

Untersuchungen über Anisol und Phenetol; von *August Cahours* *).

In einer Abhandlung über Anisöl und die Anisylsäure **) habe ich gezeigt, daß dieser letzte Körper bei der Destillation mit überschüssigem Baryt in Kohlensäure, welche mit Baryt verbunden bleibt und einen dem Phenol homologen Körper sich spaltet, welchem ich den Namen *Anisol* beigelegt habe.

In derselben Abhandlung habe ich hinsichtlich des der Anisylsäure metameren salicylsauren Methyloxyds nachgewiesen, daß diese von der Anisylsäure durch viele Reactionen verschiedene Verbindung, welche namentlich durch ihre Spaltung in Salicylsäure und Holzgeist unter dem Einfluß einer kochenden Lösung von Kalihydrat characterisirt ist; mit überschüssigem Baryt destillirt gleichfalls Anisol liefert, welches mit dem aus Anisylsäure dargestellten identisch ist. Ich habe mit der größten Sorgfalt die Eigenschaften dieser beiden Substanzen verglichen, so die Dichtigkeit, den Siedepunct, die Einwirkung verschiedener Reagentien, ohne den geringsten Unterschied auffinden zu können. Das Anisol zeigt folgende Eigenschaften, welches auch die Quelle seyn möge, aus welcher es erhalten wurde.

Es ist eine farblose, sehr durchsichtige Flüssigkeit, von ziemlich angenehmem, aromatischem Geruch, spec. Gewicht 0,991 bei 15°, Siedepunct 152°. In seinem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure löst es sich vollständig auf, unter Erzeugung einer in Wasser löslichen Verbindung; durch Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt erhält man eine Verbindung, welche sich beim Abdampfen in weißen, sehr glänzenden Schüppchen ausscheidet. Statt des Schwefel-

*) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XXVII, p. 439.

**) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. X, p. 327.

säurehydrats kann man auch rauchende Schwefelsäure anwenden und man erhält dieselbe Verbindung; wird aber letztere Säure im Ueberschuß angewendet, so fällt Wasser aus der sauren Flüssigkeit krystallinische Flocken, die sich in Alkohol lösen und daraus durch Abdampfen in feinen Nadeln wieder erhalten werden.

Chlor und Brom bilden, indem sie auf Anisol einwirken, schön krystallisirende Substitutionsproducte. Rauchende Salpetersäure erzeugt in Berührung mit Anisol, je nach dem Verhältniß der angewandten Substanzen, drei verschiedene Producte. Nimmt man wenig Salpetersäure und vermeidet eine Temperaturerhöhung, so entsteht eine Flüssigkeit, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff des Anisols durch 1 Aeq. Untersalpetersäure vertreten ist. Behandelt man Anisol mit einem Ueberschuß von rauchender Salpetersäure und kocht einige Minuten lang, so scheidet hinzugesetztes Wasser eine gelbe Flüssigkeit ab, welche bald zu einer bernsteingelben, in kochendem Alkohol leicht löslichen Masse geseht, die aus den Lösungen in langen, gelblichen Nadeln sich abscheidet: es ist dieß *Binitranisol*. Diese Verbindung wird auch aus der Anisylsäure durch Behandlung mit ihrem dreifachen Gewicht an rauchender Salpetersäure bei 90 bis 100° erhalten; in diesem Falle ist das Binitranisol von einer in schönen goldgelben und glänzenden Schüppchen krystallisirenden Säure begleitet, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden. Die Eigenschaften des Binitranisols, sowie die des Trinitranisols, sind schon früher beschrieben worden *).

Nitranisol. Man stellt diese Verbindung leicht dar, indem man zu Anisol rauchende Salpetersäure allmählig bringt und das Gefäß in zerstoßenem Eis abkühlt. Man erhält eine schwärzlich-blaue Flüssigkeit von der Consistenz eines fetten Oeles, welche man durch Abwaschen mit schwach alkalischem Wasser reinigt

*) Diese Annalen Bd. LXIX, S. 236.

und nach Digestion mit Chlorcalciumstücken destillirt. Anfangs geht unverändertes Anisol über, sobald der Siedepunct auf 260° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage und sammelt das jetzt übergehende Nitranisol.

So bereitet stellt das Nitranisol eine bernsteingelbe, durchsichtige Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist. Es siedet zwischen 262 und 264° und besitzt einen aromatischen, dem der bitteren Mandeln etwas ähnlichen Geruch. Eine wässrige Kalilösung hat selbst in der Wärme keine Einwirkung auf dasselbe. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gelindem Erwärmen auf und ein Zusatz von Wasser scheidet es aus der Lösung wieder unverändert ab.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es allmählig in Binitranisol und Trinitranisol.

