

Diese Amide sind wenig löslich in kaltem Wasser und zwar um so weniger, je mehr sie gechlort sind.

Das Monochloracetamid  $\text{CH}_2\text{Cl} \text{---} \text{CO}(\text{NH}_2)$  schmilzt bei  $116^\circ$ <sup>1)</sup>; es siedet unter theilweiser Zersetzung unter einem Drucke von  $743^{\text{mm}}$  bei  $224^\circ \text{---} 225^\circ$ .

Das Dichloracetamid<sup>2)</sup>  $\text{CHCl}_2 \text{---} \text{CO}(\text{NH}_2)$  schmilzt bei  $96^\circ$ <sup>3)</sup> und siedet ohne Zersetzung unter einem Drucke von  $745^{\text{mm}}$  bei  $233^\circ$  bis  $234^\circ$ .

Das Trichloracetamid  $\text{CCl}_3 \text{---} \text{CO}(\text{NH}_2)$  schmilzt bei  $136^\circ$  und siedet unter einem Drucke von  $476^{\text{mm}}$  bei  $238^\circ \text{---} 239^\circ$ .

Folgende Tabelle zählt die Eigenschaften dieser Amide und die des Acetamids selbst auf.

Formel.	Molecular-Gewicht.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.
$\text{CH}_3 \text{---} \text{CO}(\text{NH}_2)$	59	$78^\circ$	$221^\circ \text{---} 222^\circ$
$\text{CH}_2\text{Cl} \text{---} \text{CO}(\text{NH}_2)$	93.5	$116^\circ$	$224^\circ \text{---} 225^\circ$
$\text{CHCl}_2 \text{---} \text{CO}(\text{NH}_2)$	128	$96^\circ$	$233^\circ \text{---} 234^\circ$
$\text{CCl}_3 \text{---} \text{CO}(\text{NH}_2)$	162.5	$136^\circ$	$238^\circ \text{---} 239^\circ$

Alle diese Bestimmungen von Schmelz- und Siedepunkten sind mit demselben Thermometer gemacht worden, welches ich für die Nitrile angewandt habe; sie sind vergleichbar. Der Schmelzpunkt des Dichloracetamids macht eine ziemlich eigenthümliche Unregelmässigkeit aus.

Löwen, am 6. April 1873.

Laboratorium des Hrn. Prof. Louis Henry.

## 208. Louis Henry: Bemerkungen, in Anschluss an die vorhergehende Arbeit über die Flüchtigkeit der Cyanüre der negativen Radicale.

(Eingegangen am 9. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zu meiner Befriedigung habe ich durch Hrn. Bisschopinck das Studium der Chlorerivate des Acetonitrils wiederaufnehmen lassen. Seine Arbeit constatirt und präcisirt in der That eine Thatsache, die

<sup>1)</sup> H. Menshutkin giebt  $119.5^\circ$  an und  $116^\circ$  als Erstarrungspunkt. (Zeitschrift für Chemie B. VII. p. s. 1871.)

<sup>2)</sup> Den Dichloressigsäureäthyläther habe ich nach der von Hrn. Wallach angegebenen Methode bereitet. Siehe diese Berichte VI. Seite 114.

<sup>3)</sup> HHrn. Fischer und Geuther geben  $94.5^\circ$  an. (Jahresbericht 1864. Seite 317.)

um so interessanter ist, als sie beim ersten Anblick selten und kaum erklärbar erscheint. Wenn man in Rücksicht auf die Flüchtigkeit eine bestimmte organische Verbindung und ihre Substitutionsderivate, sei es die von Cl Br oder sogar von zusammengesetzten Gruppen, vergleicht, so sieht man gewöhnlich den Siedepunkt sich erhöhen in dem Maasse, als man sich von der ursprünglichen Verbindung entfernt, das heisst, als das Molekulargewicht der Derivate beträchtlicher wird.

Ich will hier nicht versuchen eine allgemein bekannte Thatsache noch näher festzustellen. Die Reihe der Chlorderivate des Methans  $\text{CH}_4$  ist davon eins der einfachsten und lehrreichsten Beispiele.

Molekulargewicht.			
$\text{CH}_4$	16	permanentes Gas	
$\text{CH}_3\text{Cl}$	50.5	Flüssigkeit.	Siedepunkt $- 20^0$
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	85	id.	- $+ 40^0$
$\text{CH}\cdot\text{Cl}_3$	119.5	id.	- 60
$\text{C Cl}_4$	154	id.	- 75.

