriden.

Wenn man Platinchlorürammonium ( $PtCl + NH^3 \cdot HCl$ \*) mit Ammoniak behandelt, bildet sich bekanntlich die Chlorverbindung der zweiten Reiset'schen Platinbasis ( $PtCl, NH^3$ ).

\*) Ich benutze in dieser Mittheilung die Aequivalentbezeichnung.