

Die farblosen Krystalle haben, im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung:

$$C_{10} H_{20} N_4.$$

	Berechnet	Geunden
C	.61.23	61.40 pCt.
H	10.20	10.29 »
N	28.57	28.13 »

Die Verbindung schmilzt bei 45°. Sie ist unzweifelhaft das Tetrazon dieser Reihe mit der Formel: $C_5H_{10}N \cdots N \cdots N \cdots NC_5H_{10}$.

In Wasser ist sie fast unlöslich, wird dagegen von Säuren leicht aufgenommen und beim Kochen dieser Lösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung vollständig zersetzt.

Die weitere Untersuchung dieser Körper behalte ich mir vor.

172. H. Klinger: Ueber Sulfobenzol¹⁾.

[Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 6. April.)

Sowohl von der Benzoësäure, als auch von der Essigsäure kennt man bis jetzt drei geschwefelte Aldehyde. Die drei Verbindungen der Fettreihe bilden sich direkt aus Aldehyd, wenn derselbe in geeigneter Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt wird; der flüssige Acetthialdehyd ist sowohl in die bei 100° schmelzende α -Modification, als auch in die β -Verbindung überführbar, welche bei 125° schmilzt und die sich auch in ganz glatter Weise aus der α -Verbindung erhalten lässt.

Einen ähnlichen engen genetischen Zusammenhang findet man bei den drei Benzothialdehyden nur zum Theil, nur zwischen der α - und β -Modification wieder. Die erstere, der amorphe, bei 80—85° erweichende α -Benzothialdehyd, entsteht durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium²⁾ aus dem Benzaldehyd und verwandelt sich unter dem Einflusse von Jod, Säurechloriden, alkoholischer Salz- und Blausäure in den bei 225° schmelzenden β -Benzothialdehyd. Die γ -Modification dagegen steht mit den beiden vorerwähnten in keinem direkten Zusammenhang. Sie ist das, zuerst von Fleischer³⁾ eingehender beschriebene Sulfobenzol, welches aus Benzalchlorid und Kaliumsulfhydrat erhalten wird und dem Boettinger neuerdings den Namen

¹⁾ Vergl. diese Berichte IX, 1893; X, 1877; XI, 1023.

²⁾ Durch Schwefelammonium entsteht aus Benzaldehyd dieselbe Verbindung C_6H_5CHS wie durch Schwefelwasserstoff; durch die Einführung nur der 3 Bezeichnungen α , β , γ glaubte ich dies hinreichend deutlich ausgedrückt zu haben. Bei 95° ist die betreffende Verbindung völlig geschmolzen.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 234. (1866).

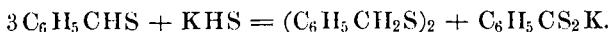
Benzalsulfid beigelegt hat¹⁾. Nach Fleischer schmilzt diese Substanz bei 68—70°, nach Boettinger bei 70—71°, nach meinen Versuchen bei 69—70°; weder durch Jod, noch durch Säurechloride konnte ich dieselbe, wie ich auch schon früher mittheilte, in die β -Verbindung polymerisiren.

Dieses Sulfobenzol nun ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem Benzylidisulfid so ähnlich, dass ich auf die Vermuthung kam, beide Substanzen seien mit einander identisch und in der That hat sich diese Vermuthung vollkommen bestätigt.

In welcher Weise sich Benzylidisulfid aus Benzalchlorid und Kaliumsulfhydrat bilden kann, ist leicht einzusehen. In der ersten Phase der Reaktion entsteht Benzothialdehyd:



und dieser wird alsdann durch Kaliumsulfhydrat ähnlich angegriffen wie Benzaldehyd selbst durch alkoholisches Kali, nur geht in diesem Fall die Reduktion nicht bis zum geschwefelten Alkohol, dem Benzylmercaptan, sondern sie bleibt bei dem Disulfid stehen:



Verläuft die Einwirkung wirklich diesen Gleichungen entsprechend, so muss sich unter den Produkten der Reaktion Dithiobenzoësäure finden. Bereits Fleischer hat neben seinem Sulfobenzol eine Verbindung beobachtet, die saure Eigenschaften besitzt und welche er Disulfobenzol nennt. Derselben kommt nach ihm die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_6\text{S}_2$ zu und seiner Beschreibung nach (Fleischer stellte das Quecksilbersalz dar) ist dieselbe offenbar identisch mit Dithiobenzoësäure. Auch Beilstein macht in seinem Handbuch der organischen Chemie hierauf aufmerksam.