Die Vergleichung des Acetonitrils  $\text{CH}_3\text{-CN}$  mit seinen drei Chlorderivaten zeigt uns neben der anfangs normalen Thatsache, nämlich der beträchtlichen Erhebung des Siedepunktes, wenn man in der Gruppe  $\text{CH}_3\text{Cl}$  für H einführt, eine sehr aussergewöhnliche Thatsache. Von diesem Punkte an tritt ein gradueller Rückschritt der Siedepunkte gegen das ursprüngliche Produkt, ungeachtet der beträchtlichen und allmählichen Erhöhung des Molekulargewichtes, ein.

	Molekulargewicht.	Siedepunkt.
$\text{CH}_3\text{ --- CN}$	41	$81^0\text{ --- }82^0$
$\text{CH}_2\text{ Cl --- CN}$	75.5	$123^0\text{ --- }124^0$
$\text{CH Cl}_2\text{ --- CN}$	110	$112^0\text{ --- }113^0$
$\text{C Cl}_3\text{ --- CN}$	144.5	$83^0\text{ --- }84^0. 1)$

Diese Thatsache ist von Natur um so mehr überraschend, als eine Reihe von Chlorderivaten, die ebenfalls Kohlenstoff enthalten und mit diesen verglichen werden können, nämlich die Mono-, Bi-, Trichlorderivate des Aethans  $\text{CH}_3\text{ --- CH}_3$  uns Thatsachen zeigen, die sich ganz anders verhalten.

Molekulargewicht.			
$\text{CH}_3\text{ --- CH}_3$	30	Gas schwer zu verdichten	
$\text{CH}_3\text{ --- CH}_2\text{Cl}$	64.5	flüssig	Siedepunkt $10^0$
$\text{CH}_3\text{ --- CH Cl}_2$	99	-	- $60^0$
$\text{CH}_3\text{ --- C Cl}_3$	133.5	-	- $75^0.$

1) Man bemerkt beinahe analoge Beziehungen zwischen den verschiedenen Methylderivaten des Methylalkohol  $\text{CH}_3\text{ --- HO}$ .

$\text{CH}_3\text{ --- (HO)}$	32	Flüssigkeit.	Siedepunkt $66^0$
$\text{CH}_3\text{ --- CH}_2\text{(HO)}$	46	id.	- $78^0$
$(\text{CH}_3)_2\text{ --- CH(HO)}$	60	id.	- $84^0$
$(\text{CH}_3)_3\text{ --- C(HO)}$	74		- $82^0.$

Ich glaube, dass es hier an der Stelle ist, einige Thatsachen anzuführen, die, wie mir scheint, bis jetzt kaum ernstlich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen haben. Ich werde hauptsächlich die Chlorsubstitutionsprodukte im Auge haben.

Ich constatire zunächst, dass die Natur, die Zusammensetzung und in Folge dessen die chemische Function der kohlenstoffhaltigen Gruppen, welche direct mit der Gruppe  $\text{CH}_3$  oder auch  $\text{C}_n\text{X}_n$  in welcher der Reihe nach H durch Cl substituirt werden kann, verbunden sind, beträchtlichen Einfluss auf die Modification, welche diese Substitution der Flüchtigkeit der ursprünglichen Verbindung ertheilt, ausübt. Zur grösseren Leichtigkeit beschränken wir uns auf die vergleichende Prüfung der zwei Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen  $\text{CH}_3 \text{---} \text{C}(\text{X})$ . Man constatirt beträchtliche Verschiedenheiten zwischen den correspondirenden Derivaten  $\text{CH}_3 \text{---} \text{C}$ ;  $\text{CH}_2 \text{Cl} \text{---} \text{C}$ ;  $\text{CHCl}_2 \text{---} \text{C}$ ;  $\text{CCl}_3 \text{---} \text{C}$ ; je nachdem sich in der Gruppe  $\text{CH}_3$ , worin die Substitution statt finden kann, sei es  $\text{CH}_3$  selbst, sei es seine Derivate  $\text{CH}_2(\text{OH})$ ;  $\text{CO}(\text{HO})\text{CO}(\text{H}^2\text{N})$  oder selbst CN verbunden findet.

