

Benzol erhielt ich in wesentlich geringerer Menge, was sich zum Theil dadurch erklärt, dass bei meinen Versuchen Diphenyl ziemlich reichlich auftrat.

Unverändertes Toluol bildete gleichfalls den wesentlichsten Theil des Destillats. Naphtalin habe ich dagegen nicht beobachten können; doch sind Berthelot's Angaben in Betreff dieses Kohlenwasserstoffs so bestimmt, dass ich beim Wiederholen der Versuche noch bestimmter auf dasselbe achten will. Das Hauptprodukt der Reaktion bestand wie bei Berthelot aus flüssigen, zwischen 270—280° siedenden Kohlenwasserstoffen, aus denen sich in der Kälte noch geringe Mengen von Krystallen ausschieden, die sich als Diphenyl erwiesen. Nach Oxydationsversuchen bestehen die flüssigen Kohlenwasserstoffe aus einem oder wahrscheinlicher zwei Ditolylen. Benzyltoluol konnte ich bisher nicht nachweisen. Ich beabsichtige, gelegentlich die Versuche in grösserem Maassstabe zu wiederholen, um die Frage, welche Ditolye entstehen, genauer beantworten zu können.

14. C. Graebe: Ueber das Verhalten des Methyl-diphenylamins gegen Hitze.

(Eingegangen am 12. Januar; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Da das Diphenylamin beim Durchleiten durch eine glühende Röhre Carbazol liefert, so war es nicht unwahrscheinlich, dass das Methyl-diphenylamin unter denselben Umständen in ein methylirtes Carbazol übergehen würde. Ich habe jene Base deshalb durch eine stark glühende Glasröhre geleitet. Das erhaltene Produkt wurde rectificirt. Zuerst ging ziemlich reichlich Benzol über. Dann wurde ein Destillat erhalten, welches durch Salzsäure sich in Anilin und Cyanphenyl trennen liess. Zwischen 280—360° destillirte eine reichliche Menge krystallinisch erstarrender Verbindungen. Unter denselben konnte ich aber kein Methylcarbazol, welches ich inzwischen direct aus Carbazol dargestellt habe, auffinden. Das Gemenge bestand aus Carbazol und Diphenylamin. Ersteres wurde leicht rein erhalten und enthielt, wie die Analyse zeigte, kein Methylcarbazol beigemischt. Letzteres war schwieriger zu isoliren. Ich hielt es anfangs für Methylcarbazol, da ich den Schmelzpunkt bei 53° fand. Analysen der Base wie des salzsauren Salzes bewiesen aber die Identität mit Diphenylamin. Auch beobachtete ich bei Diphenylamin aus Anilin den Schmelzpunkt bei 53°, während derselbe in den Lehrbüchern zu 45° angegeben ist. Neben Benzol, Anilin, Cyanphenyl, Diphenylamin und Carbazol trat noch in geringer Menge eine hochsiedende, gut krystallisirende Base auf, welche, wie es scheint, mit jener identisch ist, die auch beim Durchleiten von

Anilin durch eine glühende Röhre in geringer Menge entsteht. Ammoniak und Blausäure waren in vorgelegtem Wasser enthalten.

Eine Analyse der bei der Reaktion auftretenden Gase ergab, dass dieselben wesentlich aus Stickstoff, Grubengas und Wasserstoff bestehen und zwar ungefähr im Verhältniss 7 : 8 : 10.

Das Methyl-diphenylamin erleidet demnach unter dem Einfluss der Hitze eine Zersetzung, die in erster Linie eine Elimination der Methylgruppe bewirkt. Ein Theil wird dadurch in Diphenylamin und bei gleichzeitiger Diphenylbildung innerhalb des Moleküls in Carbazol verwandelt. Ein zweiter, etwa eben so grosser Theil, liefert in Folge einer tiefer eingreifenden Spaltung Benzol, Anilin und Cyanphenyl.

Der Kohlenstoff der Methylgruppe entweicht zum Theil als Grubengas, zum Theil bildet er wohl die glänzende Kohle, die sich in der Röhre ausscheidet. Ob er im Cyanphenyl noch enthalten ist, lässt sich nicht entscheiden, da nach Hofmann's Versuchen aus Anilin unter denselben Umständen auch Cyanphenyl entsteht. Die reichliche Ausbeute an Cyanphenyl scheint mir aber dafür zu sprechen, dass das Methyl-diphenylamin direct in Cyanphenyl, Benzol und freien Wasserstoff zerfällt.

15. C. Graebe: Ueber Diphenylsulfid und Diphenylendisulfid.

(Eingegangen am 12. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I. Diphenylsulfid.

Um im Anschluss an die Synthese des Carbazols und Phenanthrens sowie an die vorhergehenden Versuche die Diphenylbildung innerhalb eines Moleküls weiter zu verfolgen, habe ich auch das Verhalten des Schwefelphenyls mit in den Kreis der Untersuchung gezogen. Stenhouse hat dasselbe schon vor einigen Jahren zum Gegenstand einer Mittheilung gemacht¹⁾. Er beobachtete hierbei die Bildung eines bei 94° schmelzenden und in Nadeln krystallisirenden Körpers, den er als Paraphenylsulfid bezeichnet, indem er für denselben zu der Formel des Phenylsulfids gelangte und annimmt, dass dieses unter dem Einfluss der Hitze in eine isomere Verbindung übergehe. Mit dem Gesamtergebniss unserer Kenntnisse der aromatischen Verbindungen ist aber die Existenz zweier isomerer Phenylsulfide nicht in Einklang zu bringen und deshalb von vornherein wenig wahrscheinlich. Eine Verbindung von der Formel $C_{12}H_{10}S$ lässt sich zwar noch in anderer Weise betrachten, man könnte sie als ein Sulfhydrat des Diphenyls, $C_{12}H_9SH$, ansehen. Hiermit stimmt aber das Verhalten gegen Oxydationsmittel nicht überein. Aus diesem

¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 156, 332.