

keit der, auch hierin dem Anthrachinon ähnlichen, Substanz. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte, verändert sie aber dabei nicht. Wässrige und essigsäure Bromlösungen greifen sie selbst bei längerem Erhitzen nur wenig an. Wasser, Schwefligsäurelösung, Essigsäureanhydrid verändern sie bei 180° nicht. Mit Thymohydrochinon bildet sie kein Chinhydron. Dagegen wirken Alkalilösungen und conc. Schwefelsäure in der Hitze wie auf Thymochinon.

Am auffallendsten ist ihre Beständigkeit gegen rauchende Salpetersäure, von der sie gelöst aber selbst bei kurzem Kochen nicht verändert wird. Diese Eigenschaft scheint übrigens eine allgemeinere der Chinone zu sein und mit ihrer Constitution zusammen zu hängen, da ich sie auch beim Benzol-, Thymo- und Naphtochinon constatirt habe. Anthrachinon verhält sich bekanntlich ähnlich und Phenanthrenchinon wird zwar durch rauchende Säure nitriert, löst sich aber nach Gräbe in heisser conc. Salpetersäure ebenfalls unverändert auf.

Die Polymerisation des Thymochinons als das erste Beispiel dieses in der Aldehydgruppe gewöhnlichen und bei einigen Ketonderivaten beobachteten Vorgangs auch in der Chinongruppe scheint mir nicht ohne Interesse. Für die atomistische Auffassung der Polymerie ist vielleicht der Rückgang in die monomolekulare Form bei der Reduction beachtenswerth.

Versuche auch andere Chinone zu polymerisiren, sind bisher ohne Erfolg geblieben.

Berlin, Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

558. C. Liebermann u. A. Goldschmidt: Ueber Aethylidenimid-Silbernitrat.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bekanntlich bleibt der Silber Spiegel durch Aldehyd in einer ammoniakalischen Silberlösung in der Kälte aus, wenn man zu viel Ammoniak oder concentrirte Lösungen von Silbernitrat und Aldehydammoniak anwendet. Liebig hat bereits in seiner berühmten Arbeit über den Aldehyd (Annal. Bd. 14, S. 146) nachgewiesen, dass in letzterem Falle ein weisser, krystallinischer Niederschlag entsteht, der Aldehyd, Ammoniak, Salpetersäure und Silber enthält und hat auch dessen C, H und Ag-Gehalt quantitativ bestimmt, ohne indess eine Formel für die Verbindung aufzustellen. Den N-Gehalt versuchte er „vergebens nach einer der bekannten Methoden zu bestimmen; die Bildung von Stickoxyd konnte nie vermieden werden“. Es ist dabei zu beachten, dass die Dumas'sche Stickstoffbestimmung damals noch ganz neu war. Wir haben constatirt, dass allerdings bei unvorsichtigem Arbeiten der von Liebig gerügte Uebelstand eintritt;

verfährt man aber bei der Verbrennung sehr vorsichtig, so erhält man auch mit dieser Verbindung nach der Dumas'schen Methode durchaus reinen Stickstoff und übereinstimmende Zahlen. Die für die übrigen Elemente von Liebig ermittelten Zahlen können wir durchaus bestätigen.

	Gefunden.				Berchnet für C ₄ H ₁₀ N ₃ Ag O ₃ .
	Liebig.		L. u. G.		
C	18.73	18.84	18.59	—	18.75
H	4.05	4.26	4.41	—	3.90
Ag	41.77	41.77	41.75	42.10	42.19
N	—	—	16.20	15.42	16.40.

Die Verbindung C₄ H₁₀ N₃ Ag O₃ lässt sich als eine Doppelverbindung 2 (C₂ H₄ · NH) + Ag NO₃ auffassen, wonach sie die Silbernitratverbindung des bisher unbekanntes Aethylidenimids C₂ H₄ · NH ist. Wir haben ihr demnach obigen Namen gegeben, ohne indessen zu verkennen, dass sie auch noch anders wie als Doppelverbindung, z. B. als salpetersaures Diäthylidenimidsilber formulirbar ist.

