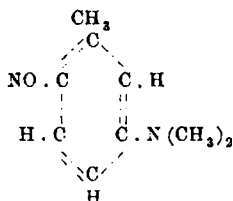


Die Eigenschaften dieser beiden Körper, ferner die Ergebnisse der Analyse lassen keinen Zweifel übrig, dass dieselben identisch mit dem von Nietzki¹⁾ aus Paraamidotoluol dargestellten und beschriebenen Toluchinon und Hydrotoluchinon sind, zumal da ja nach der Theorie nur ein Toluchinon möglich ist.

Das Dimethyltoluylendiamin muss daher ein dimethylirtes Paraamidotoluol sein, und hieraus folgt, dass im Nitrosodimethylmetatoluidin die Nitrosogruppe zur Amidogruppe in der Parastellung stehe, da ja aus ihm das dimethylirte Paraamidotoluol durch Reduction erhalten wurde.

Die Constitutionsformel des Nitrosodimethylmetatoluidins gestaltet sich daher wie folgt:



31. Hans Jahn: Ueber die Einwirkung des Phosphoniumjodides auf Schwefelkohlenstoff.

[Der kais. Akad. der Wissenschaften vorgelegt in der Sitzung vom 18. Dec. 1879.]

(Eingegangen am 16. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Berthelot²⁾ hat vor einer Reihe von Jahren nachgewiesen, dass, wenn man Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühendes Kupfer leitet, neben kleinen Mengen von Aethylen und Naphtalin Grubengas entsteht, d. h. dass man unter geeigneten Bedingungen das Grubengasmolekül aus seinen Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff direct aufzubauen vermag. Es ist mir gelungen durch Versuche, die ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ludwig unternommen habe, einen neuen Weg für die Synthese des Grubengases aufzufinden, und zwar bediente ich mich als Kohlenstoffquelle wie Berthelot des Schwefelkohlenstoffes, während der Wasserstoff in statu nascendi durch die Zersetzung des Phosphoniumjodides dargestellt wurde.

Erhitzt man trocknes Phosphoniumjodid mit dem drei- bis vierfachen Volumen Schwefelkohlenstoff, den man durch Kochen mit Al-

¹⁾ Diese Berichte X, 833.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, 122.

kali, Waschen mit Wasser und Destilliren über geschmolzenem Chlorcalcium gereinigt hat, im zugeschmolzenen Rohre, aus welchem die Luft durch trockene Kohlensäure oder Schwefelkohlenstoffdampf verdrängt war, auf 120—140°C., so entsteht eine tiefroth gefärbte Lösung und an den Wänden der Röhren setzt sich eine rothe, krystallinische Schicht ab. Die Röhren öffnen sich unter ungeheuer starkem Druck, es entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff, die sich mit grosser Leichtigkeit schon durch ihren Geruch wahrnehmen liessen.

Es handelte sich zunächst darum, über die Zusammensetzung der bei dieser Reaction entstehenden Gase zur klaren Einsicht zu kommen, namentlich zu untersuchen, ob die Gase kohlenstoffhaltig sind oder nicht; und es hat sich auch in der That durch alsbald näher zu besprechende Versuche das unzweifelhafte Resultat feststellen lassen, dass ein oder mehrere kohlenstoffhaltige Gase bei dieser Reaction entstehen; und zwar wurde der Beweis für die Gegenwart des Kohlenstoffes in dem Gase auf folgende Weise erbracht.

Das in einem kleinen Quecksilbergasometer gesammelte Gas wurde, nachdem es ein mit Kautschukschnitzeln gefülltes U-rohr passirt hatte, durch Barytwasser und über Bleichromat geleitet, welches in einem engen Verbrennungsrohre zum Glühen erhitzt wurde. Beim Austritt aus letzterem musste das Gas noch eine mit Barytwasser gefüllte Waschflasche durchstreichen; das mit Kautschuk gefüllte Rohr hatte den Zweck, die letzten Spuren von Schwefelkohlenstoffdampf zurückzuhalten ¹⁾.