Durch eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium wird es rasch angegriffen, es scheidet sich Schwefel ab und der Alkohol behält eine neue organische Base in Lösung, welche von Toluidin nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff verschieden ist.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_{14} \begin{matrix} H_7 \\ NO_4 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ \end{matrix} \right.$; sie gab:

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	14	54,90	55,19
Wasserstoff	7	4,57	4,84
Stickstoff	1	9,14	9,29
Sauerstoff	6	31,39	"
		<hr/> 100,00.	

Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitranisol.

Anisidin. Die alkoholische Lösung des Nitranisols wird durch Schwefelammonium zersetzt, die Lösung in gelinder Wärme bis auf $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{3}$ ihres Volums verdampft und mit einem kleinen Ueberschufs von Salzsäure versetzt, worauf man etwas Wasser zusetzt und den ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Das braun-

gelbe Filtrat scheidet bei allmählichem Verdampfen das salzsaure Salz der neuen Base in Nadeln ab, die man zwischen Fließpapier trocknet und in einer Retorte mit concentrirter Kalilauge destillirt. Die entweichenden Wasserdämpfe nehmen ein Oel mit, welches beim Erkalten fest wird. Diese Krystalle gaben nach dem Abtropfen und Trocknen bei der Analyse die Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C ₁₄	84	68,29	67,85
H ₆	9	7,32	7,15
N	14	11,38	"
O ₂	16	13,01	"
	123	100,00.	

Mit Salzsäure bildet diese Base ein in feinen farblosen Nadeln krystallisirendes Salz. Gießt man eine concentrirte, warme Lösung dieses Salzes in eine gleichfalls concentrirte Lösung von Platinchlorid, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln des Doppelsalzes ab. Auch mit Oxalsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bildet diese Base krystallisirbare Salze.

Die Schwierigkeit der Darstellung des Nitranisols, welche die Verwendung einer ziemlich großen Menge von Anisol zur Gewinnung ziemlich kleiner Mengen des Products nöthig macht, hat mich gehindert, das Anisidin in größerer Menge darzustellen. Das Anisidin enthält 2 Aeq. Sauerstoff mehr als das Toluidin.

Einwirkung von Schwefelammonium auf Binitranisol.

Nitranisidin. Da Binitrobenzol und Cumol durch Schwefelammonium leicht in nitrirte Alkaloide übergeführt werden, so unterwarf ich Binitranisol, welches man in reinem Zustande leicht in großer Menge erhalten kann, der Einwirkung desselben Mittels. Behandelt man eine alkoholische Lösung von Binitranisol mit Schwefelammonium, so wird es rasch unter Abscheidung von Schwefel angegriffen und der Alkohol hält eine Substanz in Lösung, welche die Säuren vollkommen sättigt und mit ihnen

krystallisirbare Salze bildet. Um diese Base darzustellen, verdampft man die Lösung in gelinder Wärme bis auf $\frac{1}{3}$ ihres Volums, versetzt sie mit einem kleinen Ueberschuß von Salzsäure, kocht und filtrirt. Auf Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrat scheidet sich ein röthlich gefärbter, krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge aus. Derselbe wird mit Wasser auf dem Filter abgewaschen, getrocknet und in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus er beim Erkalten zum grofsen Theil sich abscheidet.

Die hierdurch erhaltene neue Base krystallisirt in langen, granatrothen Nadeln von grofssem Glanz. In kaltem Wasser unlöslich, wird sie in kochendem Wasser in ziemlich bedeutender Menge gelöst, so dafs die Lösung beim Erkalten gesteht. In kochendem Alkohol löst sie sich leicht, Aether löst sie, besonders in der Wärme, leicht auf. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich die Base beim freiwilligen Verdunsten in der Form langer, orangenrother Nadeln ab. Mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlor- und Bromwasserstoffsäure bildet die Base schön krystallisirte Salze. Das schwefelsaure Salz ist in reinem Zustande ganz farblos. Brom greift sie mit Heftigkeit an und es entsteht eine harzartige Substanz, welche keine basischen Eigenschaften mehr besitzt.

Bei der Analyse gab diese Substanz :

	berechnet		gefunden		
C ₁₄	84	50,00	50,16	49,91	49,79
H ₈	8	4,76	4,89	4,85	4,81
N ₂	28	16,67	16,52	16,59	„
O ₆	48	28,57	„	„	„
	168	100,00.			