Wenn man auf 1 Molekül Benzalchlorid mindestens 7 Moleküle Kaliumsulfhydrat (in concentrirter alkoholischer Lösung) anwendet, so verläuft die Reaktion quantitativ im Sinne angegebener Gleichungen. Nach der Menge des ausgeschiedenen Chlorkaliums zu urtheilen, ist die Umsetzung schon nach ziemlich kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet, doch habe ich aus Vorsicht das Kochen 3—4 Stunden andauern lassen. Anfangs entwickelt sich Schwefelwasserstoff in reichlicher Quantität; die Lösung färbt sich braun; sie wird, nach Ablauf der angegebenen Zeit, vom Chlorkalium getrennt und von der Hauptmenge des Alkohols befreit. Ein Theil des Rückstandes erstarrt beim Behandeln mit Wasser zu einer gelblichen, krystallinischen Masse; ein anderer löst sich auf. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure Dithiobenzoësäure ab; ich habe ihr Bleisalz

¹⁾ Diese Berichte XII, 1057. Das hier mitgetheilte Verhalten des »Benzalsulfids« gegen Kalihydrat entspricht dem des Phenylidisulfids gegen das nämliche Agens. Vergl. Schiller und Otto, diese Berichte IX, 1637.

dargestellt, welches so ungemein charakteristisch aus Xylol in rothen Nadeln krystallisirt.

Die in Wasser unlösliche Krystallmasse liefert beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol glänzende, weisse Blättchen, welche bei 69—70° schmelzen und allen ihren Eigenschaften nach aus Benzyl-disulfid bestehen. Den angegebenen Schmelzpunkt zeigte auch ein von Barbaglia herrührendes Präparat von Benzyl-disulfid und ein von mir aus Benzylsulfhydrat zur Vergleichung dargestelltes; bei 66—67° (Märcker)¹⁾ schmolzen nur die nicht vollständig reinen Disulfide.

Die Identität von Sulfobenzol mit Benzyl-disulfid wird aber besonders dadurch erwiesen, dass beide mit salpetersaurem Silber das nämliche, charakteristische Argentonitrat ($C_6H_5CH_2S$)₂AgNO₃ liefern. Märcker vermochte eine Silbernitratverbindung des Disulfids nicht zu erhalten; offenbar hat er mit zu verdünnten Lösungen gearbeitet. Vermischt man eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Disulfid oder Sulfobenzol mit einer ebensolchen von salpetersaurem Silber, so entstehen in der Flüssigkeit sehr bald glänzende Flöckchen, die aus concentrisch gruppirten, federartigen Krystallen zusammengesetzt sind; dieselben vergrössern und vermehren sich sehr schnell und bringen schliesslich die Lösung fast zum Erstarren. Diese Verbindung ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht eben schwer löslich; beim Eindampfen dieser Lösungen krystallisirt das Argentonitrat in angegebener Weise. Beim Trocknen schrumpft es zur filzigen Masse zusammen; es ist ziemlich lichtbeständig; ganz allmählich färbt es sich schwach grünlich-gelb²⁾.

An Stelle von Kaliumsulfhydrat kann man überdies auch Kalium-sulfid anwenden; es entwickelt sich alsdann nur sehr wenig Schwefelwasserstoff; im Uebrigen verläuft die Reaction ganz wie oben beschrieben; so erhielt ich z. B. aus 10 g Benzalchlorid 4.8 g reines Benzyl-disulfid; die theoretische Menge beträgt 5 g.

Diese Erfahrungen forderten nun zu Versuchen vor allen in zwei Richtungen auf: einmal musste constatirt werden, ob Benzalchlorid mit nur 2 Molekülen Kaliumsulfhydrat³⁾ sich zu einem Benzothialdehyd umsetzt; dann, ob Benzothialdehyd durch Schwefelalkali wirklich in Benzyl-disulfid und Dithiobenzoësäure verwandelt wird.

Das letztere findet denn auch bei dem α -Benzothialdehyd mit grosser Leichtigkeit statt. Diese Verbindung löst sich in heissem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 86.

²⁾ Mit Bleiacetat habe ich weder in den Lösungen von Sulfobenzol noch in denen vom Disulfid Niederschläge erhalten; Quecksilberchlorid erzeugt nach einiger Zeit eine geringe, anscheinend amorphe Fällung.

³⁾ Mit Kaliumsulfid werde ich noch Versuche anstellen.

alkoholischem Kaliumsulfhydrat allmählich auf und nach ein- bis zwei-stündigem Erhitzen ist die Umsetzung vollendet. Die Verarbeitung der braungelben Lösung geschieht wie oben angegeben; aus 10 g α -Benzothialdehyd und 10—15 g Kaliumsulfhydrat gewann ich 6.4 g reines Benzyldisulfid; die theoretische Menge beträgt 6.7 g.

Der β -Benzothialdehyd (Schmelzpunkt 225°) dagegen wird durch Schwefelalkali fast gar nicht verändert; nachdem ich 14 g des ersteren mit circa 15 g des letzteren (KSH in alkoholischer Lösung) 5—6 Tage am Rückflusskühler erhitzt hatte, waren 13.7 g des Thialdehyd unangegriffen geblieben; bei der grossen Schwerlöslichkeit desselben konnte dieses Resultat von vornherein erwartet werden.