Während das Barytwasser durch das Gas vor dem Contact mit dem glühenden Bleichromat nicht getrübt wurde, erschien nach einiger Zeit in der zweiten, mit Barytwasser beschickten Waschflasche ein reichlicher Niederschlag von Bariumcarbonat.

Um nun den Kohlenstoff auch auf eudiometrischem Wege qualitativ nachweisen und das Gas eventuell einer quantitativen Prüfung unterziehen zu können, handelte es sich zunächst darum, dasselbe möglichst zu reinigen, und namentlich den Schwefelkohlenstoffdampf vollständig zu entfernen, da derselbe alle Resultate hätte illusorisch machen können. Dieser Zweck wurde in befriedigender Weise durch die Anwendung von Chromsäure erreicht. E. Ludwig ²⁾, der dieses Oxydationsmittel zuerst für gasanalytische Zwecke nutzbar gemacht hat, giebt an, dass Wasserstoff vollständig oxydirt wird, dass aber Grubengas, an das man ja bei der vorliegenden Reaction zunächst denken musste, nicht angegriffen wird. Obgleich es nun im hohen

¹⁾ Vergl. C. Than, Ueber Kohlenoxysulfid. Ann. Chem. Pharm., Supplement V, 236.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 47.

Grade wahrscheinlich war, dass Schwefelkohlenstoffdampf und Phosphorwasserstoff, die beiden Hauptverunreinigungen des zu untersuchenden Gases, sich durch Chromsäure vollständig würden entfernen lassen, so schien es doch geboten, sich durch einige Vorversuche davon zu überzeugen. Zu dem Ende wurde Wasserstoff in einem gewöhnlichen Absorptionsrohr über Quecksilber abgesperrt, alsbald liess man mit einer Pipette ein Tröpfchen Schwefelkohlenstoff aufsteigen, und führte, nachdem es vollständig verdampft war, eine mit nicht zu concentrirter Chromsäurelösung getränkte Gypsprobe ein. Schon an der Volumverminderung liess sich das Eintreten einer Oxydation ziemlich deutlich wahrnehmen, ferner konnte man mit vollkommener Sicherheit in dem oxydirten Gase Kohlensäure nachweisen, und auch das vollständige Verschwinden des Schwefelkohlenstoffgeruches liess keinen Zweifel darüber obwalten, dass die Chromsäure den Schwefelkohlenstoff vollständig zerstört hatte. Ein ganz analoger Versuch mit dem gleichen Resultate wurde mit Phosphorwasserstoff, aus Phosphoniumjodid durch Einwirkung von verünnntem Alkali erhalten, angestellt.

Nachdem also diese Versuche erwiesen hatten, dass das Gas auf dem besagten Wege gereinigt werden konnte, wurde dasselbe, wie man es aus den Digestionsröhren gewonnen hatte, in ein weites, mit Quecksilber gefülltes Absorptionsrohr übergefüllt, und der Einwirkung von Chromsäure unterworfen, bis das Constantbleiben des Volumens sowie das Aussehen der Gypsprobe darauf schliessen liessen, dass die Oxydation ihr Ende erreicht hatte. Man führte dann eine Kaliprobe ein, und füllte das Gas, nachdem sich das Volumen nicht mehr änderte, zur grösseren Sicherheit in ein zweites graduirtes und calibrirtes Absorptionsrohr über. Nachdem man dann eine frische Kaliprobe eingeführt hatte, wurde das Volumen mit Hilfe des Kathetometers unter gleichzeitiger Ablesung des Barometer- und Thermometerstandes gemessen.

Ich will zur Erläuterung nur einen Versuch anführen:

Gas im Absorptionsrohr	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 m Druck
Erste Ablesung	158.38
Zweite Ablesung	155.56
Dritte Ablesung (16 Stunden später)	155.56.

Nachdem also auf diese Weise die vollständige Entfernung der Kohlensäure erwiesen war, wurde das Gas in ein Eudiometer übergefüllt, mit Sauerstoff und Luft verpufft, und dann von Neuem eine Kaliprobe eingeführt. Alle Versuche gaben das übereinstimmende Resultat, dass durch die Verpuffung Kohlensäure gebildet wurde.

