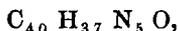


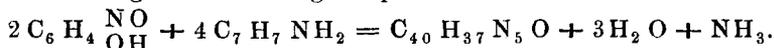
Diese Zahlen führen zu der Formel:



wofür berechnet ist:

C	79.6
H	6.13
N	11.4
O	2.87

welches in Uebereinstimmung mit der Bildung des Azophenins des Anilins folgender Gleichung entspricht:



Einwirkung von Anilin auf Nitrosodimethylanilin.

Das Nitrosodimethylanilin wirkt auf essigsäures Anilin in ähnlicher Weise, wie das Nitrosophenol und es bildet sich dabei ebenfalls Azophenin neben einer grossen Menge von schmierigen Produkten, von denen ein mit Säuren violetter Körper die Hauptmenge zu bilden scheint. Zur Isolirung des Azophenins wurde die Masse zuerst mit Wasser, kaltem und heissem Alkohol extrahirt und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt.

Das erhaltene Azophenin ist identisch mit dem aus Nitrosophenol und Anilin erhaltenen.

In der Literatur befindet sich meines Wissens keine Angabe, die einen Körper aus der Azopheningruppe enthält, vielleicht mit Ausnahme einer Notiz von Barsilowsky¹⁾, welcher aus salzsaurem Paratoluidin mit Kaliummanganat einen ähnlichen Körper erhalten hat, dem er die Formel $n. \text{C}_7 \text{H}_7 \text{N}$ beigelegt und dessen Schmelzpunkt bei $244 - 245^0$ liegt.

Das Azophenin des Paratoluidins schmilzt bei $249 - 250^0$.

Weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand werden nächstens erfolgen.

Strassburg, den 29. Juli 1875.

308. C. L. Jackson und A. Oppenheim: Zwei Derivate des Quecksilbermercaptids.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der Wunsch, die an Mitgliedern arme Klasse von Thiosäuren um ein Analogon des dreibasischen Ameisensäureäthers zu vermehren,

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 1209.

veranlasste uns, die Einwirkung des Jodoforms auf einige Mercaptan-derivate zu studiren. Obgleich wir den Zweck der Arbeit nicht erreichten, gelangten wir zu zwei gut charakterisirten neuen Quecksilberverbindungen, die wir kurz beschreiben wollen.

Die leichte Bildung von Bromjodquecksilber, welche der eine von uns früher dargethan hatte (diese Ber. II, 571) liess es wünschenswerth erscheinen, Jodoform auf Bromquecksilbermercaptid $C_2 H_5 \text{---} S \text{---} Hg \text{---} Br$. einwirken zu lassen.

Wir erhielten diese Verbindung leicht und in theoretischer Menge, indem wir Quecksilberbromid $Hg Br_2$ in alkoholischer Lösung mit Mercaptan versetzten, als weissen Niederschlag, der selbst in kochendem Alkohol äusserst wenig, noch weniger löslich in kaltem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure, Essigäther oder Mecaptan ist. Die Verbrennung und die Quecksilberbestimmung (ausgeführt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in das in Wasser suspendirte Pulver) führte zu folgenden Zahlen der mit Alkohol gewaschenen und im Vacuum getrockneten Substanz, die beim Trocknen stark nach Schwefeläthyl riecht und sich allmählich zu zersetzen scheint:

	Gefunden:	Theorie ($C_2 H_5 \text{---} S \text{---} Hg \text{---} Br$):
Hg	58.72	58.65
C	6.13	6.05
H	1.77	1.54

Da es an einem passenden gemeinsamen Lösungsmittel fehlte, unterwarfen wir diese Substanz und Jodoform, im Molecularverhältniss 3 : 1, der trocknen Destillation und erhielten so ein nach Schwefeläthyl riechendes Oel, welches zwischen 30^0 und 120^0 siedete, ohne dass es gelang, constant siedende Fractionen abzuscheiden.

Quecksilbermercaptid und Jodoform wurden nun in siedenden alkoholischen Lösungen gemengt. Beim Abkühlen schieden sich schöne hellgelbe, biegsame, lange Nadeln aus, die in kochendem Alkohol löslich, in kaltem fast unlöslich sind und bei $85^0.5$ schmelzen.

Die Quecksilberbestimmung wurde durch Zerstören der organischen Materie mittelst chlorsauren Kaliums und Salzsäure und Fällen mittelst Schwefelwasserstoffs ausgeführt. Salpetersäure zerstört die Substanz äusserst schwierig und die nach Carius' Methode ausgeführte Jodbestimmung musste deshalb ein zu niedriges Resultat ergeben. Bei den Verbrennungen gerieth trotz Vorlegens zweier Silberspiralen und einer Kupferspirale etwas Quecksilber in die Chlorcalciumröhre, so dass die Wasserbestimmung etwas zu hoch ausfallen musste. Trotz dessen genügen die Analysen, um unzweifelhaft zu der Formel $(C_2 H_5 S \text{---} Hg \text{---} S C_2 H_5)_2 \cdot CHJ_3$ zu führen, einer additionellen Verbindung von zwei Moleculen Quecksilbercaptid und einem Molecul Jodoform:

	Gefunden:		Theorie:
Hg	38.36	38.53
C	10.77	10.36	10.40
H	2.62	3.09	2.02
J	34.83	36.71
S	12.34
			<u>100.00.</u>

Es würde sich unschwer eine graphische Formel erfinden lassen, wonach diese Verbindung als Sulfin erschiene. Wäre diese Anschauung richtig, so würde durch Silberoxyd Jod gegen Hydroxyl ausgetauscht werden und eine alkalische Verbindung entstehen müssen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Auch gelang es nicht, nach Behandeln mit Silberchlorid daraus mit Platinchlorid ein Doppelsalz zu gewinnen und die Substanz hat demnach den unbestimmten Charakter einer „molecularen“ Verbindung.

Beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung verwandelt sie sich zuweilen theilweise in weisse Schuppen. Grössere Mengen dieser Schuppen, aber gemengt mit einer dritten in kleinen, schwefelgelben Krystallen ausgeschiedenen Verbindung bilden sich beim Erhitzen von Jodoform, Mercaptan und Alkohol auf 150–200°. Leider sind beide Körper in allen Lösungsmitteln äusserst schwierig löslich, so dass es nicht gelang, sie in für die Analyse ausreichender Menge von einander zu sondern. Sie entwickeln beide mercaptanartigen Geruch, enthalten beide Quecksilber und Jod und scheinen deshalb mit der soeben beschriebenen Doppelverbindung ganz ähnlich zusammengesetzt zu sein. Durch noch stärkeres Erhitzen der alkoholischen Lösungen von Jodoform und Quecksilbermercaptid oder trockne Destillation ihres Gemenges unter Bildung von Jodquecksilber dreibasischen Thioameisensäureäther zu erzeugen; gelang nicht.

Die eben beschriebenen nicht analysirten Doppelverbindungen gehen jedoch unter dem Einfluss des Lichts und der Luft allmählich in Jodquecksilber über, ohne dass wir dabei die organischen Zerzeugungsproducte sammeln konnten.

309. J. Wislicenus: Mittheilungen aus dem Univ.-Laboratorium zu Würzburg.

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seit meinem letzten Berichte (Bd. VII, S. 892) sind mehrere der damals in der Ausführung begriffenen Arbeiten abgeschlossen und andere, neu begonnene, gleichfalls vollendet worden.