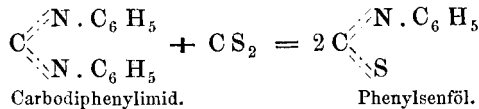


Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Carbodiphenyl-
imid.

Die Leichtigkeit, mit der das Carbodiphenylimid Reactionen ein-
geht, machte es nicht unwahrscheinlich, dass Schwefelkohlenstoff auf
dasselbe im Sinne der Gleichung:



einwirken würde.

Herr A. Landolt hat auf meine Veranlassung im hiesigen Uni-
versitätslaboratorium Versuche in dieser Richtung angestellt.

Dieselben ergaben, dass Schwefelkohlenstoff auf eine siedende
Benzollösung des Carbodiphenylimids ohne merklichen Einfluss ist.
Werden dagegen beide Körper auf 140—150^o erhitzt, so findet durch-
greifende Einwirkung statt. Die Versuchsröhren öffneten sich ohne
Druck. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasser-
bade hinterblieb eine reichliche Menge von Phenylsenföl, das durch
Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde. Das so erhaltene Phenyl-
senföl hatte den richtigen Siedepunkt (222^o) und alle Eigenschaften
der reinen Verbindung. Schwefelgehalt 23.47 pCt., ber. 23.70 pCt.
Mit Anilin zusammengebracht, bildete das Phenylsenföl in farblosen
Blättern krystallisirendes Sulfocarbanilid (Schmelzpunkt 145^o). Die
Ausbeute war eine recht gute: 3.85 Grm. Carbodiphenylimid lieferten
3.57 Grm. völlig reines Phenylsenföl.

Zürich, 7. August 1874.

381. Victor Meyer: Verschiedene Mittheilungen.

(Eingegangen am 21. August, verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Der Beginn der Herbstferien veranlasst mich, einige im verflo-
senen Semester im hiesigen Laboratorium begonnene Arbeiten vor-
läufig mitzuthemen, über deren weiteren Verlauf seiner Zeit berichtet
werden soll.

I. Hr. E. Nölting hat sich mit Untersuchungen über aroma-
tische Sulfosäuren beschäftigt.

Die neuesten Arbeiten über die Stellung der Seitenketten in den
Biderivaten des Benzols haben die in diesem Gebiete noch vor weni-
gen Monaten herrschende Verwirrung in vielen Punkten wesentlich
verringert. Die zuerst von Wurster, dann von Salkowsky auf
verschiedene Weise dargethane Unmöglichkeit der Parastellung des
gew. Dinitrobenzols zumal, hat für die Beurtheilung der Constitution
der 3 Dioxycbenzole, neue Gesichtspunkte gegeben, und die An-

sichten über die Stellung derselben, welche Petersen ¹⁾ im vorigen Jahre — damals allerdings wie ich glaube auf nicht ausreichender thatsächlicher Basis — zu begründen suchte, werden jetzt durch die Mehrzahl der Thatsachen gestützt. Dennoch stehen noch einige Reactionen mit den neuerdings adoptirten Ansichten im Widerspruch; unter diesen in erster Linie steht die so vielfach discutirte Thatsache, dass 2 Biderivate, Brombenzolsulfosäure und Benzoldisulfosäure, welche beim Schmelzen mit Kali Resorcin geben, durch Behandlung mit Cyankalium etc. in Terephtalsäure übergehen. Trotzdem die Mehrzahl der übrigen Thatsachen Resorcin als Meta-, Hydrochinon als Paraverbindung hinstellen, muss man zugeben, dass diese Ergebnisse, durch welche ich vor 4 Jahren ²⁾ die 1.4 Stellung des Resorcins zu motiviren suchte, auch heut noch zu dem gleichen Schlusse berechtigen, wenn sie nicht durch neue Versuche beseitigt werden.