Die Versuche, welche angestellt wurden, um zu constatiren, ob sich aus dem Benzalchlorid primär ein Benzothialdehyd bilde, haben ergeben, dass zwar nicht ein Thialdehyd selbst, wohl aber sehr wahrscheinlich das Sulfhydrat eines solchen und zwar $2C_6H_5CH_2S, H_2S$ entsteht. Behandelt man 1 Molekül Benzalchlorid mit 2 Molekülen Kaliumsulfhydrat (ich habe mit alkoholischen und mit wässrigen Lösungen gearbeitet; letzteren Falls fügte ich soviel Alkohol hinzu, dass sich das Benzalchlorid eben löste) so entstehen Chlorkalium, Schwefelwasserstoff, Dithiobenzoësäure und als Hauptprodukte Benzyldisulfid und ein rothes Oel, letzteres in vorwiegender Quantität. Diese beiden löste ich in viel heissem Alkohol auf; beim Erkalten scheidet sich das Oel zuerst wieder aus, während das Disulfid aus den Mutterlaugen, anfangs noch mit Oel gemengt und röthlich gefärbt, krystallisirt; nach mehrmaligem Umkrystallisiren ist es glänzend weiss und schmilzt bei 69—70°. Das Oel wurde zur Reinigung nochmals in heissem Alkohol aufgenommen; das beim Erkalten Anfallende trocknete ich bei 150°. Es ist ziemlich dickflüssig, löst sich nicht in Wasser und wässrigen Alkalien und Säuren; von Alkohol wird es nur schwer, von Aether, Benzol, Chloroform leicht aufgenommen. Seine Zusammensetzung entspricht sehr annähernd der Formel $2C_6H_5CH_2S, H_2S$; wahrscheinlich enthält es noch geringere Quantitäten von Benzyliddisulfid. Verdünnte Salpetersäure führt diese Substanz in Benzaldehyd und Schwefelsäure über¹⁾; mit rauchender Salpetersäure reagirt es unter furchtbarer Heftigkeit; ich habe daher die Carius'sche Methode der Schwefelbestimmung nicht anwenden können. Mit eingehenderer Untersuchung dieser Substanz bin ich noch beschäftigt.

Nach dem Mitgetheilten ist nun auch die Existenz der β -Thiobenzoësäure C_6H_5CSOH , welche Fleischer aus dem vermeintlichen Sulfobenzol C_6H_5CSH durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten haben will, wohl mehr als zweifelhaft; bekanntlich liefert Benzyl-

¹⁾ Auf diese Weise wurden die Schwefelbestimmungen ausgeführt.

disulfid bei dieser Oxydation Schwefelsäure, Benzaldehyd resp. Benzoösäure und Benzylsulfosäure; ein Gemenge der beiden letzteren Säuren hat wahrscheinlich Fleischer unter den Händen gehabt. Vielleicht gelingt es mir, die fragliche Säure aus dem α -Benzothialdehyd durch direkte Oxydation oder durch alkoholisches Kali darzustellen.

Die entsprechenden Versuche mit den Acetthialdehyden, ebenso wie solche aus Benzaldehyd die dem Benzylsulfid analoge Sauerstoffverbindung darzustellen, sind noch nicht abgeschlossen.

173. H. Klinger: Ueber die Darstellung von Azoxybenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 6. April.)

Zu wiederholten Malen wurde im hiesigen Institute gefunden, dass sowohl die Methode von Rasenack¹⁾ als auch die von Schultz²⁾ zur Darstellung von Azoxybenzol sich keineswegs durch Sicherheit der Resultate auszeichnen. Die grössere oder geringere Ausbeute an Azoxybenzol scheint von unbekanntem Zufälligkeiten abzuhängen und in den bei weitem meisten Fällen³⁾ wurden fast ausschliesslich die schon von Mitscherlich und Anderen beobachteten schwarzen schmierigen Substanzen erhalten, die mit isonitrilartig riechenden Körpern durchtränkt waren.

Diese ungünstigen Resultate veranlassten mich, die Einwirkung von Alkalialkoholen auf Nitrobenzol von Neuem zu untersuchen, und zwar arbeitete ich zuerst mit alkoholischem Natriumäthylat und liess die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen, indem ich hoffte, auf diese Weise zu den noch unbekanntem Mittelgliedern zwischen Nitrobenzol und Azoxybenzol, also zu $(C_6H_5NO)_2$, $(C_6H_5N)_2O_3$ zu gelangen oder zu Abkömmlingen der hypothetischen Hydrate $C_6H_5NO(OH)_2$, $C_6H_5N(OH)_4$.

Bis jetzt haben sich diese Erwartungen nicht erfüllt. Wenn man zu einer äthylalkoholischen Lösung von Natrium (1 Theil in 200 Theilen Alkohol) Nitrobenzol (1—6 Theile) hinzugefügt hat, so färbt sich die Flüssigkeit sehr schnell dunkel und es scheiden sich nach Verlauf mehrerer Stunden schwarze Massen ab, während Azobenzol und Azoxybenzol, gewöhnlich in nur geringer Quantität und neben

¹⁾ Diese Berichte V, 364.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 328.

³⁾ Vorzüglich bei Anwendung der Rasenack'schen Methode.