

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.

Grunde, wie in Folge der Erfahrungen bei der Synthese von Carbazol und Phenanthren schien es mir wahrscheinlicher, dass die von Stenhouse erhaltene Verbindung nicht der Formel $C_{12}H_{10}S$ entsprechend zusammengesetzt sei, sondern zwei Atome Wasserstoff weniger enthalte. Die Analysen, welche Stenhouse mitgetheilt hat, entsprechen zwar besser der wasserstoffreicheren Formel, doch enthalten sowohl die des Paraphenylsulfids, wie die des daraus erhaltenen Parasulfo-benzins ausnahmslos etwas weniger Wasserstoff, wie berechnet, was mich in meiner Vermuthung bestärkte. Ich habe den Versuch von Stenhouse wiederholt, nur mit dem Unterschied, dass ich an Stelle der eisernen, mit Nägeln gefüllten Röhre eine Verbrennungsröhre benutzte. Das Produkt wurde destillirt und die fest werdenden Antheile aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt neben einer hochschmelzenden Verbindung einen in Nadeln krystallisirenden Körper, der bei 97° schmolz, während Stenhouse 94° beobachtete. Für die Identität spricht aber, dass derselbe, genau wie Stenhouse beschreibt, durch Oxydation eine Verbindung liefert, die bei 230° schmilzt. Meine Analysen führen nun in der That zur Formel $C_{12}H_8S$.

	Berechnet für		Gefunden.	
	$C_{12}H_{10}S$	$C_{12}H_8S$		
C	77.41	78.26	77.95	77.63
H	5.38	4.35	4.50	4.40.
Stenhouse fand				
	C	77.13	77.73	
	H	5.19	5.15.	

Ich glaube hiernach schon jetzt, ehe weitere Versuche vorliegen, den von Stenhouse als Paraphenylsulfid beschriebenen Körper als

Diphenylensulfid, $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \rangle S$, bezeichnen zu dürfen. Er würde demnach dem Diphenylenoxyd, $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \rangle O$,¹⁾ entsprechen.

Die durch Oxydation daraus erhaltene Verbindung, welche Stenhouse als Parasulfo-benzin bezeichnet, wäre gleichfalls ein Diphenyl-derivat, $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \rangle SO_2$, welches sich wahrscheinlich direct aus Sulfo-benzid wird darstellen lassen.

II. Diphenylendisulfid.

Bei Versuchen, Phenylsulfid nach der Methode von Kekulé und Szuch²⁾, durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol dar-

¹⁾ Hoffmeister, Annalen der Chemie u. Pharm. 159, 191.

²⁾ Zeitschrift für Chemie 1867.

zustellen, erhielt ich in ziemlich reicher Menge die von diesen Chemikern erwähnten, aber nicht näher untersuchten Krystalle. Da eine weitere Mittheilung über dieselben nicht erschienen ist, habe ich dieselben der Analyse unterworfen. Aus derselben geht hervor, dass diese Verbindung wahrscheinlich mit der vorhergehenden in näherer Beziehung steht; ich führe deshalb die von mir erhaltenen Resultate hier an. Bei der Rectification des durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol erhaltenen Produkts geht zuletzt eine krystallinisch erstarrende Substanz über. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol ist dieselbe leicht rein zu erhalten. Sie schmilzt bei 153° , siedet ungefähr bei 360° . In kaltem Alkohol löst sie sich sehr wenig, leichter in heissem. Concentrirte Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen mit intensiv violetter Farbe. Sie ist demnach mit dem Phenylensulfid von Stenhouse¹⁾ identisch. Die Analyse führt zur Formel $C_{12}H_8S_2$.

Versuche, die ich angefangen habe, werden wohl entscheiden, ob obige Verbindung ein Diphenylderivat, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} S_2$, ist, oder ob ihr die Formel $S \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown C_6H_4 \end{matrix} S$ zukommt. Die erstere scheint mir die grössere Wahrscheinlichkeit zu haben.

Universitätslaboratorium zu Königsberg, 10. Januar 1874.

16. G. Schultz: Ueber Derivate des Diphenyls.

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

Die leichte Ueberführung des Bromdiphenyls in Parabrombenzoesäure und der Diphenylcarbonsäure (Paraphenylbenzoesäure) in Terephtalsäure²⁾ haben mich veranlasst bei dem weiteren Studium der Diphenylderivate mein Augenmerk hauptsächlich auf die Stellung der in das Diphenyl eingetretenen Elemente oder Atomgruppen zu richten, und bin ich bis jetzt zu folgenden Resultaten gekommen.

Nitrodiphenyl $C_{12}H_9NO_2$.

Das bis dahin unbekannte Nitrodiphenyl entsteht beim Behandeln von Diphenyl mit einem Ueberschuss von conc. Salpetersäure in der Kälte oder mit der berechneten Menge in Eisessig beim Erwärmen.

Man kann es auch aus dem von Fittig dargestellten Amidonitrodiphenyl erhalten, wenn man dieses in die Diazoverbindung überführt und letztere durch Kochen mit Alkohol zersetzt.

¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 149, 252.

²⁾ Diese Berichte 1872, 682, und 1878, 417.