Je mehr nun durch glatte Uebergänge die Widersprüche in dem Gebiete der 2fach substituirtten Benzole sich verringern, um so mehr scheint mir, für den gegenwärtigen Zeitpunkt, der Schwerpunkt der Stellungsuntersuchungen sich von der Anhäufung neuer, specieller Platzbestimmungen ab, und der Beleuchtung der zu diesen Bestimmungen benutzten Reactionen zuzuwenden. Sobald Widersprüche factisch vorliegen, müssen durch Versuche zunächst die glatten Reactionen von den complicirter verlaufenden gesondert werden, anstatt, wie bisher nicht selten geschehen, die zu abweichenden Resultaten führenden Reactionen einfach als „moleculare Umlagerungen“ zu bezeichnen und dann nicht weiter zu berücksichtigen.

Was die besonders häufig benutzten, auf Anwendung von Diazoverbindungen beruhenden Reactionen anbelangt, so haben die neuesten Versuche meistens Uebereinstimmung unter den so erhaltenen Resultaten ergeben; um so mehr wäre es vielleicht zeitgemäss, solche Beobachtungen, wie die von V. v. Richter ³⁾ mitgetheilte, welche geeignet sind, Misstrauen gegen die Einfachheit dieser Reactionen hervorzurufen (v. Richter erhält aus Diazosalylsäure je nach der Temperatur Bromsalylsäure, oder ein Gemisch derselben mit Parabrombenzoësäure), einer gründlichen Untersuchung zu unterziehen.

Die Aufgabe, die wir uns zunächst gestellt haben, besteht in der Untersuchung des oben besprochenen eigenthümlichen Resultates, welches die Brombenzolsulfosäure und die Benzoldisulfosäure einerseits mit der Meta-, andererseits mit einem Gliede der Para-

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 378.

²⁾ Liebig's Annalen 156, S. 268.

³⁾ Diese Berichte IV, S. 466.

reihe zu verbinden scheint. Die bezüglichlichen Thatsachen, durch verschiedene Experimentatoren geprüft, sind ausser Zweifel.

Hr. Nölting hat die Untersuchung dieser Frage auf verschiedene Weise in Angriff genommen; zunächst handelte es sich darum, zu constatiren, ob diese Säuren wirklich einheitliche Individuen sind. Die Untersuchung der Benzoldisulfosäure in dieser Richtung ist noch nicht vollendet; für die Brombenzolsulfosäure ist die einheitliche Natur indessen bestimmt nachgewiesen. Das aus 150 Grm. Brombenzol erhaltene brombenzolsulfosaure Blei wurde mit zur Lösung ungenügenden Mengen Wasser behandelt und das zuerst Gelöste und zuletzt ungelöst gebliebene durch Ueberführung in das sehr schön krystallisirende Chlorid als identisch erkannt.

Das (schon von Hübner dargestellte) Chlorid $C_6H_4BrSO_2Cl$, sowohl aus der ersten als letzten Fraction erhalten, krystallisirt in dicken Prismen, die constant bei 75^0 schmelzen, einen eigenthümlichen Geruch besitzen und mit Wasserdämpfen destillirt werden können.

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	13.89	13.72.

(Die Bestimmung des Chlors geschah durch Zersetzung mit reinem alkoholischen Natron, Zusatz von Wasser und Salpetersäure und fällen mit Silbernitrat).

Aus dem Chlorid hat Hr. Nölting noch folgende Derivate dargestellt:

Amid ($C_6H_4BrSO_2NH_2$). Weisse glänzende Prismen, Schmelzpunkt 166^0 .

	Berechnet.	Gefunden.
Br	33.89	33.41.

Bisulfid ($C_6H_4BrS_2$). Perlmutterglänzende, dem Anthracen ähnliche Blättchen, Schmelzpunkt 93^0 .

	Berechnet.	Gefunden.
Br	42.55	42.75.