So fand ich:

	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 m Druck
I. Versuch	
Nach der Explosion	207.61
Nach Absorption der Kohlensäure	178.00
	Differenz 29.61.
II. Versuch	
Nach der Explosion	212.50
Nach Absorption der Kohlensäure	167.81
	Differenz 44.69.

Das für den quantitativen Versuch bestimmte Gas wurde in einer etwas modificirten Art und Weise dargestellt. Es erschien nämlich wünschenswerth, die Luft während der Reaction thunlichst auszuschliessen. Zu diesem Zwecke wurde der Schwefelkohlenstoff und das Jodphosphonium in je ein dünnwandiges Röhrchen eingeschmolzen, wobei durch Erwärmen der betreffenden Röhrchen vor dem Zerschmelzen dafür Sorge getragen wurde, dass die Luft durch den Dampf der jeweiligen Substanz möglichst vollständig verdrängt wurde. Hierauf wurden die so vorbereiteten Röhrchen in ein Digestionsrohr eingeführt, letzteres an seinem oberen Ende ausgezogen, und nachdem man durch ein Capillarrohr 15—20 ccm trocknen Schwefelkohlenstoff hatte einfließen lassen, mittels einer gut ziehenden Wasserluftpumpe ausgepumpt. Nachdem der Druck im Rohr bis auf 30—40 mm gesunken und der Schwefelkohlenstoff verdampft war, wurde das Rohr zugeschmolzen, die in demselben befindlichen Röhrchen durch Schütteln zertrümmert, und das Ganze im Schiessofofen auf 120—140° C. erhitzt. Die beim Oeffnen der Röhren entweichenden Gase wurden über verdünnter Kalilauge aufgefangen, alsbald in ein mit Quecksilber gefülltes Absorptionsrohr übergefüllt, und mittels Chromsäure so wie Absorption der Kohlensäure durch Alkali gereinigt. Nachdem man sich durch Versuche, die den soeben angeführten ganz analog waren, von der Abwesenheit der Kohlensäure, so wie der Gegenwart des Kohlenstoffes in dem vorliegenden Gase überzeugt hatte, wurde zur quantitativen Analyse desselben geschritten. Dieselbe ergab:

	Gasvolum, reducirt auf 0° C. und 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	50.19
Nach Zusatz von Sauerstoff	107.06
Nach Zusatz von Luft	228.17
Nach der Explosion	176.32
Nach Absorption der Kohlensäure	145.48
Nach Zusatz von Wasserstoff	227.10
Nach der Explosion	134.27.

Die drei letzten Volumina wurden trocken gemessen.

Auf Grund der beiden letzten Beobachtungsdaten lässt sich mit Hilfe bekannter Zahlen und Verhältnisse berechnen, dass dem Gas:

18.81 Vol. Stickstoff, mithin:

23.80 Vol. Luft

beigemengt waren, dass also das Volum des brennbaren Gases 26.39 betrug; und dem entsprechend ergibt sich, wenn man mit

A das Volum des brennbaren Gases,

B das Volum der gebildeten Kohlensäure,

C die Contraction

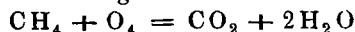
bezeichnet, -

$$A : B : C = 1 : 1.1686 : 1.9647.$$

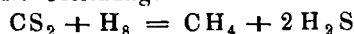
Für Grubengas wäre:

$$A : B : C = 1 : 1 : 2,$$

also Zahlen, denen die durch die Analyse gefundenen ziemlich nahe kommen. Eine weitere Bestätigung dafür, dass das Gas seiner überwiegenden Menge nach aus Grubengas besteht, lieferte die Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffes. Es ergibt sich nämlich aus den obigen Beobachtungsdaten, dass ein Volum des brennbaren Gases zu seiner Verpuffung 2.1333 Vol. Sauerstoff verbraucht hatte, während reines Grubengas laut der Gleichung:



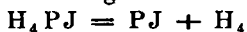
das Doppelte seines Volumens gebraucht hätte. Es sei schliesslich noch bemerkt, dass durch einen Absorptionsversuch mit rauchender Schwefelsäure die vollständige Abwesenheit des Aethylens in dem zur Untersuchung vorliegenden Gase erwiesen wurde. Man kann also den bei der Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Schwefelkohlenstoff entstehenden Kohlenwasserstoff als Grubengas ansprechen, dessen Entstehung durch die Gleichung:



versinnlicht wird. Neben dem Grubengas scheint ein kohlenstoffreicherer Gas zu entstehen, worauf die etwas zu hoch gefundene Kohlensäuremenge so wie der Mehrverbrauch von Sauerstoff hinweisen; allein die Abweichungen sind nicht so bedeutend, dass man namhafte Mengen des höheren Kohlenwasserstoffes in dem vorliegenden Gase anzunehmen gezwungen wäre.