Eine Analyse der Verbindung, bei der namentlich auch der als Ammoniak vorhandene von dem als Salpetersäure in der Verbindung befindlichen Stickstoff unterschieden werden kann, lässt sich in folgender Weise ausführen. Gewogene Mengen der Verbindung werden mit überschüssiger titrirter Schwefelsäure in der Hitze zersetzt, um den Aldehyd zu verjagen resp. aufzufangen. Hierauf treibt man durch Erhitzen mit überschüssiger titrirter Natronlauge das Ammoniak aus und bestimmt es. (Diese Bestimmung wird jedoch in Folge der Anwesenheit des Silberoxyds beim Kochen ungenau, wesshalb man besser mit einer besonderen Portion, wie unten angegeben, verfährt). Nach Vertreibung allen Ammoniaks wird der Kolbeninhalt vom Silberoxyd filtrirt und durch Zurücktitriren des im Filtrat befindlichen Kalis die Salpetersäure aus der Differenz berechnet. Wir fanden so 5.45 pCt. N als NO₃ H, berechnet nach obiger Formel 5.45 pCt. N.

Zur Bestimmung des Ammoniaks allein verfährt man wie oben unter Anwendung beliebiger Mengen Säure und Kali, fällt aber bei der ersteren Operation zugleich das Silber als Chlorsilber aus und trennt es durch Filtration. Das aus der kalischen Lösung entwickelte Ammoniak wurde wie gewöhnlich in zwei mit titrirter Säure gefüllten Peligot'schen Apparaten aufgefangen und die freie Säure zurücktitirt. So wurden gefunden 10.93 pCt. N als NH₃; ber. 10.93 pCt. N.

Das Aethylidenimidsilber haben wir am einfachsten in der Weise dargestellt, dass ungefähr 1 Vol. Aldehyd mit 3 Vol. Alkohol gemischt und unter Abkühlung 1 Vol. Ammoniakflüssigkeit zugefügt wurde. Hierauf setzt man Silberlösung bis zur starken Fällung, und um die letztere vollständig zu machen, noch etwas Alkohol hinzu. Die Ver-

bindung lässt sich mit Spiritus bei Lichtabschluss gut auswaschen. Sie ist in Wasser nicht allzuleicht löslich, beim Kochen giebt die wässrige Lösung einen prächtigen Silberspiegel. Trocken hält sich die Verbindung selbst am Licht fast unverändert.

Aehnliche, aber noch nicht analysirte Silberverbindungen von Aldehydimiden entstehen mit Valer- und Isobutylaldehyd. Erstere hat H. Strecker¹⁾ bereits in Händen gehabt. Ein Glied der Gruppe ist auch das neuerdings von Pinner und Fuchs²⁾ aus Chloral und essigsäurem Ammoniak erhaltene Trichloräthylidenimid. Keine derartigen Verbindungen scheinen Aceton und Acetal zu geben, von Letzterem bemerkt auch Stass³⁾, dass es durch salpetersaures Silber und Ammoniak nicht verändert werde.

Wir setzen die Untersuchung der Aldehydimide fort.

Berlin, Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

559. C. Pauly und R. Otto: Zur Kenntniss der Bildung und Constitution des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds.

(Aus dem Laboratorium des Polytechnicum [Carolo-Wilhelminum] zu Braunschweig.)

(Eingegangen am 9. December 1877.)

I. Zur Bildung der Disulfoxyde aus Sulfinsäuren.

Wir hatten bei Gelegenheit unserer Untersuchung über Benzoldisulfoxyd und Paratoluoldisulfoxyd, durch welche wir nachwiesen, dass diese Verbindungen neben Sulfonsäuren aus der Benzolsulfinsäure resp. Paratoluolsulfinsäure beim Kochen mit Wasser unter gewöhnlichem Druck und beim Verweilen über wasserentziehenden Substanzen (concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid u. a. m.) nach den Gleichungen:



und



entstehen, wiederholt beobachtet, dass sich die Sulfinsäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen Gefässen unter Bildung namhafter Mengen von Disulfoxyden und Sulfonsäuren zerlegten, während andere Mengen der Sulfinsäuren unter anscheinend gleichen Bedingungen lange Zeit ohne diese Zersetzung zu erleiden, aufbe-

¹⁾ Ann. Bd. 130, 220.

²⁾ Diese Berichte X, 1068.

³⁾ Ann. Bd. 64, 324.