Bei gelindem Erwärmen schmilzt diese Substanz und erstarrt beim Erkalten wieder zu strahlenförmig gruppirten, feinen und langen Nadeln; bei etwas stärkerem, allmähligem Erhitzen stößt

sie gelbe Dämpfe aus, welche an die kälteren Theile des Gefäßes sich in Form feiner Nadeln von derselben Farbe ansetzen.

Rauchende Salpetersäure greift, besonders in der Wärme, das Nitranisidin lebhaft an; rothe Dämpfe entweichen in bedeutender Menge und man erhält eine zähe, in Säuren nicht mehr lösliche Substanz, welche durch Alkalien tief braun gefärbt wird.

Das *salzsaure Nitranisidin* wird leicht durch Auflösen der Base in kochender Salzsäure, bei langsamem Abkühlen erhalten. Es scheidet sich hierbei bald in schwach braun gefärbten Nadeln ab, die man zwischen Filtrirpapier preßt, wodurch die braune Substanz grofsentheils entfernt wird. Durch ein- oder zweimalige Krystallisation erhält man eine fast farblose Substanz in der Form schöner, prismatischer Nadeln. In kochendem Wasser löst sie sich leicht auf, wenig in der Kälte. Die Analyse dieses Salzes ergab :

	berechnet		gefunden
C ₁₄	84,0	41,07	40,89
H ₉	9,0	4,40	4,47
N ₂	28,0	13,69	13,56
Cl	35,5	17,36	17,50
O ₆	48,0	23,48	„
	204,5	100,00.	

Das *bromwasserstoffsaure Nitranisidin* wird wie das vorhergehende Salz dargestellt. Es krystallisirt, nach sorgfältiger Reinigung, gleichfalls in fast farblosen Nadeln. Eine Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts, sowie eine Brombestimmung, führten zur Formel : C₁₄ H₈ N₂ O₈, H Br.

Das *Platindoppelsalz* erhält man durch Eingiessen einer warmen und concentrirten Lösung von Platinchlorid in eine ebenso concentrirte und warme Lösung der salzsauren Base. Beim Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich das Doppelsalz in orangebraunen Nadeln ab. Die Zusammensetzung desselben ist :

	berechnet		gefunden
C ₁₄	84,0	22,45	22,34
H ₉	9,0	2,41	2,61
Cl ₃	106,5	28,46	"
Pt	98,7	26,37	26,25
N ₂	28,0	7,48	"
O ₆	48,0	12,83	"
	374,2	100,00.	

Das schwefelsaure Nitranisidin wird durch Auflösen der Base in einer warmen, mit ihrem 2½fachen Volum von Wasser versetzten Schwefelsäure erhalten. Die ungereinigte Base giebt eine schwärzlichbraun gefärbte Lösung, die gereinigte Base eine kaum gefärbte; in allen Fällen erhält man das schwefelsaure Salz farblos und vollkommen rein, wenn man die Lösung im Wasserbad bis zur Consistenz eines dicken Syrups verdampft. Beim Abkühlen scheidet sich das schwefelsaure Salz als strahlige, tief braun gefärbte Masse aus, die man durch Pressen zwischen Papier fast ganz von färbender Substanz befreit. Eine abermalige Krystallisation im leeren Raum giebt ein vollkommen reines Product. Das auf diese Weise dargestellte schwefelsaure Salz stellt weiche, seidenglänzende Nadeln dar, die sich strahlenförmig gruppieren. Es löst sich leicht in Wasser, besonders wenn dieses schwach mit Schwefelsäure angesäuert ist. Die Zusammensetzung desselben ist :

	berechnet		gefunden	
C ₁₄	84	38,71	38,94	38,60
H ₉	9	4,14	4,29	4,24
N ₂	28	12,90	12,63	"
S	16	7,37	"	"
O ₁₀	80	36,88	"	"
	217	100,00.		

Das *salpetersaure Nitranisidin* erhält man durch Sättigen der Base mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gew., die mit ihrem

gleichen Volum Wasser verdünnt ist, wobei man gelinde erwärmt. Da dieses Salz in der Wärme weit leichter löslich ist als in der Kälte, so scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig in bräunlichen Nadeln ab. Um es vollkommen rein zu erhalten, preßt man es zwischen Fließpapier und löst es hierauf bis zur Sättigung in warmem Wasser, welches mit Salpetersäure schwach angesäuert ist. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich prismatische Nadeln ab, welche eine ziemlich bedeutende Gröfse erreichen können. Die Zusammensetzung des Salzes ist :

	berechnet		gefunden	
C ₁₄	84	36,37	36,44	36,42
H ₉	9	3,89	3,84	3,80
N ₃	42	18,18	18,05	"
O ₁₂	96	41,56	"	"
	231	100,00.		