Es scheint mir diese neue Synthese des Grubengases um so interessanter zu sein, als sie durch einen so klaren, glatten Process bei verhältnissmässig niedriger Temperatur bewerkstelligt wurde; allein die beschriebene Reaction dürfte des Weiteren noch deshalb auf einiges Interesse Anspruch machen, als sie geeignet erscheint, einiges Licht über die Entstehungsweise des Wasserstoffes aus dem Phosphoniumjodid wenigstens für die Temperaturen, bei denen ich gearbeitet habe, zu verbreiten.

A. Baeyer¹⁾ hat bei Gelegenheit seiner denkwürdigen Versuche über die Reduction der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Phosphoniumjodid die Beobachtung gemacht, dass ein in langen, rothen Nadeln krystallisirender Körper entsteht, der sich mit Wasser in Jodwasserstoff und amorphen Phosphor verwandelt, und dem er die Zusammensetzung PJ zuschreibt, indem er annimmt, dass sich das Phosphoniumjodid nach der Gleichung:



glatt zersetzt. Ich habe bei allen meinen Versuchen gleichfalls rothe Nadeln beobachtet, bin aber durch die Analyse derselben zu Ergebnissen geführt worden, die mit der soeben vorgetragenen Anschauung Baeyer's nicht im Einklange stehen.

Lässt man nämlich die rothe Lösung, die sich in den Röhren bildet, möglichst schnell und unter thunlichst vollständigem Ausschluss der feuchten Luft verdunsten, so scheiden sich prachtvolle, rothe, meist zu Rosetten vereinigte Nadeln aus. Die Krystalle wurden möglichst schnell aus der Mutterlauge entfernt, mit etwas gut entwässertem Chloroform gewaschen, zwischen Fließpapier abgepresst und in dünnwandigen, zugeschmolzenen Röhren für die Analyse abgewogen. Die Analyse wurde nach der Methode von Carius ausgeführt, und zwar ergab dieselbe:

	I.	II.	III.	IV.	
P	10.68	10.58	—	—	pCt.
J	85.83	86.31	—	—	-
S	—	—	1.44	1.63	- .

Zunächst ist aus diesen Analysen ersichtlich, dass das Atomverhältniss sich sehr genau so stellt, dass:

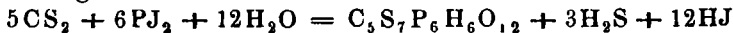
$$P : J = 1 : 2$$

ist, dass also jedenfalls eine Verbindung PJ_2 vorlag. Ich meinte zunächst, es mit Phosphorbijodid zu thun zu haben, indem ich den Schwefelgehalt der Krystalle einer Verunreinigung derselben durch Schwefelkohlenstoff zuschrieb. Allein schon der für einen immerhin schwierig zu handhabenden Körper ziemlich constant gefundene Schwefelgehalt, sowie vor allen Dingen das Verhalten des Körpers gegen Wasser liess es unzweifelhaft erscheinen, dass der Schwefelgehalt den Krystallen eigenthümlich ist, und dass man es wahrscheinlich mit einer complexen Molekularverbindung von Phosphorbijodid mit Schwefelkohlenstoff zu thun hatte.

