

haupt verbinden oder nicht, entscheiden liesse. Auch die Thatsache, dass sich das Acetocinnamon mit saurem schwefligsaurem Kali vereinigt, ist nicht entscheidend, da diese Verbindung in dem vorliegenden Fall sich mehr als Keton einer Phenylacrylsäure verhält, insofern der Benzolkern mit dem CO des Ketons nur in entfernter Verbindung steht.

Halle, den 15. März.

86. Louis Henry: Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren.

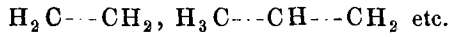
Achter Theil.

Ueber das Methylenmonocyanhydrin $\text{CN} \cdots \text{CH}_2(\text{HO})$.

(Eingegangen am 10. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das Monocyanhydrin des Methylen $\text{CN} \cdots \text{CH}_2(\text{HO})$ oder das Nitril der Glycolsäure existirt noch nicht, und ich sehe keine Möglichkeit, es nach den gewöhnlichen Methoden, sei es durch Synthese, sei es durch Analyse, zu erhalten.

Die Reaction des Methylenmonochlorhydrins, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{Cl}$ auf KCN könnte ohne Zweifel dieses Produkt geben, aber auch dieses Monochlorhydrin existirt nicht, und ich glaube nicht, dass man es darstellen wird; denn es scheint mir ebenso unmöglich, an dasselbe Atom C die Radicale Cl und HO zu fesseln, als zwei HO. Als Beweis verbinden sich die Aldehyde $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdots \text{CHO}$ und Acetone $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2 \cdots \text{CO}$, Oxyde zweiatomiger Radicale, keineswegs mit HCl, um die Monochlorhydrine $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdots \text{CH}(\text{OH})\text{Cl}$ und $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2 \cdots \text{C}(\text{OH})\text{Cl}$ zu geben, während die isomeren Oxyde der Glycole, wie



sich sehr lebhaft damit verbinden und das Aethylenmonochlorhydrin $(\text{OH})\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2\text{Cl}$ und Propylenmonochlorhydrin



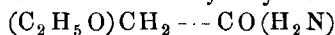
liefern.

Ebenso wenig kann man erwarten, das Nitril $\text{CN} \cdots \text{CH}_2(\text{OH})$ auf dieselbe Weise wie die gewöhnlichen Nitrile zu erhalten, nämlich durch Wasserentziehung aus dem Amide der Glycolsäure $(\text{OH})\text{CH}_2 \cdots \text{CO}(\text{H}_2\text{N})$ mittelst dazu geeigneter Agentien; wie PCl_5 , P_2O_5 etc. Diese müssen zu gleicher Zeit die Seite Amid $\cdots \text{CO}(\text{H}_2\text{N})$ und die Seite Alkohol $(\text{OH})\text{CH}_2 \cdots$ des Moleküls angreifen. Es ist sicher, dass man mit PCl_5 das einfach gechlorte Acetonitril $\text{ClCH}_2 \cdots \text{CN}$ er-

halten wird, wie ich früher das Chlorobenzonitril $C_6H_4Cl \cdots CN$ ¹⁾ mit PCl_5 aus dem Amid der Salicylsäure $C_6H_4(HO) \cdots CO(H_2N)$ erhalten habe. Es ist schwer vorherzusehen, was P_2O_5 geben wird. Ich hoffe auf diesen Punkt in einer späteren Mittheilung zurückzukommen. Die einzige Methode, welche fähig ist, das Nitril der Glycolsäure $CN \cdots CH_2(OH)$ zu geben, ist die Vereinigung des Formalaldehyds CH_2O mit wasserfreier Blausäure.