Die Frage, ob die Bildung der Terephtalsäure aus den beiden Resorcinegebenden Sulfosäuren zu Schlüssen über die Stellung benutzt werden darf, kann auf folgende Weise entschieden werden:

Sind die beiden Säuren, wie die Bildung der Terephtalsäure, wenn sie in normaler Weise vor sich geht, andeuten würde, Paraverbindungen, so muss bei Einführung einer zweiten Sulfogruppe in die Brombenzolsulfosäure eine Brombenzoldisulfosäure entstehen, welche die Sulfogruppen bestimmt nicht in der Parastellung enthält. Aus der so erhaltenen Bromdisulfosäure ist dann durch Entbromung mittelst Natriumamalgam eine Benzoldisulfosäure darzustellen, welche mit der gewöhnlichen Benzol-

disulfosäure zu vergleichen ist. Ist sie mit dieser identisch, so können Benzoldisulfosäure und Brombenzoldisulfosäure keine Paraverbindungen sein. Ist sie aber von der gewöhnlichen verschieden, so muss die Untersuchung derselben zeigen, ob sie mit Cyankalium und Kali andere oder dieselben Produkte giebt, wie die gewöhnliche Benzoldisulfosäure; diejenige Reaction, welche aus der isomeren Disulfosäure dennoch dasselbe Produkt ergeben würde, wie aus der gewöhnlichen, wäre dann vor der Anwendung zu Platzbestimmungen auszuschliessen.

Diese Arbeit ist experimentell bisher so weit geführt worden, dass die Einführbarkeit einer zweiten Sulfogruppe in die Brombenzolsulfosäure festgestellt und die Einheitlichkeit der so erhaltenen Brombenzoldisulfosäure nachgewiesen ist.

Brombenzoldisulfosäure $C_6 H_3 Br (SO_3 H)_2$.

Trockene Brombenzolsulfosäure wird den Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid bis zur vollständigen Verflüssigung ausgesetzt und die erhaltene Flüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren ca. 10 Stunden auf $200 - 220^\circ$ erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck; die Säure ist glatt und ohne Nebenprodukte in Disulfosäure umgewandelt. Nach Entfernung der Schwefelsäure mit reinem Baryt erhält man durch Eindampfen des Filtrats sogleich chemisch reines Bariumsals (25 Grm. Brombenzolsulfosäure gaben 35 Grm. disulfosaures Barium).

Das erhaltene Bariumsals, bei 170° getrocknet, ergab:

Berechnet für $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} SO_3 \\ SO_3 \\ Br \end{array} \right. Ba$		Gefunden.	
Ba	30.31	30.17	30.41
Br	17.69		17.81.

Da die erhaltene Säure für die angedeutete Untersuchung nur dann brauchbar ist, wenn sie einheitlich und nicht ein Gemenge von Isomeren ist, so wurde sie zunächst in dieser Richtung untersucht. Das erhaltene Bariumsals wurde durch Extraction mit ungenügenden Mengen Wasser in mehrere Fractionen gespalten; sämtliche Antheile besaßen genau denselben Habitus. Sie sind in Wasser sehr löslich (10 Theile Wasser lösen bei 22° 5.5 bis 6 Theile wasserfreies Salz von sämtlichen Fractionen); aus wässriger Lösung schiessen sie mit Krystallwasser in perlmutterglänzenden Blättchen an; die wässrigen Lösungen zeigen sehr auffallende Uebersättigung, die ebenfalls für alle Fractionen in gleichem Maasse charakteristisch ist. Das trockne Salz (bei 170° entwässert) verbindet sich mit Wasser unter starker Erhitzung und ist sehr hygroskopisch. Den sichersten Beweis für die Einheitlichkeit der Substanz bietet folgender Versuch. Ein Theil der Substanz wurde in Kaliumsals umgewandelt und aus dieser mit $P Cl_5$ das Chlorid bereitet. Dasselbe bildet weisse Pris-

men, die nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Aether bei 103° bis 105° schmelzen. Es wurden nun aus der zuerst gelösten und der zuletzt ungelöst gebliebenen Fraction des Bariumsalzes ebenfalls Kaliumsalze und aus diesen Chloride bereitet. Beide Präparate waren durchaus identisch; nachdem sie aus Aether umkrystallisirt waren, schmolz das aus der ersten Fraction erhaltene Chlorid bei $103-105^{\circ}$, das aus der letzten dargestellte, bei $102-104^{\circ}$ C. Habitus und Art der Krystallisation waren durchaus dieselben.

