

Die Bildung eines blaugefärbten, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen, wesentlich nur aus Kohlenstoff, Schwefel und Brom bestehenden Körpers bietet jedenfalls grosses Interesse. Unsere Versuche über die Constitution desselben näheren Aufschluss zu erhalten, sind jedoch bis jetzt an der geringen Menge verfügbarer Substanz, sowie an der Indifferenz derselben gegen die meisten Reagentien gescheitert. Es wird jedoch keinem Zweifel unterliegen, dass dieselbe in das Gebiet der aromatischen Verbindungen gehört, und dass er namentlich die für diese charakteristische stabilere Verkettung der Kohlenstoffatome besitzt. Es ist ferner für uns ziemlich sicher, dass die die Färbung bedingende Ursache in zwei unter sich gebundenen Schwefelatomen zu suchen ist. Für diese Annahme spricht namentlich die entfärbende Wirkung, welche Zinkstaub oder andere Reduktionsmittel hervorzubringen vermögen. Zu den bis jetzt bekannten Chromophoren $---N = N---$, $---O---O---$, NO_2 u. s. w. dürfte somit auch die Gruppe $---S---S---$ gerechnet werden, und es ist vielleicht die färbende Ursache mancher schwefelhaltender Farbstoffe, wie z. B. des Methylenblaus auf das Vorhandensein dieser oder einer ähnlichen Gruppe zurückzuführen.

Die eigenthümliche Condensation, welche ein aus Brom und Schwefelkohlenstoff entstehendes Produkt beim Erhitzen erleidet, gehört somit, da der blaue Körper seiner ganzen Natur nach als aromatische Verbindung betrachtet werden muss, zu den wenigen Reaktionen, durch welche ein Uebergang aus der Fettreihe in die aromatische Reihe beziehungsweise durch welche die Synthese complicirter organischer Moleküle aus einfachen Verbindungen bewerkstelligt werden kann, und es dürfte das genauere Studium dieses interessanten Körpers zu manchen theoretisch wichtigen Folgerungen Veranlassung geben.

Stuttgart, Chem. Laboratorium der technischen Hochschule,
April 1883.

228. Carl Hell und Fr. Urech: Weitere Beobachtungen über das Verhalten der Kohlenstoffthiobromide.

(Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die vorhergehende Mittheilung haben wir noch einige ergänzende Beobachtungen nachzutragen, welche wir in letzter Zeit mit dem Carbotriothiohexabromid und seinem Ausgangsprodukt, der Verbindung CS_2Br_4 , gemacht haben.

Schon früher haben wir die Einwirkung des Broms auf $C_2S_3Br_6$ bei Gegenwart von Wasser besprochen. Wir konnten

damals nur $\frac{2}{3}$ des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt erhalten und glaubten daraus den Schluss ziehen zu müssen, dass eines der drei Schwefelatome in festerer Verbindung mit dem Kohlenstoff angenommen werden müsse. Ein neuerdings vorgenommener, quantitativer Versuch ergab nun die Ursache dieser Differenz. Es zeigte sich nämlich, dass beim Oeffnen der Röhre mit ziemlicher Heftigkeit ein Gas entwich, welches grösstentheils aus Kohlenoxysulfid bestand.

Ueber Wasser aufgefangen, wurde es allmählich von demselben absorbiert, rasch beim Zusatz von Alkali, wobei Schwefelkalium und kohlen-saures Kali entstand. Ein grösserer Theil des Kohlenoxysulfids war aber auch noch in dem überschüssigen Brom gelöst und entwich erst beim Erwärmen.. Das Auftreten dieses so leicht oxydirbaren Zwischenproduktes bei Gegenwart von Brom und Wasser lässt sich nur dadurch erklären, dass das letztere allmählich mit Bromwasserstoff gesättigt und dadurch die oxydirende Wirkung des Broms beschränkt und schliesslich ganz aufgehoben wurde. Die Bildung von Kohlenoxysulfid wird daher auch dann anzunehmen sein, wenn Schwefelkohlenstoff, Brom und Wasser in geeigneten Mischungsverhältnissen mit einander erhitzt werden.

