

Mittheilungen.

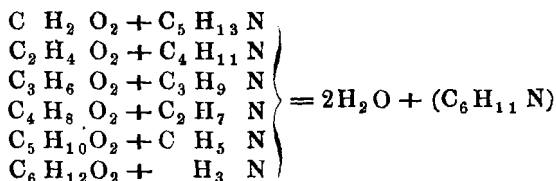
231. A. W. Hofmann: Zur Geschichte der Nitrile.

(Eingegangen während der Ferien.)

In einem im Herbst 1867, kurze Zeit nach Entdeckung der Umwandlung der Monamine in Isonitrile mittels Chloroform veröffentlichten Aufsätze*) findet sich folgender Passus:

„Die neuen durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine gebildeten Cyanüre, welche ich kennen gelehrt habe, obschon in unzweideutiger Weise von den Nitrilen verschieden, zeigen gleichwohl eine bemerkenswerthe Analogie mit diesen Körpern. Diese Analogie zeigt sich zumal in der Umbildung, welche beide Körpergruppen unter dem Einflusse des Wassers erleiden. Angesichts dieser gleichartigen Umbildung beider Reihen musste sich nothwendig die Frage aufwerfen, ob man die Cyanüre nicht auf dem Wege erhalten könne, auf dem man den Nitrilen begegnet? Wenn man das Capronitril, welches durch Wasserzufuhr in Capronsäure und Ammoniak übergeht, durch Entwässerung des Ammoniumcapronats mittels Phosphorsäure-Anhydrid sich bilden sieht, durfte man nicht erwarten, dass sich bei gleicher Behandlung das Amylaminformat in Cyanamyl (Isocyanamyl) verwandeln werde, dessen Zersetzung unter dem Einfluss des Wassers die Rückbildung von Ameisensäure und Amylamin veranlasst? Gelang es aber, das Isocyanamyl durch Entwässerung zu erzeugen, so war damit die Basis für eine allgemeine Auffassung des Nitrils aus Cyanür gewonnen.

Im Sinne dieser Auffassung erscheinen Isocyanamyl und Capronitril als die Endglieder einer Kette von Isomeren, zwischen denen alsbald eine ganze Reihe von Zwischengliedern in Sicht treten. Diese Zwischenglieder mussten durch Entwässerung des Butylaminacetats, des Propylaminpropionats, des Aethylaminbutyrats und Methylaminvalerats erhalten werden.



Ich bin noch nicht im Stande gewesen, die Zwischenglieder dieser Reihe zu realisiren. Die wasserfreie Phosphorsäure, welche die Ammoniaksalze mit vollendeter Reaction angreift, bedingt tiefer gehende Umbildungen, wenn sie auf die Salze der primären Monamine ein-

*) Hofmann, Compt. Rend. Rept. 9. 1867.

wirkt. Wahrscheinlich würde sich der Versuch glücklicher gestalten, wenn man statt der Monaminsalze die entsprechenden Monaminamide in Anwendung brächte.“

In einer im October 1868, also ein Jahr nach Veröffentlichung meines Aufsatzes erschienenen Abhandlung stellt Hr. Mendelejeff*), dem mein Aufsatz offenbar unbekannt geblieben war, eine Reihe von Betrachtungen über die Natur der Nitrile an, die dann schliesslich zu den in der citirten Abhandlung ausgesprochenen Ansichten führen:

„Da sich,“ sagt Hr. Mendelejeff, die Alkoholbase dem Ammoniak analog verhalten, so leiten sich aus ersteren substituirte Nitrile ab, z. B. für C_5H^9N u. s. w.

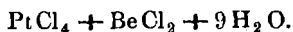
232. Julius Thomsen: Ueber Berylliumplatinchlorid.

(Eingegangen am 28. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Verbindungen des Platinchlorid mit den Chloriden der Metalle der Magnium-Reihe sind, von Hr. H. Topsøe, Assistenten am hiesigen Laboratorium, krystallographisch bestimmt worden, und es haben sich zwei Reihen von Salzen mit 6 und 12 Moleculen Wasser gezeigt, die beide holohexagonale Krystalle bilden und einem Rhomboëder von 127° und $113^\circ 30'$ entsprechen. Ich versuchte deshalb eine ähnliche Berylliumverbindung darzustellen, um eine neue Thatsache zur Beantwortung der Frage zu erhalten, ob Beryllium der Magniumgruppe angehöre.

Durch Digestion mit Bromwasser trennt man leicht das Berylliumhydrat von dem darin enthaltenen Ammoniak, und durch Auflösen des auf diese Weise gereinigten Hydrats in salzsaurem Platinchlorid und Einengung der Lösung krystallisirt die Verbindung.

Das Berylliumplatinchlorid ist sehr leicht löslich in Wasser, krystallisirt aber leicht und rasch aus der concentrirten Lösung, so dass es sich leicht umkrystallisiren lässt. Es zerfliesst in feuchter Luft, hält sich aber unverändert in trockner Luft. Es bildet ein orangefarbenes, stark krystallinisches Pulver, wenn es schnell auskrystallisirt worden ist; bei langsamer Krystallisation bilden sich kurze Prismen von quadratischem oder sechsseitigem Durchschnitt mit Winkeln von 90° und 135° . Unter dem Mikroskop krystallisirt, bildet es quadratische, sechsseitige oder achtseitige Tafeln mit den genannten Winkeln; seltenes Octaëder, scheinbar dem quadratischem System angehörend. Die Zusammensetzung ist



*) Mendelejeff, Zeitschr. f. Chem. N. F. IV, 658.