

399. C. Graebe und W. Mann: Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazobenzol.

(Eingegangen am 11. Juli.)

P. Griess erwähnt in seinen Abhandlungen über Diazobenzol die Einwirkung einer Lösung von Schwefelkalium auf Schwefelsäurediazobenzol, ohne aber die Natur des entstehenden Oels zu ermitteln. Um möglicherweise zu einer bequemen Darstellung von Schwefelphenyl und anderer Schwefelverbindungen zu gelangen, haben wir die betreffenden Versuche wiederholt. Wir haben die Lösungen des Diazobenzols in Salzsäure oder Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff (gasförmige oder wässrige Lösung) oder mit Schwefelammoniumlösung behandelt. Wir erhielten jedesmal zuerst röthlich gelbe Niederschläge, die sich oft explosionsartig selbst in der Flüssigkeit zersetzen. Vermuthlich sind dieselben als ein Sulfür des Diazobenzols zu betrachten. Man muss das Schwefelammonium oder den Schwefelwasserstoff vorsichtig zufügen und am besten die Lösung des Diazobenzolsalzes in einer geräumigen Schale mit hineingelegten Eisstücken abkühlen. Es tritt sonst die explosionsartige Wirkung ein. Der oben erwähnte Niederschlag zersetzt sich nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung und es sammelt sich am Boden der Schale ein gelbliches Oel. Die wässrige Flüssigkeit wurde mit Hülfe eines gut genässten Filters getrennt, auf dem das Oel zurückblieb, dann wurde das Filter fein durchlöchert. Das Oel liess sich von beigemengtem Schwefel trennen. Dasselbe der Destillation unterworfen ging zum grössten Theil zwischen 285—310° über.

Aus dem Destillat, welches in der Hauptmenge flüssig blieb, schieden sich Krystalle aus, welche nach Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung und Eigenschaften des Diphenyldisulfids, $(C_6H_5)_2S_2$, besitzen. Der flüssige Theil bestand dem Siedepunkt nach aus Schwefelphenyl, dem noch Bisulfid beigemengt war. Da letzteres bei längerem Sieden in Schwefelphenyl übergeht, so wurde die Flüssigkeit ein bis zwei Stunden zum Kochen erhitzt, dann destillirt. Es wurde so reines bei 290—292° siedendes Schwefelphenyl erhalten. Bei unseren Versuchen konnten wir ebenso wenig, wie früher Griess die Bildung von Phenylmercaptan nachweisen.

Schwefelwasserstoff führt demnach das Diazobenzol wesentlich in Schwefelphenyl über; in geringer Menge entsteht gleichzeitig, wie erwähnt, Diphenyldisulfid. Beim Umkrystallisiren des letzteren aus Alkohol blieb eine geringe Menge eines Körpers zurück, der noch nicht bei 260° schmolz.

Die Gesamtausbeute an rohem Oel war eine gute. 35 g Anilin lieferten 31 g Rohprodukt. Es kann daher die Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder besser von Schwefelammonium auf eine saure Lösung von Diazobenzol zweckmässig zur Darstellung von Phenylsulfid benutzt werden. Das nach obigem Verfahren erhaltene Oel wird erst 2—3 Stunden an einem aufsteigenden Kühler zum Sieden erhitzt und dann destillirt.

Wir haben dieselben Versuche mit Toluidin wiederholt. Die Bildung der rothgelb gefärbten Verbindung auf Zusatz von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zu der in Salzsäure gelösten Diazoverbindung und deren Zersetzung erfolgt in derselben Weise. Die Reinigung des entstehenden Körpers bot aber bisher Schwierigkeiten, die wir noch nicht überwunden haben.

Auch bei Versuchen mit α - und β -Naphthylamin entstehen neue krystallisirte Körper, doch sind dieselben noch zum Theil stickstoffhaltig.

Wir haben die Fortsetzung der Untersuchung auf den Winter verschoben, da im Sommer das Arbeiten mit dem betreffenden Körper des Geruchs wegen sehr unangenehm ist.

Genf, Universitätslaboratorium.

340. F. Herold¹⁾: Ueber einige Derivate des Orthoanisidins.

[Auszug aus der Inauguraldissertation. Freiburg 1881.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Platindoppelsalz des Orthoanisidins, $2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} + \text{PtCl}_4$, entsteht durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid. Die Verbindung ist sehr unbeständig und muss, um rein erhalten zu werden, sofort abfiltrirt werden. Bleibt sie mit überschüssigem Platinchlorid einige Zeit in Lösung, so färbt sich der Niederschlag dunkel und es lässt sich durch Alkohol aus dem entstandenen Produkt ein Körper ausziehen, der sich mit violetter Farbe löst.

¹⁾ Hr. Herold hat verschiedene Derivate des Orthoanisidins dargestellt, ehe die Arbeit von Mühlhäuser (Ann. 207, 235) erschienen war. Dieselben (unter anderen die methylyrten Anisidine) sind in den Archives des sciences phys. et naturelles Bd. V, 476, erwähnt. Ich nehme hier nur diejenigen That-sachen auf, die Mühlhäuser nicht erwähnt.