Nitrobenzanisidin. Läßt man Krystalle von Nitranisidin in Chlorbenzoyl fallen, so entsteht in der Kälte keine Einwirkung; erhöht man aber allmählig die Temperatur, so zeigt sich bald eine ziemlich lebhaft Reaction, in welcher Salzsäure frei wird und eine dem Benzamid oder Benzanilid ähnliche Verbindung entsteht. Um dieses Product in reinem Zustande zu erhalten, behandelt man die durch die vorhergehende Reaction fest gewordene Masse nacheinander mit reinem Wasser, mit Salzsäure und mit alkalischer Flüssigkeit; hierdurch wird Nitranisidin und Benzoësäure entfernt, welche sonst die Substanz verunreinigen könnten. Nach wiederholtem Auswaschen mit reinem Wasser löst man den Rückstand vollständig in kochendem Alkohol auf; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Nitrobenzanisidin fast vollständig ab.

Das so dargestellte Product stellt kleine, blondgefärbte Nadeln dar. In kaltem oder warmem Wasser ist es ganz unlöslich und in Alkohol löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur kaum. Kochender Alkohol löst es ziemlich reichlich und scheidet

es beim Erkalten in feinen, verfilzten Nadeln ab. Aether löst es in kleiner Menge, selbst beim Kochen, und scheidet es beim Erkalten als krystallinisches Pulver ab. Bei gelindem Erwärmen schmilzt es, bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Mitwirkung einer gelinden Wärme, indem sie sich tief braunroth färbt. Die Zusammensetzung desselben ist :

	berechnet		gefunden	
C ₂₈	168	61,76	61,55	61,52
H ₁₂	12	4,41	4,53	4,62
N ₂	28	10,29	10,09	„
O ₈	64	23,54	„	„
	272	100,00.		

Nitrocinnanisidin. Diese Verbindung wird in gleicher Weise wie die vorhergehende erhalten, wenn man Chlorbenzoyl durch Chlorcinnamyl ersetzt. Man reinigt es nach demselben Verfahren. Dieser in kaltem Alkohol wenig lösliche Körper wird von kochendem Alkohol leicht aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten in kleinen gelblichen Nadeln aus. Die Zusammensetzung desselben ist :

	berechnet		gefunden
C ₃₂	192	64,43	64,52
H ₁₄	14	4,69	4,82
N ₂	28	9,39	„
O ₈	64	21,49	„
	298	100,00.	

Chlorcumyl und Chloranisyl geben beim Zusammenbringen mit Nitranisidin analoge Producte.

Einwirkung von Schwefelammonium auf Trinitranisol.

Binitransidin. Wenn man bei gelinder Wärme Trinitranisol mit einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung digerirt, so nimmt die Flüssigkeit eine blutrothe Farbe an, die bald tief braun wird und nach einiger Zeit gesteht dieselbe zu einer Masse. Wenn

man keine Einwirkung mehr bemerkt, erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen und verdampft sie auf etwa ein Drittel ihres ursprünglichen Volums : hierauf versetzt man sie mit überschüssiger Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt war, kocht und filtrirt. Das klare, bräunlich gefärbte Filtrat trübt sich auf Zusatz von überschüssigem Schwefelammonium und läßt tiefroth gefärbte Flocken fallen, welche ein neues Alkaloid darstellen.

Wenn man diesen Körper mit Wasser wiederholt abwäscht, hierauf entweder im leeren Raum oder im Wasserbad trocknet, so besitzt er folgende Eigenschaften : es ist ein Pulver von bald lebhaft rother, bald violettrother Farbe, je nach der Concentration der Flüssigkeit, aus welcher es gefällt wurde; dasselbe zeigt keine Spuren von Krystallisation. Wasser löst in der Kälte nur Spuren davon, bei der Kochhitze nimmt es eine kleine Menge auf und färbt sich orangengelb. Kalter Alkohol löst nur wenig davon; in der Wärme nimmt er aber eine reichliche Menge auf und scheidet bei allmähligem Erkalten dunkel violette Nadeln ab, die den Zinnoberkrystallen ähnlich sind. Es schmilzt bei wenig erhöhter Temperatur und bildet beim Erkalten eine strahlenförmig krystallisirte Masse von schwärzlich-violetter Farbe, ähnlich dem Zinnober.

Diese Base bildet mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösliche und krystallisirbare Salze, wenn man die Säure im Ueberschuß anwendet; Wasser zersetzt diese Verbindungen und scheidet die Base ab.

Rauchende Salpetersäure greift die Base beim Kochen lebhaft an und verwandelt sie in eine gelblichbraune, harzartige Substanz, die sich in Kali mit intensiv brauner Farbe löst.