Behandelt man reines Phosphorbijodid mit Wasser, so entsteht eine klare Lösung von Jodwasserstoff und phosphoriger Säure, aus welcher sich nach einigem Stehen gelbe Flocken von amorphem Phosphor ausscheiden, eine Reaction, die durch die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff nicht im Geringsten modificirt wird. Behandelt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155. 266.

man dagegen die beschriebenen Krystalle mit Wasser, so bildet sich unter Entweichen von Schwefelwasserstoff ein voluminöser, weisser Körper, welcher Kohlenstoff, Wasserstoff, Phosphor, Schwefel und Sauerstoff enthält, während sich in dem von besagtem Körper abfiltrirten Wasser neben Jodwasserstoff bedeutende Mengen von phosphoriger Säure nachweisen liessen. Man könnte sich demnach vorstellen, dass das Wasser zunächst die erwähnte Molekularverbindung sprengt, den überwiegenden Theil des Phosphorbijodides zu Jodwasserstoff und phosphoriger Säure zersetzt, während die ausgeführten Analysen des weissen Körpers darauf hindeuten, dass der Rest des Phosphorbijodides sich mit Wasser und Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung:

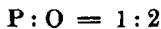


umsetzt. Was die Analysen dieses weissen Körpers anbelangt, so stellen sich denselben ganz unerwartete Schwierigkeiten in den Weg. Der Körper zersetzt sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit, so dass ich, um ihn analysenrein und trocken zu erhalten, nach vielen vergeblichen Versuchen bei folgendem Verfahren stehen geblieben bin. Der weisse Niederschlag wurde auf ein Filter geworfen und mit kaltem Wasser, dann mit absolutem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen. Letzterer wurde dann durch Darüberleiten eines kräftigen Stromes trockner Kohlensäure verjagt. Auf diesem Wege konnte man bei schnellem und vorsichtigem Arbeiten den gewünschten Zweck erreichen. Es mag erwähnt werden, dass für jede Analyse frische Substanz dargestellt wurde. Mit Bezug auf die Kohlenstoff-, Wasserstoffbestimmungen will ich noch bemerken, dass ich die Verbrennung in folgender Weise ausführte. Die Substanz wurde statt mit Bleichromat, mit geschmolzenem Kaliumbichromat gemischt; dasselbe schmilzt nämlich im Verbrennungsrohr und verhindert vollständig das Einhüllen von Kohlepartikelchen durch die Phosphorsäure.

Die Analysen ergaben:

	I.	II.	III.	IV.	V.		Berechnet für die Formel $\text{C}_5\text{S}_7\text{P}_6\text{H}_6\text{O}_{12}$
C	8.72 ¹⁾	8.94	8.49	—	—	pCt.	8.98 pCt.
H	—	1.30	1.03	—	—	-	0.89 -
P	—	—	—	27.90	28.54	-	27.84 -
S	—	—	—	33.63	—	-	33.53 -

Ich enthalte mich jeder Aeussereung über die mögliche Constitution dieses neuen Körpers, für die vorliegende Frage war es nur von Interesse zu constatiren, dass sich wieder das Atomverhältniss:



¹⁾ Bei dieser Verbrennung, die mehr als ein Vorversuch für die Beurtheilung der Brauchbarkeit der Methode angesehen wurde, gab ich die Wasserstoffbestimmung absichtlich preis.

herausstellte. Die etwas zu hohen Zahlen für den Phosphorgehalt finden ihre Erklärung in den mehr oder weniger bedeutenden Mengen amorphen Phosphors, die als Produkte eines secundären Processes stets den weissen Körper verunreinigen.

Bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf die rothen Krystalle entsteht derselbe Körper wie bei der Einwirkung von Wasser. Um das dabei entstehende Aethyljodid wenigstens qualitativ nachweisen zu können, wurde der Inhalt von zwei Digestionsröhren ans einem kleinen Kölbchen im trocknen Kohlensäurestrom abdestillirt, und nachdem die letzte Spur von Schwefelkohlenstoff vertrieben war, zu dem Rückstande durch einen Tropftrichter absoluter Alkohol gesetzt. Als bald schieden sich wieder die weissen Flocken ab. Es wurde nun etwa die Hälfte des Alkohols bei möglichst niederer Temperatur im Kohlensäurestrom abdestillirt und das Destillat mit Wasser versetzt. Es schieden sich einige Tropfen eines in Wasser untersinkenden Oeles ab, in denen sich auf das Unzweideutigste Jod nachweisen liess. Der Kolbeninhalt wurde filtrirt, auf die eben beschriebene Weise gereinigt und getrocknet, und für eine Phosphorbestimmung benützt. Ich fand

	Gefunden	Berechnet
P	28.33 pCt.	27.84 pCt.