Weiter haben wir früher gezeigt, dass beim Zusammenstehen von Schwefelkohlenstoff mit Brom und nachfolgender Destillation auf dem Wasserbade zunächst eine braune, ölige Verbindung vom specifischen Gewicht 2.88 bei 15° entsteht, deren Zusammensetzung sehr nahe der Formel CS_2Br_4 entspricht, und aus welcher erst durch Entziehung von Bromschwefel die Verbindung $C_2S_3Br_6$ resultirt. Diese Wegnahme von Bromschwefel lässt sich durch Zusammenstehen mit Wasser, oder rascher dadurch bewerkstelligen, dass man zu der ätherischen Lösung der Verbindung CS_2Br_4 vorsichtig etwas Alkohol hinzufügt. Setzt man jedoch zu der unverdünnten Verbindung überschüssigen Alkohol hinzu, so findet eine äusserst heftige Einwirkung statt. Unter starker Erwärmung entsteht viel Aethylbromür und es bildet sich eine schwefelreiche, zähe, weissliche Masse, welche bei der Analyse 2.95 pCt. Kohlenstoff, 53.78 pCt. Schwefel und 43.39 pCt. Brom ergab. Eine Formel lässt sich jedoch aus diesen Zahlen nicht ableiten, da der Körper jedenfalls eine grosse Menge Schwefel im freien Zustande enthielt.

Das Carbotrithiohexabromid wirkt in der Kälte nicht merkbar auf Alkohol ein, auch in siedendem Alkohol ist es schwer löslich. 100 Theile Alkohol lösen in der Siedehitze etwa 5.5 Theile der Verbindung auf. Beim längeren Kochen mit Alkohol scheint aber eine chemische Einwirkung stattzufinden, was schon an der zunehmenden Färbung des Alkohols erkennbar ist. Erhitzt man das Hexabromid mit Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120° , so entweicht beim Oeffnen derselben ein brennbares Gas mit deutlichem Mercaptan-

geruch. Sehr leicht wirkt das Carbotrithiohexabromid auf Phenole ein. Beim Erwärmen mit Phenol, Kresol, Kreosol im Wasserbade entstehen tiefroth gefärbte Flüssigkeiten, welche sich auf Zusatz einer Säure entfärben. Der Methyläther des Phenols i. e. Anisol giebt dagegen keine derartig gefärbte Verbindung. Eine ätherische Lösung von Hydrochinon und Carbotrithiohexabromid färbt sich schon in der Kälte allmählich gelb und bald scheiden sich die schwarzgrünen, metallisch glänzenden Prismen des Chinhydrons aus.

Das Carbotrithiohexabromid wirkt daher, indem ihm Brom entzogen wird, wie ein schwaches Oxydationsmittel.

Schliesslich dürfte vielleicht noch die Thatsache einiges Interesse verdienen, dass das Carbotrithiohexabromid von englischer Schwefelsäure kaum angegriffen wird. Es löst sich beim Kochen mit derselben darin auf, krystallisirt aber nach dem Erkalten grösstentheils unverändert wieder heraus.

Stuttgart, April 1883. Chem. Laborat. der techn. Hochschule.

229. A. Ladenburg: Ueber die Imine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vergleicht man die Ammoniakderivate von Alkoholen und Säuren, so zeigt sich bekanntlich eine weitgehende Analogie. Freilich fehlen bei den letzteren einige Glieder, wie die den Ammoniumbasen und den Polydiaminen entsprechenden Verbindungen. Doch bleiben immerhin der Analogien genügend übrig, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$C_2H_5NH_2$	$C_2H_3ONH_2$
Aethylamin	Acetamid
$(C_2H_5)_2NH$	$(C_2H_3O)_2NH$
Diäthylamin	Diacetamid
$(C_2H_5)_3N$	$(C_2H_3O)_3N$
Triäthylamin	Triacetamid
$C_2H_4(NH_2)_2$	$C_4H_4O_2(NH_2)_2$
Aethylendiamin	Succinamid
C_2H_4NH	$C_4H_4O_2NH$
?	Succinimid

Sehr bemerkenswerth erscheint es aber, dass ein der letzten Formel links entsprechender Körper noch nicht dargestellt ist¹⁾, und überhaupt von den Gliedern dieser Reihe nur wenige bekannt sind.

¹⁾ Das Spermin hat, wie es scheint, eine solche Zusammensetzung, aber wohl ein höheres Molekulargewicht.