Die Zusammensetzung der Base ist :

	berechnet		gefunden	
C ₁₄	84	39,43	39,30	39,22
H ₇	7	3,28	3,33	3,37
N ₃	42	19,71	19,43	"
O ₁₀	80	37,58	"	"
	213 100,00.			

Chrysanissäure. Behandelt man Anisylsäure oder Nitranisylsäure mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich, je nach der Dauer der Reaction und dem Verhältniß der angewandten Substanzen, Binitranisol oder Trinitranisol; außerdem aber entstehen häufig reichliche Mengen einer Säure, welche aus alkoholischen Lösungen beim Erkalten in prächtig goldgelben, rhombischen Blättchen krystallisirt.

Diese Säure, welche ich *Chrysanissäure* nenne, besitzt eine merkwürdige Zusammensetzung; sie ist nämlich dem Trinitranisol isomer und daher eine der Pikrinsäure homologe Säure.

Um die Säure mit Leichtigkeit und in ansehnlicher Menge zu erhalten, verfährt man in folgender Weise: Man kocht gelinde, eine halbe bis dreiviertel Stunden hindurch, gut getrocknete Anisylsäure mit rauchender Salpetersäure, worauf man das Feuer entfernt und die saure, etwas dicke Flüssigkeit mit ihrem fünfzehn- bis zwanzigfachen Volum Wasser übergießt. Hierbei scheidet sich sogleich ein gelbes Oel ab, welches bald mit derselben Farbe fest wird. Die feste Masse ist ein Gemenge von Chrysanissäure und je nach der Dauer der Reaction von Bi- oder Trinitranisol. Da erstere Substanz sich in Ammoniak leicht löst, während die beiden anderen darin vollkommen unlöslich sind, so kann man sich dieses Mittels zur Trennung bedienen. Man bringt daher die gepulverte Mischung auf ein Filter und gießt Ammoniak darauf, welches mit seinem drei- bis vierfachen Volum Wasser vermischt wurde, so lange dieses noch etwas auszieht. Die vereinigten Waschwasser werden auf ein Drittel ihres Volums eingeengt; beim Erkalten sieht man bald eine große Menge

brauner Nadeln von chrysanissaurem Ammoniak sich abscheiden. Dieses Salz löst man in Wasser auf und versetzt die Lösung mit verdünnter Salpetersäure; es scheiden sich gelbe Flocken ab, die man auf dem Filter wiederholt mit Wasser auswäscht, hierauf zuerst auf einer porösen Unterlage und endlich durch Pressen zwischen Fließpapier trocknet. In Alkohol ist die Substanz in der Wärme ziemlich leicht löslich und da kalter Alkohol nur wenig gelöst behält, so scheiden sich beim Abkühlen der heißen Lösung allmählig prächtig goldgelbe, kleine Schüppchen ab, die man auf Fließpapier in trockner Luft trocknet. In Wasser ist die Chrysanissäure in der Kälte nicht merklich löslich, in der Wärme wird eine kleine Menge davon aufgenommen und beim Erkalten in Krystallen abgeschieden. Auch Aether löst die Säure auf, besonders in der Wärme und beim Verdunsten hinterbleiben besonders glänzende, gelbe Blättchen. Die Säure schmilzt bei gelindem Erwärmen und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; bei stärkerem Erhitzen stößt sie gelbe Dämpfe aus, die sich an die kälteren Theile der Retorte als sehr glänzende, gelbe Schüppchen absetzen. Durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird die Chrysanissäure in Pikrinsäure verwandelt. Beim Kochen mit Chlorkalklösung liefert die Säure viel Chlorpikrin.

Mit der zur Sättigung nothwendigen Menge von Kali zusammengebracht bildet sie ein sehr lösliches Salz; ein Ueberschuß an Kali zersetzt sie und erzeugt eine braune Substanz.

Die Zusammensetzung der Chrysanissäure ist :

	berechnet		gefunden		
C ₁₄	84	34,57	34,47	34,54	34,60
H ₅	5	2,06	2,02	1,92	2,07
N ₃	42	17,28	17,36	17,63	17,45
O ₁₄	112	46,09	"	"	"
	243 100,00.				

Diese Säure ist daher dem Trinitranisol isomer und kann als methylierte Pikrinsäure betrachtet werden :



Chrysanissaures Ammoniak. Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Chrysanissäure in überschüssigem verdünntem Ammoniak und Einengen im Wasserbad; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich bei hinreichender Concentration das Salz in kleinen braunen Nadeln ab, die nach dem Trocknen viel Glanz besitzen. Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung werden schönere Krystalle erhalten.

