

Assistent am hiesigen Universitäts-Laboratorium, erst eben nach schwerer Krankheit aus dem Felde zurückgekehrt, bei Ueberwindung derselben mich hat unterstützen wollen.

Schliesslich noch ein Wort über die Richtung, in welcher die neuerschlossenen Reactionen zum Weiterbau einladen. Die Frage nach den Amiden und Nitrilen entsprechenden Phosphiden und Phosphilen, zumal aber auch nach Formophosphilen und phosphorhaltigen Senfölen, welche sich beim Anblick der Aethylphosphin-formel in den Vordergrund drängt, dürfte jetzt eine rasche Beantwortung finden. Auch der Gedanke, die in der Aethylreihe gewonnenen Erfahrungen für den Erwerb phosphorhaltiger aromatischer Verbindungen, zumal der Phenylphosphine einzusetzen, liegt nahe genug. Endlich denkt wohl Jeder daran, dass die dem Aethylamin und Diäethylamin entsprechenden Basen, wie dies bisher in der Phosphorreihen der Fall war, in der Arsen- und Antimonreihe noch immer fehlen, und dass die im Vorstehenden beschriebenen Versuche den Weg wenigstens andeuten, auf welchem man den primären und secundären Monarsinen und Monostibinen wahrscheinlich begegnen wird.

129. Louis Henry: Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Chloral-Aethylalkoholat.

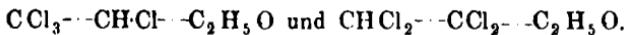
(Eingegangen am 6. Mai; verlesen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Ich habe vor Kurzem *) die Einwirkung, welche Phosphorpentachlorid auf Chloralalkoholat ausübt, mitgetheilt. Das Product, welches man erhält, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ oder das dreifach gechlort Chlor-äthyoxy-äthyliden ist seiner Zusammensetzung nach ein vierfach gechlorter Aethyläther. — In seiner Arbeit über die Chlor-substitutionsproducte des Aethers**) spricht Herr Oskar Jacobsen von diesem Körper mit folgenden Worten: „Mit diesem Tetrachlor-äther identisch wäre die Verbindung, welche Henry durch Phosphorpentachlorid aus Chloralalkoholat erhalten zu haben angiebt. Sehr unwahrscheinlich ist dabei nur, dass dieser Körper sich mit Wasser, dann gar mit Sodalösung, soll waschen und schliesslich noch wiederholt bei 185—190° destilliren lassen ohne zersetzt zu werden.“ — Ich habe mich hier nicht mit der Identität oder der Verschiedenheit des Productes, welches ich beschrieben habe, und des Tetrachlor-äthers, welchen man direct bei der Einwirkung des Chlors auf Aethyläther erhält, zu beschäftigen. Ich will nur hier erwähnen, dass es

*) Diese Berichte IV. S. 101 etc.

**) Ibid. S. 215.

zwei Tetrachloräther von der Formel $C_2HCl_4 - C_2H_5O$ geben kann, nämlich:



Wahrscheinlich ist der zweite dieser Körper weniger beständig, als der erste; bis jetzt ist kein Grund vorhanden, welcher gegen die Annahme der gleichzeitigen Bildung dieser beiden Körper, bei der Einwirkung des Chlors auf Aether, spräche.

Doch lassen wir diese Betrachtungen bei Seite, meine Absicht ist heute, auf die Bemerkungen des Herrn Jacobsen zu antworten, welche die von mir beobachteten Thatsachen in Zweifel zu ziehen scheinen.

Obgleich für mich neue Bestätigungen unnötig waren, habe ich doch meine Versuche wiederholen, und den Körper von Neuem darstellen wollen, indem ich mit einer grösseren Quantität Substanz als früher arbeitete.

115 Grm. Chloralalkoholat wurden in einem einzigen Versuche der Einwirkung des Phosphorpentachlorids unterworfen. Ich habe dabei, wie ich schon früher angegeben habe, gearbeitet; das vollständig farblose Rohproduct wurde auf dieselbe Weise behandelt; das Phosphoroxychlorid wurde mit Wasser zersetzt, das ölige Product mit Kohlensäurem Natron gewaschen und nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ der Destillation unterworfen.

Ich will hier genauer, als ich es früher gethan, angeben, wie diese Destillation vor sich geht. — Am Anfang entwickelt sich Chlorwasserstoff und das destillirte Product reagirt sauer; diese Säure kommt von der Zersetzung, welche das Product in der Hitze durch eine kleine Menge Wasser, von welchem man es nur schwierig mit Chlorcalcium befreien kann, erleidet; aber bald destillirt das Product neutral; wenig geht vor 180° über, das Meiste destillirt zwischen 185 und 195° . Am Ende der Destillation steigt das Thermometer bis auf 210 oder 220° , und in dem Kolben bleibt ein geringer Rückstand von Kohle, welcher ohne Zweifel von der Zersetzung von Nebenproducten herstammt, welche bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Chloralalkoholat entstehen. Es ist das ausserdem nichts ausserordentliches, denn man beobachtet dieselben Eigenthümlichkeiten bei der Destillation der Rohproducte, die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf alkoholische Hydroxyderivate, welche sie auch immer seien, entstehen.

Nach einigen Rectificationen der bei $185-195^\circ$ siedenden Portion erhält man ein reines, kurz nach der Destillation neutrales Product, welches bei $188-190^\circ$ unter 755^{mm} Barometerdruck (uncorrigirt) siedet. Wenn der Körper rein ist, destillirt er ohne Rückstand.