Die Kenntniss der Einwirkung der wasserfreien Blausäure auf Acetaldehyd $CH_3 \cdots CHO$ ²⁾ und auf Aceton $CH_3 \cdots CO \cdots CH_3$ ³⁾ giebt eine ungefähre Sicherheit, dass die Vereinigung sich vollziehen wird. Ich bedauere, noch nicht zur Ausführung dieses wichtigen Experimentes gekommen zu sein. Da man aus den angeführten Gründen das Nitril der Glycolsäure $CN \cdots CH_2(HO)$ bis jetzt nicht erhalten kann, so habe ich ein Nitril der Alkoholderivate, das der Aethyl-Glycolsäure $CN \cdots CH_2(C_2H_5O)$ dargestellt,

Dieses Produkt lässt sich leicht durch die Reaction von Phosphorsäureanhydrid auf das Amid der Aethyl-Glycolsäure



darstellen. Man destillirt das Gemisch beider Körper zu gleichen Molekülen auf dem Sandbade in einer wegen des Aufschäumens der Masse hinlänglich geräumigen Retorte. Die Reaction findet nur in der Wärme statt. Das Thermometer steigt während der Destillation nicht über $100-105^\circ$. Die Masse verkohlt nur gegen das Ende der Operation leicht.

Die Reaction ist glatt. 20 Gr. von dem Aethylglycolamid haben mir in zwei Operationen 10 Gr. Produkt gegeben, nach der Theorie hätte ich 16 Gr. erhalten müssen. Dieser Verlust rührt ohne Zweifel daher, dass ein Theil des Productes in der Metaphosphorsäure als eine pechartige, schwammige Masse haften bleibt, woraus ihn die Hitze schwer vertreibt.

Das rohe Produkt der Destillation ist merkwürdig rein; es destillirt constant und nach der ersten Rectification beinahe gänzlich gegen 134° .

Ich habe constatirt, dass dieses Nitril gleichfalls durch Einwirkung von PCl_5 auf das Aethylglycolamid erhalten werden kann; aber während die Reaction dieses Körpers auf die Amide der aromatischen Körper glatt ist und leicht die Nitrile giebt ⁴⁾, so ist sie auf die Amide der Fettsäurereihe sehr schwierig. Man kann sich dieser Methode der Darstellung für die Nitrile der Fettsäurereihe im Allgemeinen nicht bedienen.

¹⁾ Diese Berichte II, 490.

²⁾ A. Gautier und Maxwell Simpson. Comptes rendus 6, pag. 414.

³⁾ Urech. Annalen 164, pag. 2 ff.

⁴⁾ Diese Berichte II, pag. 666.

Ich habe schon früher diesen analoge Thatsachen constatirt, welche ich bei Gelegenheit des Oxamethans zur Kenntniss gebracht babe.¹⁾

Ich habe operirt wie früher, indem ich ein Gemisch des Amides und des PCl_5 zu gleichen Molekülen anwandte. Die Reaction vollzieht sich schon in der Kälte. Die Masse schmilzt zu einer gelbbraunen dicken Flüssigkeit, welche durch massenhafte Entwicklung von HCl während einiger Zeit beträchtlich aufschäumt.

Als diese Flüssigkeit später destillirt wurde, stand das Thermometer zwischen $90-100$; gegen Ende verkohlte die Masse, indem sie einen bedeutenden Rückstand hinterliess. Es entwickelte sich zur selbigen Zeit viel HCN .

Das Product ist eine klare Flüssigkeit, die an der Luft raucht; es siedet hauptsächlich gegen $100-105^\circ$, aber unter reichlicher Zersetzung gegen das Ende. Diese Flüssigkeit ist eine Verbindung des Nitriles $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CH}_2\text{---CN}$ mit PCl_3 derselben Art, wie sie Hr. Henke²⁾ unter denselben Bedingungen für die Nitrile der Essigsäure und Propionsäure erhalten hat. Gefunden ist in diesem Körper 50.8% Cl ; die Formel $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CH}_2\text{---CN} + \text{PCl}_3$ verlangt 47.86% .