Die Zusammensetzung des Salzes ist :

	berechnet		gefunden
C ₁₄	84	32,32	32,72
H ₅	8	3,08	3,14
N ₃	56	21,54	21,29
O ₁₄	112	43,06	„
	260	100,00.	

Eine Lösung von chrysanissaurem Ammoniak giebt mit den Metalllösungen folgende Reactionen : Mit Kupferoxydlösung einen gelblich-grünen gallertartigen Niederschlag; mit Eisenoxydsalzen einen hellgelben, mit Zinkoxyd einen hellgelben Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid entsteht in der verdünnten Lösung sogleich kein Niederschlag; die concentrirte Lösung giebt röthlich-gelbe Flocken. Essigsäures Bleioxyd fällt reichliche, schön chromgelbe Flocken; salpetersaures Silberoxyd schön gelbe Flocken, salpetersaures Kobaltoxyd giebt einen gallertartigen, grünlich-gelben Niederschlag.

Chrysanissaures Silberoxyd. Durch doppelte Zersetzung erhalten, bildet es schön gelbe Flocken, welche man auf dem Filter mit Wasser auswäscht und im leeren Raum trocknet.

Die Analyse ergab :

	berechnet		gefunden	
C ₁₄	84	24,00	24,11	23,83
H ₄	4	1,14	1,19	1,22
Ag	108	30,85	30,90	"
N ₃	42	12,00	"	"
O ₁₄	112	32,01	"	"
	<hr/> 350 100,00.			

Chrysanisäther. Man erhält diese Verbindung durch Sättigen einer concentrirten Lösung von Chrysanissäure in Alkohol mit trockenem Salzsäuregas, worauf man zum Sieden erwärmt, einige Zeit darin erhält und endlich Wasser zusetzt. Es scheidet sich hierbei ein voluminöser Niederschlag ab, welchen man auf ein Filter bringt, mit ammoniakhaltigem Wasser zur Entfernung beigemengter Chrysanissäure, zuletzt mit reinem Wasser auswäscht, trocknet und in kochendem Alkohol löst, woraus beim Erkalten tief goldgelb gefärbte, durchsichtige Schüppchen sich abscheiden. Aether löst sie in der Wärme auf und hinterläßt beim Verdampfen kleine glänzende Blättchen. Sie schmelzen bei etwa 100° C. Die Analyse derselben ergab :

	berechnet		gefunden	
C ₁₈	108	39,85	39,70	39,59
H ₉	9	3,32	3,27	3,39
N ₃	42	15,49	15,27	"
O ₁₄	112	41,34	"	"
	<hr/> 271 100,00.			

Sulfanisolid. Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in kalt gehaltenes Anisol, so werden sie absorbiert und die Flüssigkeit verdickt sich allmählig. Bringt man hierauf Wasser hinzu, so werden drei Producte abgeschieden, nämlich: unverändertes Anisol, das auf der Oberfläche schwimmt, Sulfanisolsäure, welche gelöst bleibt und eine auf dem Boden des Gefäßes in feinen Nadeln sich absetzende Substanz; dieß

ist das *Sulfanisolid*. Um es rein zu erhalten, nimmt man das unangegriffene Anisol mit der Pipette ab, gießt die saure Flüssigkeit durch ein Filter und wäscht die Nadeln wiederholt mit Wasser ab. Sie werden hierauf getrocknet und in Alkohol gelöst, woraus sie sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in reinem Zustande abscheiden.

Das hierdurch erhaltene Sulfanisolid stellt feine Nadeln von Silberglanz dar. In Wasser unlöslich, wird es von Alkohol und Aether leicht aufgenommen und beim Verdunsten in prismatischen Krystallen abgeschieden. Bei gelindem Erwärmen schmilzt es, in höherer Temperatur sublimirt es. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Sulfanisolsäure auf. Die Zusammensetzung desselben ist :

	berechnet		gefunden	
C ₁₄	84	60,42	60,29	60,16
H ₇	7	5,03	5,20	5,12
S	16	11,51	"	"
O ₄	32	23,04	"	"
	<hr/> 139 100,00.			

Bichlorsalicyläther. Bei meiner Untersuchung des salicylsauren Aethoxyds und Methoxyds habe ich gezeigt, daß man durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf letzteren Körper ein prächtig krystallisirtes Product erhält, das durch Substitution von 2 Aeq. Brom für 2 Aeq. Wasserstoff aus demselben entstanden ist. Ich habe die entsprechende gechlorte Verbindung durch Einleiten eines Chlorstroms in Salicyläther, welcher im Wasserbad erwärmt wurde, erhalten : gegen das Ende der Einwirkung gesteht die Flüssigkeit. Man reinigt sie durch Auspressen zwischen Fließpapier und ein- oder zweimalige Krystallisation aus Alkohol. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist :

	berechnet		gefunden	
C ₁₈	108	45,95	45,65	45,79
H ₈	8	3,41	3,36	3,52
Cl ₂	61	30,21	30,41	„
O ₆	48	20,43	„	„
	<hr/> 235 100,00.			