Der Einfluss von Cl auf H lässt sich auf eine regelmässige und constante Weise in den Derivaten wahrnehmen, wo mit der Gruppe  $\text{CH}_3$  sich eine andere kohlenwasserstoffhaltige, positive Gruppe  $\text{CH}_3$  selbst oder  $\text{C}_6\text{H}_5$  etc. verbunden findet. Dasselbe ist bei den Substitutionsderivaten des Aethans, die schon oben angeführt sind, und denen des Toluols  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH}_3$  bemerkbar.

	Molekulargewicht.	Flüssigkeit.	Siedepunkt.
$\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH}_3$	92		111°
$\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH}_2\text{Cl}$	126.5	id.	176°
$\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CHCl}_2$	161	id.	208°
$\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CCl}_3$	195.5	id.	214°.

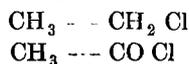
Die Nähe einer negativen Gruppe oder eines negativen Radicals bringt eine tiefe Modification in Bezug auf die Flüchtigkeit der Substitutionsprodukte hervor. Die Monochloride sind, wenn man sich so ausdrücken darf, normal; zwischen der ursprünglichen Verbindung und den Monochloriden gibt es, was die Flüchtigkeit anbetrifft, in der That einen grossen Sprung. Dieses findet aber nicht statt zwischen diesen Derivaten und den correspondirenden zweifach und dreifach gechlorten Derivaten, welche im Allgemeinen beinahe gleich flüchtig sind. Dieses bewahrheitet sich in handgreiflicher Weise für die verschiedenen gechlorten Essigsäureverbindungen, wie Säuren, Amide, Chlorüre, Aldehyde etc.; für die gechlorten Acetone etc.

HO CO --- CH <sub>3</sub>	Siedep.	Schmelzp.	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) CO --- CH <sub>3</sub>	Siedep.
- --- CH <sub>2</sub> Cl	118 <sup>0</sup>	17 <sup>0</sup>	- --- CH <sub>2</sub> Cl	74 <sup>0</sup>
- --- CH Cl <sub>2</sub>	185 <sup>0</sup>	62 <sup>0</sup>	- --- CH Cl <sub>2</sub>	143 <sup>0</sup>
- --- C Cl <sub>3</sub>	195 <sup>0</sup>	-	- --- CH Cl <sub>2</sub>	156 <sup>0</sup>
	195—200 <sup>0</sup>	-	- --- CH Cl <sub>2</sub>	164 <sup>0</sup>
	Siedep.			Siedep.
HO CO --- CH <sub>3</sub>	118 <sup>0</sup>		Cl CO --- CH <sub>3</sub>	55 <sup>0</sup>
- --- CH <sub>2</sub> Br	208 <sup>0</sup>		- --- CH <sub>2</sub> Cl	105 <sup>0</sup>
- --- CH Br <sub>2</sub>	225—230 <sup>0</sup>		- --- CH Cl <sub>2</sub>	
- --- CBr <sub>3</sub> gegen	245 <sup>0</sup>		- --- C Cl <sub>3</sub>	118 <sup>0</sup>
	Siedep.	Schmelzp.		Siedep.
(H <sub>2</sub> N) CO --- CH <sub>3</sub>	221 <sup>0</sup>	78 <sup>0</sup>	O CH --- CH <sub>3</sub>	21 <sup>0</sup>
- --- CH <sub>2</sub> Cl	224 <sup>0</sup>	116 <sup>0</sup>	- --- CH <sub>2</sub> Cl	
- --- CH Cl <sub>2</sub>	233 <sup>0</sup>	96 <sup>0</sup>	- --- CH Cl <sub>2</sub>	88 <sup>0</sup>
- --- C Cl <sub>3</sub>	238 <sup>0</sup>	136 <sup>0</sup>	- --- C Cl <sub>3</sub>	96 <sup>0</sup>
	Siedep.			
CH <sub>3</sub> --- CO --- CH <sub>3</sub>	56 <sup>0</sup>			
- --- - --- CH <sub>2</sub> Cl	118 <sup>0</sup>			
- --- - --- CH Cl <sub>2</sub>	118 <sup>0</sup>			

Wenn es sich um die stickstoffhaltigen Derivate handelt, welche die Gruppe CN enthalten, so wird diese Thatsache noch viel auffallender. Dieses grade führt mich dazu, die zweite Bemerkung, die ich heute im Auge habe, auszudrücken. Es übt nämlich die Nachbarschaft eines Radicals in einer negativen, kohlenstoffhaltigen Kette einen mächtigen Einfluss auf die Flüchtigkeit der Stickstoff enthaltenden Cyan-Verbindungen, welche durch die Nachbarschaft beträchtlich vermehrt wird. Ich führe folgende merkwürdige Beweise dieser Thatsache an.