Obgleich mangelhaft, zeigt diese Analyse doch hinreichend die Natur des erhaltenen Productes³⁾. Da es nicht absolut rein erhalten werden kann, so habe ich es nicht für nützlich gehalten, eine andere Bestimmung des Chlors machen zu lassen. Ich habe auch die Einwirkung von P_2S_5 auf das Amid der Aethylglycolsäure versucht, ein neues Mittel zur Wasserentziehung der Amide, welches ich schon früher kennen gelehrt habe⁴⁾. Man erhält auch das Nitril der Aethylglycolsäure, aber ein vorläufiger Versuch hat mir gezeigt, dass die Hauptreaction wie beim PCl_5 von secundären Reactionen begleitet ist.

Das Nitril der Aethylglycolsäure $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CH}_2\text{---CN}$ ist eine bewegliche, klare, farblose Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruche, welcher an das Aethylformiat erinnert. Seine Dichte ist bei $+6^\circ$ 0.918 . Es ist unlöslich oder wenig löslich in Wasser, worauf es schwimmt, unlöslich in kohlen-sauren und kaustischen Alkalien, löslich in Alkohol und Aether und in wässriger Salzsäure.

Es siedet bei einem Drucke von 750^{mm} bei $134-135^\circ$ ⁵⁾

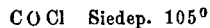
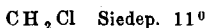
¹⁾ Diese Berichte V, pag. 946.

²⁾ Annalen. 106, Seite 272.

³⁾ PCl_3 enthält 77.43% Cl und POCl_3 69.38% .

⁴⁾ Diese Berichte II, pag. 305 und 494.

⁵⁾ Dieser Siedepunkt stimmt überein mit den Andeutungen der Analogie; in verschiedenen Verbindungen (C_2) erhebt die Ersetzung des Cl durch $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ den Siedepunkt um ungefähr $20-25^\circ$.



(Fortsetzung umstehend.)

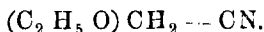
ohne Zersetzung. Seine Dampfdichte wurde gleich 3.03 gefunden.

Angewandte Substanz 0.0595,
 Volumen des Dampfes 85.4 C.C.,
 Druck des Barometers 749^{mm},
 Höhe der Quecksilbersäule 565^{mm},
 Berechnete Dichte 2.98.

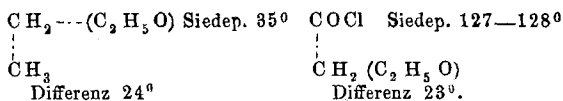
Dieser Körper verbindet sich wie die gewöhnlichen Nitrile mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure, indem er ein festes krystallinisches Produkt gibt, welches in wasserfreiem Aether unlöslich ist und sich in Contact mit Wasser unmittelbar in seine Bestandtheile, HBr und Nitril, zerlegt.

Erhitzt mit Säuren oder Alkalien in wässriger Lösung setzt er sich in Aethylglycolsäure und Ammoniak um.

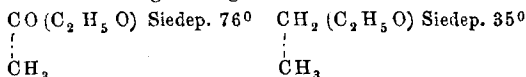
Die Analyse dieses Körpers hat folgende Resultate gegeben:



	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C ₄	48	56.47 pCt.	56.34	55.96	"	"
H ₇	7	8.23 -	8.54	8.61	8.24 ¹⁾	"
N	14	16.47 -	"	"	"	16.51 ²⁾
O	16	18.82 -				
	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>					
	85					



Denn nach Hrn. Engler liegt der Siedepunkt des Monochloracetonitrils gegen 115—120°. Dem Nitrile der Aethylglycolsäure $(C_2 H_5 O) CH_2 \text{---} CN$ entspricht als äthersaures Produkt das Aethylcyanoformiat $(C_2 H_5 O) CO \text{---} CN$. Nach allen Analogien müsste dieses wenig flüchtig sein.