Binitrosalicyläther. Ich habe früher nachgewiesen, daß durch Destillation eines Gemenges von Schwefelsäure, Salicylsäure und absolutem Alkohol, der dem salicylsauren Methyloxyd sehr ähnliche Salicyläther erhalten wird. So entstehen durch Einwirkung von Chlor und Brom auf letzteren verschiedene Producte, welche den auf gleiche Weise aus der Methylverbindung erhaltenen isomorph sind. Auch die rauchende Salpetersäure liefert ein in langen biegsamen Nadeln krystallisirendes Product, welches dem anilsauren Methyloxyd isomorph ist; es ist diess der Aniläther. Wendet man statt Salpetersäure ein Gemenge von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure an, so erhält man einen in kochendem Alkohol löslichen Körper, welcher sich beim Erkalten in schönen, blafsgelb gefärbten Schüppchen abscheidet; dem Aussehen nach könnte man ihn mit binitrosalicylsaurem Methyloxyd verwechseln. Diess ist der Aether der Binitrosalicylsäure, wie folgende Analysen zeigen :

	berechnet		gefunden	
C ₁₈	108	42,19	42,28	42,33
H ₈	8	3,12	3,22	3,16
N ₂	28	10,94	10,70	„
O ₁₄	112	43,75	„	„
	<hr/> 156 100,00.			

Der Binitrosalicyläther vereinigt sich mit den Alkalien zu löslichen und krystallisirbaren Verbindungen. Kocht man ihn einige Minuten lang mit kaustischem Kali, so zersetzt er sich und liefert wieder Alkohol und binitrosalicylsaures Kali.

Einwirkung der wasserfreien Alkalien auf den Salicyläther.

Phenetol. Ich habe angegeben, daß der Salicyläther gerade so wie das salicylsaure Methyloxyd in bestimmten Verhältnissen krystallisirbare Verbindungen eingeht. Unterwirft man die vollkommen getrocknete Barytverbindung dieses Körpers der trocknen Destillation, so bleibt ein Rückstand von kohlensaurem Baryt, während eine klare, farblose, ohne Zersetzung flüchtige Flüssigkeit übergeht, die ich Phenetol *) nenne.

Man reinigt die Substanz durch wiederholtes Waschen mit warmem, alkalisch gemachten Wasser, behandelt sie mit geschmolzenem Chlorcalcium und destillirt sie. Das so dargestellte Phenetol besitzt folgende Eigenschaften: es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche leichter als Wasser und von angenehmem, aromatischem Geruch ist. Es löst sich leicht in Alkohol oder Aether, nicht in Wasser; durch Kalilösung erleidet es weder in der Kälte, noch in der Wärme eine Veränderung. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer gepaarten Säure auf, welche mit Baryt ein lösliches und krystallisirendes Salz liefert. Von rauchender Salpetersäure wird es mit Heftigkeit angegriffen; bei wenig Säure erhält man ein bräunlich-roth gefärbtes Oel; durch abermaliges Kochen mit frischer Salpetersäure entsteht ein gelber Körper, welcher mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst sich beim Verdampfen in gelblichen, dem Binitranisol ähnlichen Nadeln abscheidet.

Chlor und Brom bilden mit dieser Substanz krystallisirbare Producte, welche ich aus Mangel an Substanz nicht näher untersucht habe.

Die Analyse des Phenetols ergab die Zusammensetzung :

*) Durch dieselbe Reaction hat kürzlich Baly den nämlichen Körper erhalten und in diesen Annalen Bd. LXX, S. 269 unter dem Namen Salithol beschrieben. d. R.

	berechnet		gefunden	
C ₁₆	96	78,68	78,48	78,72
H ₁₀	10	8,18	8,29	8,22
O ₂	16	13,14	13,23	13,06
	122	100,00	100,00	100,00.

Es ist diess demnach eine dem Anisol homologe Verbindung:



Ebenso wie ich zu der Annahme geführt wurde, daß Anisol phenylsaurcs Methyloxyd sey, könnte man das Phenetol als phenylsaurcs Aethyloxyd betrachten. In ihrem Siedepunct zeigen sie denselben Unterschied, wie zwei entsprechende Aethyl- und Methylverbindungen. Das Anisol siedet bei 152°, das Phenetol bei 172°.