Behandelt man den weissen Körper bei möglichst vollständiger Ausschliessung der Luft in zugeschmolzenen Rohr mit luftfreiem Wasser, so geht er bis auf einige Flocken amorphen Phosphors vollständig in Lösung. Die Röhren öffnen sich unter schwachem Druck und in den entweichenden Gasen lassen sich Schwefelwasserstoff sowie Kohlensäure leicht und bestimmt nachweisen. Die vom amorphen Phosphor abfiltrirte, stark sauer reagirende Lösung erwies sich bei näherer Untersuchung als eine Lösung von phosphoriger Säure.

Kocht man dieselbe mit Magnesiumcarbonat, filtrirt und lässt das Filtrat einige Zeit über Schwefelsäure stehen, so scheiden sich Kryställchen ab. Dieselben wurden abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Dieselben enthielten:

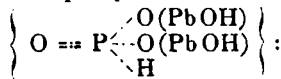
Mg 11.54 pCt.,

während die Formel: $\text{MgHPO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$

Mg 11.32 pCt. verlangt.

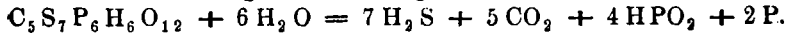
Verjagt man aus der wässrigen Lösung den Schwefelwasserstoff durch einen kräftigen Wasserstoffstrom, und versetzt dieselbe dann mit einer Lösung von Bleiacetat, so fällt ein schwefelgelber Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und da er bei höherer Temperatur missfarben wurde, gleichfalls im Vacuum

über Schwefelsäure getrocknet. Eine Phosphorbestimmung identificirte diesen Niederschlag als Bleiphosphit

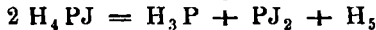


	Gefunden	Berechnet
P	5.48 pCt.	5.87 pCt.

Man kann sich also die Zersetzung des weissen Körpers durch Wasser durch die folgende Gleichung versinnlichen:



Es erhellt aus dieser ganzen Versuchsreihe, dass das Atomverhältniss zwischen Phosphor und Jod bezüglich Sauerstoff constant wie 1:2 bleibt; man wird daher, wohl verstanden für die niederen Temperaturen, die bei meinen Versuchen in Betracht kommen, zu der Annahme geführt, dass sich das Phosphoniumjodid nach der Gleichung



zersetze. Im Einklang damit stehen die bedeutenden Mengen von Phosphorwasserstoff, die man beim Oeffnen der Digestionsröhren wahrnahm.

Wien. Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

32. G. Staats: Ueber einige Abkömmlinge des Ortho- und Paratoluidins.

(Aus dem Berl. Univ. Laborat. CCCCXVI; eingegangen am 17. Januar.)

Ortho- und Paratolylsenföl $\text{CS} = \text{N} \dots \text{C}_7\text{H}_7$.

Aus dem Paratoluidin und aus dem Orthotoluidin bilden sich bei dem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff leicht zwei mit einander isomere Ditolylsulfoharnstoffe, von welchen der Diorthotolylsulfoharnstoff zuerst von E. Girard ¹⁾, der Diparatolylsulfoharnstoff zuerst von E. Sell ²⁾ beschrieben worden ist. Aus denselben lassen sich mittelst Salzsäure die entsprechenden Tolylsenföle in etwas erheblicherer Menge nur gewinnen, wenn man die Einwirkung in geschlossenen Röhren bei 100° vor sich gehen lässt; die Senfölbildung erfolgt leichter, wenn die betreffenden disubstituirten Sulfoharnstoffe mit Phosphorsäureanhydrid destillirt werden.

Das Paratolylsenföl ist eine nach Anisöl riechende, schön krystallisirende Substanz, deren Schmelzpunkt ich, wie schon früher A. W. Hofmann ³⁾, bei 26° fand. Der Siedepunkt des zuerst von

¹⁾ E. Girard, diese Berichte IV, 985.

²⁾ E. Sell, Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 160.

³⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte I, 173.