Aber das Gegentheil findet statt. Destillirt mit demselben Thermometer, dessen ich mich zur Bestimmung des Siedepunktes des Nitrils der Aethylglycolsäure bedient habe, siedet das Aethylcyanoformiat constant bei 117°, was mit den Angaben des Hrn. Weddige übereinstimmt. Der Siedepunkt des Triebchloracetonitrils 82°, welcher von HH. Dumas und Leblanc bestimmt ist, kann ebenso die Aufmerksamkeit auf sich ziehen.

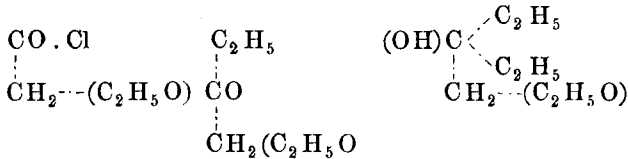
Ich habe Hrn. Dr. Bischopink beauftragt, das Studium der 3 gechlorten Acetonitrile zu unternehmen, womit er gegenwärtig beschäftigt ist.

¹⁾ Der Kohlenstoff dieser Analyse ist verloren gegangen. Die verschiedenen Verbrennungen sind von meinem Assistenten Hrn. Dr. L. Bischopink gemacht worden. Das Detail und die Zahlen finden sich verzeichnet in einer Notiz, die im *bulletin de l'Academie des Sciences de Bruxelles* Nr. 3, März 1873, mitgetheilt ist.

²⁾ Die Bestimmung dieses Stickstoffs habe ich auf folgende Weise gemacht. Das Nitril wurde mit concentrirter HCl, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser

Die Bildung dieses Produktes unter den oben angezeigten Bedingungen ist ein Beispiel mehr von der Beständigkeit der Aethergruppen CH_3O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ gegenüber den Agentien wie PCl_5 , P_2O_5 , welche so leicht das Hydroxyl angreifen. Dieses Beispiel ist um so interessanter, weil hier, wie bei der Bildung des Nitrils der Anissäure¹⁾, die Elemente eines Moleküles Wasser, welches in dem Amide vorher nicht existirte, austritt, während die Gruppe $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ intact bleibt.

Ich setze das Studium der Derivate der Aethylglycolsäure fort. Ich hoffe ihr Aldehyd $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CH}_2\text{---CHO}$ und ihr Aceton $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CH}_2\text{---CO---CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ darstellen zu können. Zum Schluss füge ich noch hinzu, dass ich das Aethyloxyglycolylchlorür $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CH}_2\text{---COCl}$ ²⁾ auf Zinkäthyl habe einwirken lassen, eine Reaction, die das Monoäthylderivat eines Acetons oder eines primären und secundären Glycols geben muss.



Ich verschiebe die Auseinandersetzung dieser interessanten Reaction auf später.

Louvain, den 9. März 1873.

87. A. W. Hofmann: Zur Geschichte der violetten Rosanilinderivate.

(Aus dem Berl. Univers.-Laboratorium CXXVI; vorgetragen vom Verfasser.)

In neuester Zeit hat Hr. F. Hobrecker in Crefeld einen von dem Rosanilin abstammenden schön-violetten Farbstoff aufgefunden, welcher sich durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit und den Reichthum seiner allerdings immer noch stark in's Rothe ziehenden Tinte auszeichnet. Dieser Körper, von dem mir Hr. Hobrecker eine Probe behufs näherer Untersuchung zu übersenden die Güte gehabt hat, entsteht durch die Einwirkung einer Mischung von Benzylchlorid und Methyljodid auf Rosanilin in methylalkoholischer Lösung. Nach

verdünnt war, während einiger Zeit in einer zugeschmolzenen Glasröhre gegen 100° erhitzt. Man sieht, dass die Umsetzung des Stickstoffs in NH_3 vollständig ist. Die Analyse wurde, wie gewöhnlich mit PtCl_4 zu Ende geführt. Diese Methode kann vortheilhaft, bequem und schnell in allen analogen Fällen angewandt werden.

¹⁾ Diese Berichte II, 666.

²⁾ Diese Berichte II, 267.