Binitrophenetol. Gießt man auf Phenetol rauchende Salpetersäure, so findet eine lebhaftc Einwirkung statt und die Mischung erwärmt sich stark. Hat man ein, dem des Phenetols gleiches, Volum von Salpetersäure hinzugebracht, so verdünnt man die röthliche Flüssigkeit mit Wasser, wobei sich ein braunes Oel auf dem Boden des Gefäßes abscheidet. Versucht man nach dem Abwaschen des Oels mit alkalischer Flüssigkeit und später mit reinem Wasser, dasselbe zu destilliren, so bemerkt man, daß es keinen constanten Siedepunct zeigt; die ersten Portionen des Destillats sind ferner leichtflüssig, während die späteren beim Erkalten fest werden.

Da ich das Phenetol nur in ziemlich kleiner Menge darstellen konnte, so mußte ich auf die Reindarstellung der flüssigen Verbindung, welche wahrscheinlich Nitrophenetol ist, verzichten, und ich habe meine Aufmerksamkeit nur auf die feste Verbindung gerichtet, welche sich leichter gewinnen läßt.

Zur Darstellung dieser Substanz behandelt man Phenetol mit seinem gleichen Volum rauchender Salpetersäure, welche letztere man in kleinen Portionen zusetzt und läßt hierauf einige Minuten

kochen. Die saure Flüssigkeit, welche anfangs eine tief orangebraune Farbe besitzt, nimmt eine immer heller werdende gelbe Farbe an. Man hält hierauf mit dem Kochen ein und gießt Wasser hinzu, wodurch ein gelbliches Oel niedergeschlagen wird, welches bald Butterconsistenz annimmt und zuletzt ganz fest wird. Nach wiederholtem Abwaschen mit Wasser preßt man es zwischen Fliesspapier und löst es in kochendem Alkohol auf, woraus es sich beim Erkalten in der Form gelber Nadeln abscheidet, welche viel Aehnlichkeit mit Binitranisol besitzen. Bei vorsichtiger Destillation sublimirt diese Substanz ohne Rückstand, wenn man mit wenigen Decigrammen operirt. Bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich unter Feuererscheinung und reichlichem Absatz von Kohle. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist :

	berechnet		gefunden
C ₁₆	96	45,28	44,71
H ₈	8	3,77	4,03
N ₂	28	13,21	13,03
O ₁₀	80	37,74	"
	212	100,00.	

Einwirkung von Schwefelammonium auf Binitrophenetol.

Nitrophenetidin. Leitet man durch eine alkoholische Lösung von Binitrophenetol gleichzeitig einen Strom von Schwefelwasserstoff und von Ammoniak, so scheidet sich bald Schwefel ab, während der Alkohol eine Base gelöst enthält, welche mit Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure krystallisirbare Salze bildet. Ich habe mich außerdem versichert, daß dieselbe in Berührung mit Chlorbenzoyl in der Wärme eine ziemlich heftige Reaction bewirkt und daß hierbei ein in Alkohol kaum löslicher Körper entsteht, welcher sich beim Erkalten in kleinen Nadeln abscheidet, die mit den durch gleiche Behandlungsweise des Nitranisidins erhaltenen grofse Aehnlichkeit zeigen.

Die Zusammensetzung dieser Base ist :

	berechnet		gefunden
C ₁₆	96	52,7	52,60
H ₁₀	10	5,5	5,41
N ₂	28	15,4	„
O ₆	48	26,4	„
	<hr/> 182 100,0.		

Diese Base stellt die Nitroverbindung einer anderen Base, von der Formel: C₁₆ H₁₁ NO₂ dar, welche letztere Phenetidin genannt werden mag.

Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen demnach in Berührung mit dem Salicylsäureäther aus diesem neue Verbindungen, welche hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung die offenbarste Analogie mit den unter ähnlichen Verhältnissen aus dem salicylsauren Methyloxyd entstehenden Körpern besitzen. Die Verbindungen der ersten Gruppe unterscheiden sich von denen der zweiten nur durch einen Mehrgehalt von C₂ H₂.



Ueber die Nitroprussidverbindungen, eine neue Klasse von Salzen; von Dr. Lyon Playfair *).

Bei einer Untersuchung über die Constitution der Ferrocyanverbindungen fand ich es nöthig, die etwas sonderbare Einwirkung der Salpetersäure auf das Ferrocyankalium näher zu studiren. Ich wurde hierdurch zur Entdeckung einer eigen-

*) Auszug aus einer den 21. Juni 1849 vor der Royal Society of London gelesenen Abhandlung.