Die Cyanwasserstoffsäure ist flüssig und siedet bei 26<sup>0</sup>. ClCN ist gleichfalls flüssig und siedet bei 15<sup>0</sup>. Das Cyan CN --- CN selbst ist gasförmig und siedet bei 21<sup>0</sup>.

Das propionsaure Nitril CH<sub>3</sub> --- CH<sub>2</sub> --- CN siedet bei 96<sup>0</sup>; das Acetylcyanid CH<sub>3</sub> --- CO --- CN ist gleichfalls flüssig und siedet bei 93<sup>0</sup>. Dieses Beispiel scheint mir ganz insbesondere bündig. Bemerken wir, dass das Propan C<sub>3</sub> H<sub>8</sub> oder CH<sub>3</sub> --- CH<sub>2</sub> --- CH<sub>3</sub> ein Gas ist, welches schwer zu verdichten ist, während das Aceton, sein Sauerstoff-haltiges Derivat, CH<sub>3</sub> --- CO --- CH<sub>3</sub> eine Flüssigkeit ausmacht, die bei 55<sup>0</sup> siedet. Constatiren wir ferner, dass zwischen den correspondirenden Aethyl- und Acetylderivaten eine grosse Differenz in der Flüchtigkeit statt hat, die in den leteren stark abnimmt.



Siedepunkt 11<sup>0</sup>  
55<sup>0</sup>

$\text{CH}_3 \text{ --- } \text{CH}_2 \text{ OH}$	Siedepunkt	$78^\circ$
$\text{CH}_3 \text{ --- } \text{CO HO}$	-	$117^\circ$
$\text{CH}_3 \text{ --- } \text{CH}_2 \text{ --- } (\text{H}_2 \text{ N})$	Siedepunkt	$18^\circ$
$\text{CH}_3 \text{ --- } \text{CO } (\text{H}_2 \text{ N})$	-	$217^\circ$

Man sieht, dass die Umsetzung der Kette  $\text{CH}_2$  in  $\text{CO}$  in den correspondirenden Verbindungen, wie im Propan  $\text{CH}_3 \text{ --- } \text{CH}_2 \text{ --- } \text{CH}_3$  und Aethylcyanid  $\text{CH}_3 \text{ --- } \text{CH}_2 \text{ --- } \text{CN}$  einen ungeheuren Einfluss auf die Flüchtigkeit des Körpers ausübt, aber genau in entgegengesetzter Ordnung.

Ich will bei dieser Gelegenheit noch an die analoge Thatsache erinnern, welche uns das Nitril der Aethylglycolsäure und das Aethylcyanoforniat zeigen

$(\text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ O}) \text{ CH}_2 \text{ --- } \text{CN}$	Siedepunkt	$134^\circ \text{ --- } 135^\circ$
$(\text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ O}) \text{ CO --- } \text{CN}$	-	$115^\circ \text{ --- } 116^\circ$

Es scheint mir, dass man sich gegenwärtig Rechenschaft von der augenscheinlichen Unregelmässigkeit der Siedepunkte der gechlorten Acetonitrile geben kann. Die Gruppe Methyl  $\text{CH}_3$ , verbunden mit  $\text{CN}$ , in diesen Produkten wird, indem sie sich in  $\text{CCl}_3$  umsetzt, eine wirklich negative Gruppe. Man weiss in der That, dass die Gruppen  $\text{CN}$ ,  $\text{COHO}$ ,  $\text{CCl}_3$  aequivalent sind und dass man leicht von der einen zu der anderen geht. Wie die  $\text{HCN}$ , eine bei  $26^\circ$  siedende Flüssigkeit, bei  $+ 15^\circ$  siedet, wenn  $\text{H}$  durch  $\text{Cl}$  ersetzt wird, und bei  $- 20.7^\circ$  siedet, wenn  $\text{H}$  durch  $\text{CN}$  selbst ersetzt wird, so fällt ebenso, wenn in dem Monochloracetonitril  $\text{CH}_2 \text{ Cl}$ , eine alkoholische Aethergruppe, in  $\text{CCl}_3$ , eine saure Aethergruppe, verwandelt wird, der Siedepunkt ganz beträchtlich, bis ungefähr auf den Siedepunkt des Acetonitrils selbst.