Die Einheitlichkeit der Substanz ist hierdurch bewiesen; über den weiteren Verlauf der Untersuchung, soll seiner Zeit berichtet werden.

II. Hr. W. Michler hat eine Arbeit über die Ester der Merkapthane begonnen. Diese bisher noch fast ganz unbekannte Körperklasse hat von verschiedenen Gesichtspunkten aus Interesse.

Die Merkapthane stehen in ihrem chemischen Verhalten den Säuren fast näher als den Alkoholen; es fragt sich nun, ob z. B. die Acetylerester der Merkapthane sich dem Essigäther, oder den Säureanhydriden ähnlich verhalten; welches werden ferner die Spaltungsprodukte derselben unter dem Einflusse der Alkalien sein? Wird z. B. die Verbindung $C_6H_5-S-C_2H_3O$ Essigsäure und Thiophenol, oder umgekehrt Thiocetsäure und Phenol erzeugen? Diese und ähnliche Fragen gaben Anlass zur Darstellung solcher Verbindungen, deren weitere Untersuchung vorbehalten bleibt.

Thioessigsäures Phenol $C_6H_5-S-C_2H_3O$. Leicht zu erhalten aus Thiophenol und Chloracetyl. Farblose, intensiv merkaptan ähnlich und zugleich ätherartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte $218-220^{\circ}$ (corrig. $227-229^{\circ}$).

Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	63.15	63.05
H	5.26	5.33
S	21.05	20.87.

Die Substanz ist ein in Wasser untersinkendes Oel, das nach wochenlangem Stehen mit Wasser grossentheils unverändert war, ein geringer Theil war unter Bildung von Phenylmerkaptan zersetzt. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es vollständig zersetzt und giebt Essigsäure und Thiophenol. Die Essigsäure wurde in das Bariumsalz übergeführt und durch die Rothfärbung mit Eisenchlorid nachgewiesen; das erhaltene Thiophenol wurde an den sehr charakteristischen Reactionen erkannt. Es bildete ein in Wasser untersinkendes Oel, von dem bekannten übeln Geruch und gab mit Schwefelsäure die rothe, allmählig tief indigblau werdende Färbung; es löste sich in Kali unter Hinterlassung einer geringen Menge krystallinischer Substanz (Disulfid). Mit trockenem Quecksilberoxyd ver-

wandelte es sich unter äusserst heftiger Erhitzung in eine weisse Salzmasse. Seine alkoholische Lösung gab mit Kupfer-, Silber-, Blei- und Quecksilberoxydsalzen die bekannten charakteristischen Niederschläge.

Chlorbenzoyl giebt mit Phenyl-Merkaptan eine in schönen weissen Prismen krystallisirende Verbindung.

Thioessigsäureäthyläther. Diese schon von Lukaschewicz mittelst Natriummerkaptid dargestellte Verbindung entsteht unter lebhafter Reaction aus gewöhnlichem Aethylmerkaptan und Chloracetyl; nach einer Schwefelbestimmung hat es die Formel $C_2 H_3 O S C_2 H_5$.

	Berechnet.	Gefunden.
S	30.77	30.33.

Farbloses gleichzeitig ätherartig und lauchartig riechendes Oel vom constanten Siedepunkte 114 — 116°. Die Verbindung ist mit Wasser nicht mischbar und kann ohne Zersetzung damit gewaschen werden. Kochende Kalilauge zersetzt sie glatt in Merkaptan und Essigsäure. Ueber dieselbe bleibt ein Widerspruch aufzuklären: Kekulé¹⁾ erhielt aus Essigäther und Schwefelphosphor den Thiacet säureäther, dessen Siedepunkt er bei ca. 80° fand. Die von Kekulé erhaltene Verbindung sollte aber mit der eben erwähnten identisch sein, wenn man nicht die sehr unwahrscheinliche Annahme machen will, dass bei der Einwirkung des Schwefelphosphors auf Essigäther ein Sauerstoffatom der Acetylgruppe ersetzt wird. Es wird daher zunächst die Verbindung nach Kekulé's Vorschrift dargestellt und mit der aus Merkaptan und Chloracetyl erhaltenen verglichen werden, um zu entscheiden, ob Isomerie vorliegt, oder ob die von Kekulé erhaltene Verbindung etwas anderes als ein Thioessigäther ist.

