

silber ersetzt wäre und man müsste schreiben $\text{Sn}(\text{Hg}_2)\text{Cl}_4$, eine Formel, welche durch die Eigenschaft der Verbindung, unzersetzt sublimierbar zu sein, eine gewisse Berechtigung erhält. Jedenfalls verdient der Körper ein genaues Studium, das ich unternehmen werde.

240. L. Henry: Untersuchungen über Aether-Derivate der Säuren und der Alkohole.

(Dritter Theil.)

Aetherderivate des Phenols.

Nachfolgende Notiz dient als Ergänzung derjenigen, die ich der Chemischen Gesellschaft für ihre Sitzung vom 8. November vorgelegt habe^{*)}. Ich hob dort hervor, dass die Molecülgruppen der Phenoläther mit Methyloxyl CH_3O , Aethyloxyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ u. s. w., dem Pentaphosphorchlorid und dem Pentaphosphorbromid gegenüber denselben Widerstand zeigen, wie dieselben Molecülgruppen der eigentlichen Aether.^{**)} Zum Beweise hierfür führte ich verschiedene Reactionen von Anisyl-Methylparaoxybenzoe-Verbindungen an.

Von dem nämlichen Gesichtspunkte aus habe ich nun zwei gewöhnliche Phenoläther, das Methylphenol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3\text{O})$ und das Aethylphenol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ der Untersuchung unterworfen.

Soviel mir bekannt, ist die Einwirkung von Phosphorchlorid und von Phosphorbromid auf die Phenoläther noch nicht untersucht worden. Man hat aus der Analogie, die zwischen den Hydroxylderivaten und ihren correspondirenden ätherischen Abkömmlingen besteht, den Schluss gezogen, dass diese Reaction dieselbe sein wird, wie mit den Phenolen selbst, so dass (HO) durch Cl oder Br ersetzt wird, unter Bildung von POCl_3 und POBr_3 und dem Haloidäther. Als Beweis hierfür mag die Stelle in Kekulé's Lehrbuch der org. Chemie^{***)} dienen, wo er sagt: „Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids ist noch nicht versucht, voraussichtlich wird aus Methoxybenzol (Anisol) Methylchlorid und Monochlorbenzol erhalten werden u. s. w.“

Die ausgeführten Versuche bestätigen diese Voraussetzungen nicht.

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid und Phosphorbromid auf die Phenoläther, bleiben die Gruppen CH_3O und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ unangegriffen; PCl_5 und PBr_5 verhalten sich wie Gemische von PCl_3 und freiem Cl_2 oder von PBr_3 und freiem Br_2 , es bilden sich $\text{P}\overset{\text{Cl}}{\text{Cl}}_3$

^{*)} Diese Berichte, 1869, No. 17.

^{**)} Diese Berichte 1869, pag. 276.

^{***)} Lehrb. org. Chem., Th. III., pag. 71.

und PBr_3 , die überdestilliren und Monochlor- oder Monobrom-phenol-äther neben HCl oder HBr .

Diese Reactionen verlaufen glatt, die Einwirkung findet erst in der Wärme statt, so dass die Operation einer von Phenoläther mit PCl_5 oder PBr_5 gleichkommt.

Die so erzeugten Haloidäther wurden durch Waschen mit einer Lösung von kohleusaurem, dann von caustischem Natron durch darauf folgendes Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren rein dargestellt.

Methyl- und Aethylphenol wurden mit PCl_5 behandelt, das Methylphenol allein mit PBr_5 .

Monochlormethylphenol. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{CH}_3\text{O})$.

Dieser Körper stellt eine bewegliche, farblose, nicht unangenehm nach Phenoläther riechende Flüssigkeit dar. Er ist unlöslich in Wasser und in den caustischen Alkalien, löslich in Alkohol, sowie in Aether u. s. w. Er ist schwerer wie Wasser; bei $+9$ ist sein spec. Gew. = 1,182, sein Kochpunkt liegt bei 200°C . (nicht corrigirt.) Von concentrirter Salpetersäure wird der Körper in der Kälte ohne Gasentwicklung und unter Wärmeentwicklung aufgelöst, durch Wasser wird in dieser Lösung ein Niederschlag erzeugt, der noch nicht analysirt worden ist.

Monochloräthylphenol. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$.

Dieser Körper gleicht in seinen äussern Eigenschaften vollständig dem vorigen. Sein spec. Gew. bei $+9$ ist = 1,106; der Siedepunkt liegt bei 210°C . (ohne Correct.)

Monobrommethylphenol (-anisol), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{CH}_3\text{O})$, wurde schon von mehreren Chemikern und auf verschiedene Art erhalten. Der Körper, den ich durch obige Reaction bekommen habe, siedet bei 220°C . (ohne Correct.), sein spec. Gew. ist = 1,494 bei $+9^\circ\text{C}$. Er entspricht in allen seinen äussern Eigenschaften den schon in verschiedenen Werken verzeichneten.

Die diesen Körpern entsprechenden Analysen hefinden sich im Bulletin der Königl. Academie der Wissenschaften für Belgien, December 1869.

Die Einwirkung von PCl_5 auf verschiedene Phenol- und Alkohol-Aether, scheint mir interessante Reactionen und zahlreiche Derivate geben zu wollen. Ich bin mit dem Studium der Einwirkung von PCl_5 auf verschiedene Amide beschäftigt. So können die Aether der Amidosäuren solche der Cyansäuren geben.



Löwen im December 1869.