Diese Substanz ist sehr empfindlich gegen Wasser; an gewöhnlicher Luft wird sie schnell sauer, ebenso wenn sie mit Wasser in Berührung ist. Die Zersetzung schreitet jedoch nur sehr langsam vor, in der Kälte sowohl als in der Wärme. Ich bewahre einen Theil des

Körpers seit mehreren Wochen unter Wasser auf, ohne dass die Menge sich merklich vermindert hätte. Ich habe einen anderen Theil während mehrerer Stunden mit dem gleichen Volumen Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt; der grösste Theil blieb unverändert. Ich will heute nicht von den Körpern sprechen, welche bei dieser Reaction und bei der Einwirkung von Alkohol auf diese Substanz entstehen.

Ich behalte mir vor, auf diese Producte später zurückzukommen.

Die Analyse dieses Körpers ist von meinem Assistenten, Hrn. Daniel Henninger ausgeführt und wurden dabei folgende Zahlen erhalten:

I. 0,3882 Substanz wurden mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure auf 180° erhitzt: man erhielt 1,025 Chlorsilber und 0,002 Silber.

II. 0,3648 Substanz gaben 0,9878 Chlorsilber und 0,0015 Silber.

III. 0,3284 Substanz lieferten 0,8750 Chlorsilber und 0,0048 Silber.

berechnet	gefunden		
I.	II.	III.	
C ₄ = 48			
H ₆ = 6			
O = 16			
Cl ₄ = 142 = 66,98	66,13	67,09	66,36.

Ausserdem wurde die Dampfdichte im Anilindampf mit dem Apparat von Hofmann bestimmt.

Gewicht der Substanz = 0,1375,

Volumen = 93,2 CC.,

Temperatur = 185°,

Höhe des Quecksilbers = 564^{mm},

Barometerstand = 760^{mm}.

Aus diesen Zahlen berechnet man für die Dampfdichte 7,3982. Die theoretische ist = 7,7055.

Jetzt, wo ich die Richtigkeit und Wahrheit der Thatsachen, die ich neulich veröffentlicht habe, ausser Zweifel gesetzt zu haben glaube, wird die Frage der Wahrscheinlichkeit Nebensache, und ich hätte gar nicht nöthig, dieselbe zu berühren.

Es liegt wenig daran und es liegt mir wenig daran, ob das dieser oder jener Chemiker für wahrscheinlich hält oder nicht, da es wahr ist. — Ich will dennoch einige Betrachtungen über diesen Gegenstand anstellen.

Die Wahrscheinlichkeit oder Unwahrscheinlichkeit hängt oft davon ab, von welchem Gesichtspunkte aus man seine Vergleiche macht. Hr. Jacobsen, welcher behauptet, dass die Eigenschaften, welche ich dem Tetrachloräther zuschreibe, unwahrscheinlich seien, hat die Sache nur von dem Gesichtspunkte der Eigenschaften der Chlor-substitutionsproducte des Aethers betrachtet. Ich habe die Eigen-

schaften dieses Körpers, welche zwischen dem dreifach gechlorten Acetal $\text{CCl}_3\text{---CH}=\text{---}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ und dem dreifach gechlorten Aethylidenchlorid $\text{CCl}_3\text{---CHCl}=\text{---O}$ in der Mitte liegen, sehr natürlich gefunden, denn ein solcher Körper muss in seinen Eigenschaften sich dem einen und dem anderen dieser Körper nähern.

Es giebt ausserdem einen diesem Producte analogen Körper. Hr. Victor Meyer*) hat im vergangenen Jahre die entsprechende Essigsäureverbindung $\text{CCl}_3\text{---CHCl}=\text{---}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O---O})$ beschrieben und dieselbe, um sie zu reinigen, einer viel energischeren Behandlung unterworfen, welche viel mehr geeignet war Zersetzung zu bewirken, als die, welche ich angewendet habe, denn er hat sein Product mit Natronlösung gewaschen. — Sind das nicht Thatsachen, welche, wenn sie die Zweifel des Hrn. Jacobsen an der Richtigkeit meiner Behauptungen nicht aufzuheben im Stande waren, ihn doch hätten veranlassen sollen, die Frage etwas genauer zu prüfen, im Falle er, was natürlicher und vernünftiger gewesen wäre, meine Versuche nicht wiederholen wollte, um den Körper darzustellen.

Ich behaupte die Richtigkeit von dem, was ich neulich veröffentlicht habe.

Louvain, Mai 1871.

130. A. A. de Aguiar u. Al. G. Bayer: Zur Geschichte des Naphtazarins.

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 5. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In unserer früheren Mittheilung**) gaben wir eine Formel der Naphtazarinbildung, der zu Folge dasselbe direct, unter Austritt von Stickstoff, aus dem Dinitronaphthalin entstehen sollte; zwei der Sauerstoffatome beider Nitrogruppen sollten die Oxydation des Wasserstoffs zu Hydroxyl, die anderen zwei die Chinonbildung veranlassen. Die Analyse der bei dieser Reaction auftretenden Gase würde uns, so glaubten wir, die nöthigen Stützpunkte für die Richtigkeit dieser Hypothese geben. — Ein kleiner Apparat setzte uns in den Stand, dieselben rein aufzufangen, und alsbald erkannten wir, wie auch schon Roussin fand, die grossen Quantitäten von schwefliger Säure, welche bei dieser Reaction entbunden werden.

So erhielten wir z. B. aus 4 Grm. Dinitronaphthalin, mit Schwefelsäure bei 200° bis zur völligen Umwandlung in Naphtazarin be-

*) Diese Berichte III. S. 447.

**) Ibid. IV. S. 2.