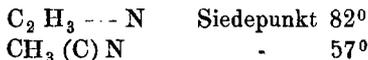
Wie kann man sich von diesem Einfluss der negativen Radicale auf die Flüchtigkeit der stickstoffhaltigen Verbindungen Rechenschaft geben?

Man weiss, dass die secundären Verbindungen, das heisst diejenigen Verbindungen, in welchen der Kohlenstoff zwei getrennte Massen bildet, die durch ein fremdes Element zusammengehalten werden, im Allgemeinen weniger flüchtig sind, als die primären Verbindungen derselben Formel, das heisst als diejenigen, in welchen der Kohlenstoff nur eine einzige Masse bildet

$\text{CHO --- } \text{CH}_3 \text{ O}$	$\text{C}_2 \text{ H}_4 \text{ O}_2$ Siedep. $33^\circ$	$\text{C}_2 \text{ H}_3 \text{ O --- } \text{HO}$	Siedep. $117^\circ$
$\text{C}_2 \text{ H}_3 \text{ O --- } \text{CH}_3 \text{ O}$	$\text{C}_3 \text{ H}_6 \text{ O}_2$ Siedep. $58^\circ$	$\text{C}_3 \text{ H}_5 \text{ O --- } \text{HO}$	Siedep. $140^\circ$
$\text{C}_6 \text{ H}_5 \text{ --- } \text{O --- } \text{CH}_3$	$\text{C}_7 \text{ H}_8 \text{ O}$ Siedep. $152^\circ$	$\text{C}_6 \text{ H}_5 \text{ --- } \text{CH}_2 (\text{HO})$	Siedep. $207^\circ$

Es scheint mir, dass die Cyanüre der kohlenstoffhaltigen negativen Radicale sich in gewissen Beziehungen den secundären Verbindungen nähern. Man möge sich in der That an die Leichtigkeit erinnern, mit welcher die Cyanüre und das Cyan selbst sich in zwei verschiedene Verbindungen umsetzen, während die eigentlichen Nitrile nur ein einziges Produkt geben, welches allen Kohlenstoff des Nitrils selbst enthält. Die Thatsache ermächtigt mich, wie mir scheint, die Cyanüre der negativen Radicale den secundären Verbindungen<sup>1)</sup> gleich zu stellen.

Es ist übrigens bekannt, dass die Carbylamine, secundäre Nitrile, viel flüchtiger sind, als die entsprechenden eigentlichen Nitrile<sup>2)</sup>.



Man weiss, dass die secundären Verbindungen beim Verbrennen eine viel grössere Wärmemenge geben als die primären Verbindungen derselben Formel. Es scheint mir interessant, die Cyanüre der positiven Radicale, was den Kohlenstoff anbetrifft, in Bezug auf ihre Verbrennungswärme zu vergleichen. Auf diesen Punkt erlaube ich mir die Aufmerksamkeit der physikalischen Chemiker, welche sich mit dieser Art von Bestimmungen befassen, zu richten.

Mai 1873.

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

(Eingegangen am 10. Juni.)

Neunter Theil.

Ueber das Chloracetat des Methylene  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2 \end{array}$ .

Die Einwirkung des Chlors auf das Methylacetat  $\text{CH}_3 (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2)$  ist schon vor langer Zeit und zu wiederholten Malen von französischen Chemikern zur Prüfung der Substitutionstheorie versucht worden.

Im Jahre 1836 führte zuerst Laurent diese Reaction aus; er erhielt ein dreifach gechlortes Derivat. Die Resultate dieser Arbeit sind wenig klar.

<sup>1)</sup> Hr. Bisschopinck setzt dieses Studium in Bezug auf Derivate des dreifach gechlorten Acetonitrils fort.

<sup>2)</sup> Das cyan-ameisensaure oder cyan-kohlensaure Aethyl  $\text{CN---CO} (\text{O} \text{C}_2 \text{H}_5)$  ist nach einer Darstellung aus Oxamethan mit  $\text{P}_2 \text{O}_5$  als unitarer Körper aufzufassen wie die Oxalsäure und ihre Derivate es sind. Gegen Wasser, Alkalien und Säuren verhält es sich jedoch nach der Art anderer negativen Cyanide, z. B. des Acetylcyanids, insofern es Blausäure und Kohlensäure liefert.