III. In letzter Zeit war für verschiedene Versuche die Darstellung grösserer Mengen reinen Monobrom- und Dibromnitroäthans erforderlich. Diese beiden Verbindungen sind vor längerer Zeit von Wurster und mir²⁾ durch Einwirkung von Brom auf alkalische Nitroäthanlösung erhalten worden. Sie werden hierbei gemischt mit einander und mit Nitroäthan erhalten, und da ihre Trennung immerhin etwas umständlich ist, so war die Ausbeute an jedem einzelnen Produkt nur wenig befriedigend. Vor Kurzem hat nun Hr. Tscherniak³⁾ gezeigt, wie man das Monobromnitroäthan leicht und in fast theoretischer Menge ohne Nebenprodukte darstellen kann.

Auch das Dibromnitroäthan lässt sich, wie ich gefunden habe, und wie sich bei Berücksichtigung der bekannten chemischen Eigen-

¹⁾ Liebig's Annalen 90, S. 313.

²⁾ Diese Berichte VI, S. 94.

³⁾ Diese Berichte VII, S. 918.

schaften der gebromten Nitrofettkörper leicht voraus sehen liess, fast ohne Nebenprodukte aus Nitroäthan erhalten, wenn man folgendermassen verfährt: Nitroäthan wird mit 2 Mol. Brom vermischt, etwas Wasser aufgeschichtet und nun allmählig unter Abkühlen und Umschütteln mässig starke Kalilauge bis zur Entfärbung zugefügt. Das reichlich abgeschiedene Dibromid wird im Scheidetrichter gesammelt; die kalische Lösung, welche noch von den aciden Nitrokörpern (Nitroäthan, Monobromnitroäthan) als Kaliumsalze gelöst enthält, wird nun für sich wiederum mit Brom bis zur Gelbfärbung versetzt, wobei sich abermals öliges Dibromid abscheidet, das mit dem zuerst erhaltenen vereinigt wird. Das Produkt ist reines Dibromnitroäthan. Mit concentrirter Kalilauge geschüttelt, verringert es sein Volumen nicht und bewirkt keine Erwärmung. (Nitroäthan und Monobromnitroäthan werden bekanntlich unter Erhitzung gelöst). Es wird mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, und ist dann sogleich rein. Es siedet völlig constant beim Kochpunkte des Dibromnitroäthans und besitzt überhaupt alle Eigenschaften der reinen Verbindung. 10 Grm. Nitroäthan gaben so 25 Grm. reines Dibromnitroäthan, während nach der Theorie 31 Grm. erhalten werden sollten.

Zürich, August 1874.

382. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Universitäts-Laboratorium (III).

(Eingegangen am 22. August; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

1) Benzauilid und Salpetersäure (Anhydrobenzoyldiamidobenzol) von C. Stöver.

Die auf Seite 463 Jahrgang 1874 dieser Berichte gemachten vorläufigen Mittheilungen über isomere Nitrobenzanilide und ihr Verhalten gegen Wasserstoff bedürfen noch folgender Ausführungen.

Ich bemerke, dass ich mich hier noch nicht auf eine Besprechung der vielen wichtigen Untersuchungen einlassen will, die in neuester Zeit über die Diamidobenzole und verwandte Verbindungen veröffentlicht worden sind, da diese Mittheilung sonst einen zu grossen Umfang erhalten würde.

Durch die Thatsache, dass bei der Nitrirung von Benzanilid zwei isomere Verbindungen entstehen, ist die bisher herrschende Ansicht nicht mehr ausreichend, nach welcher die positive Amidogruppe eine einzuführende negative Gruppe oder einen negativen Grundstoff so anzieht, dass nur eine benachbarte Stellung die Folge sein muss.

Von den hier aufgefundenen isomeren Nitrobenzaniliden kann na-