

	Berthelot	Thomsen
(N ² , O)	—	— 18316 ^c
(N ² O ⁴ Aq, O) .	1 . 18260 ^c	+1.18300
(N ² O ³ Aq, O ²). .	2 . 18200	2.18300
(N ² O ² , O, Aq) .	2 . 18130	2.18170
(N ² O ² , O ² , Aq)	3 . 18130	3.18210
(N ² O ² , O ³ , Aq)	4 . 18170	4.18240.

Ich zweifle sehr daran, dass Hr. Berthelot, falls er dieses Phänomen entdeckt, es als eine „Illusion“ bezeichnet hätte. So ist denn die Arbeit des Hrn. Berthelot über die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs eine vollständige Bestätigung sowohl meiner Resultate, als der aus diesen gezogenen Folgerungen, — eine Thatsache, welche schwerlich Jemandem beim Durchlesen der Abhandlung Berthelot's als möglich erschienen ist.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1874.

113. F. Krafft: Ueber Thiobenzol und Thioanilin.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor etwa drei Jahren haben Merz und Weith dargethan, dass der für so indifferent gehaltene Schwefel, in einigen Fällen wenigstens, analog den Elementen der Halogengruppe aggressiv wirkend auftreten könne. In ihrer schönen Arbeit über Thioanilin und Thiotoluidin zeigten sie, dass diese Körper durch directe Schwefelung aus dem Anilin und dem Toluidin entstehen. Sie betrachteten daher das Thioanilin als Anilin, worin Wasserstoff des Benzols durch Schwefel ersetzt wird. Man kann es aber auch ebenso gut als Thiobenzol auffassen, in welchem Wasserstoff durch die Amidogruppe vertreten ist. Ein Thiosubstitutionsprodukt des Benzols ist nun schon seit längerer Zeit in dem sogenannten Phenylsulfid bekannt. Deshalb lag der Gedanke nahe, man müsse aus dem Thioanilin durch Wegnahme der Amid-Reste zu einem mit Phenylsulfid identischen Thiobenzol gelangen können und andererseits auch im Stande sein, durch Einführung der Amidogruppe in das Phenylsulfid ein Diamidothiobenzol zu erhalten, welches mit dem Thioanilin entweder isomer oder identisch wäre. Mit Thioanilin und Phenylsulfid nach diesen Gesichtspunkten angestellte Versuche

haben nun, soweit sie bis jetzt verfolgt wurden, zu den erwarteten Resultaten geführt.

Thioanilin, nach dem von Merz und Weith angegebenen Verfahren dargestellt und durch Eigenschaften und Schmelzpunkt identificirt, liefert sowohl als freie Base, wie auch in seinen salzartigen Verbindungen mit salpetriger Säure oder Salpetrigsäureäther unter den geeigneten Bedingungen gut krystallisirte Diazoverbindungen. Dieselben sind von verhältnissmässiger Beständigkeit, zeigen aber im Allgemeinen das Verhalten der Diazokörper. Das durch Alkohol neben Aldehyd gebildete Zersetzungsprodukt ist ein in Wasser unlösliches, schweres Oel, welches nach dem Trocknen sofort sehr annähernd den Siedepunkt des Phenylsulfids zeigt. Es lässt sich durch wiederholtes Rectificiren reinigen, hat dann die Zusammensetzung des Phenylsulfids und ist wie dieses eine farblose, eigenthümlich riechende und bei 290° siedende Flüssigkeit.

Phenylsulfid wurde theilweise durch trockene Destillation des vom Phenylsulfhydrat sich herleitenden Bleisalzes, theilweise aus benzolsulfosaurem Natrium gewonnen. Die Zersetzung des letztern wird sehr erleichtert durch Anwendung eines von Spring kürzlich im hiesigen Laboratorium aufgefundenen Verfahrens, welches darin besteht, benzolsulfosaures Salz mit Phosphorpentasulfid zu behandeln. Um aus dem so erhaltenen Rohprodukt das Phenylsulfid darzustellen, setzte ich demselben frischreducirtes pulverförmiges Kupfer zu, wodurch sich das gelbrothe Oel unter starker Selbsterwärmung und Bildung von Schwefelkupfer entfärbt und dann schon nach zweimaliger Rectification fast reines Phenylsulfid liefert. Dieses wurde unter guter Abkühlung, um Oxydation möglichst zu vermeiden, allmählig in starke Salpetersäure eingetragen und der nach kurzer Zeit gebildete Nitrokörper reducirt. Aus der salzsauren Lösung des Reduktionsproduktes fiel sodann auf Zusatz von Natronlauge, je nach der Stärken oder schwächern Concentration der Ersteren, eine Base in dichten Flocken oder in feinen Nadeln. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen, glänzenden Nadeln und scheint nach der Löslichkeit ihrer Salze und Schmelzpunkt mit dem bereits bekannten Thioanilin identisch zu sein.

Ich gedenke, in Kurzem ausführlicher über diese Reactionen zu berichten und dabei auch die Substitutionsprodukte des Thiobenzols, welche sich durch geeignete Zersetzungen aus dem Diazothiobenzol erhalten lassen, in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen.