

wickelten sich kaum. Das Ende der Reaktion wird leicht erkannt: der Nitrokörper erstarrt in der Schwefelsäure zu einer hellbraunen krystallinischen Masse. Die Verarbeitung derselben ist die gleiche wie beim Jodnitrothiophen. Aller Wahrscheinlichkeit nach hatte sich Binitrobibromthiophen gebildet, wofür folgende Analysen sprechen:

0.1038 g Substanz gaben 7.8 ccm Stickstoff bei 24° Temperatur und 725 mm Barometerstand, entsprechend 8.03 pCt.

0.0891 g Substanz gaben 0.0610 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.00839 g Schwefel.

Gefunden		Berechnet	
		für C <sub>4</sub> S <sub>2</sub> $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ (\text{NO}_2)_2 \end{array} \right.$	C <sub>4</sub> HS <sub>2</sub> $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$
N	8.03	8.43	4.87 pCt.
S	9.42	9.63	11.15 »

Aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildet der Körper harte, schwach gelb gefärbte Krystalle, die bei 134° schmelzen. Er ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol. Leider fehlt es mir gegenwärtig an Zeit, ihn in grösserer Menge darzustellen und genauer zu untersuchen.

Es wird beabsichtigt, durch Reduktion dieser und anderer leicht darstellbarer Nitrokörper zu den noch unbekanntem Amidoderivaten der Thiophengruppe zu gelangen.

Zürich, Laborat. des Prof. V. Meyer.

#### 479. Otto Stadler: Zur Kenntniss der Merkaptane.

(Eingegangen am 15. August.)

Die Analogie, die sich im Verhalten zwischen den Merkaptanen und Phenolen zeigt, — welch letztere Körpergruppe den Uebergang zwischen Alkoholen und Säuren bildet — liess die Vermuthung aufkommen, dass auch die Merkaptane der Fettreihe ähnlich den Phenolen, mit Diazokörpern Azoverbindungen geben könnten. Auf Veranlassung von Herrn Prof. V. Meyer habe ich die Prüfung dieser Frage an die Hand genommen und bin zu folgenden Resultaten gelangt.

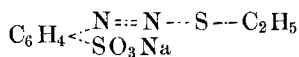
#### Diazobenzolsulfosäure und Aethylmerkaptan.

Bringt man Diazobenzolsulfosäure, die man in wenig Wasser suspendirt, mit Aethylmerkaptan und etwas Natronlauge unter Abkühlung zusammen, so wird ein schön gelber, voluminöser Körper

gefällt, den ich rasch abfiltrirte, dann auf Thonplatten gut abpresste und über Schwefelsäure trocknete. Die Analyse des so erhaltenen Körpers gab keine brauchbaren Resultate, da die neue Substanz, wie sich nachher erwies, sehr unbeständig ist und in Folge dessen auch nicht umkrystallisirt werden konnte. Auch war sie wahrscheinlich noch mit unveränderter Diazobenzolsulfosäure, die in Wasser schwer löslich ist, verunreinigt. Aus Wasser oder Alkohol konnte, wie gesagt, nicht umkrystallisirt werden, da der Körper beim blossen Stehen mit Wasser schon in der Kälte ziemlich lebhaft Gasblasen entwickelte. Ich war also genöthigt die zur Analyse dienende Substanz auf anderem Wege zu beschaffen. Nach mehreren erfolglosen Versuchen gelangte ich zu folgendem Verfahren.

Ich suspendirte ein Molekül (3 g) Diazobenzolsulfosäure in wenig Eiswasser, dann gab ich ein Molekül (1 g) Aethylmercaptan hinzu, rührte gut um und versetzte sofort mit etwas Natronlauge. Die Masse, die noch genügende Menge Wasser enthalten muss, wird nun rasch an der Pumpe in ein Gefäss abfiltrirt, das von aussen gut mit Eis gekühlt ist. Hat man nun die richtige Menge Wasser getroffen, so scheiden sich im Filtrat nach einiger Zeit schöne, gelbe, kleine Nadelchen ab, die ich rasch absaugte und zwischen Fliesspapier in der Presse trocknete. Zur vollständigen Trocknung stellte ich die Substanz während weniger Stunden über Chlorcalcium in den Eisschrank, um dann sofort am gleichen Tag die Analyse zu machen. Da ein grosser Theil des neuen Körpers gleich im Anfang unrein ausfällt und durch die erste Filtration entfernt wird, so erhält man immer relativ geringe Quantitäten der reinen Substanz, was die Untersuchung etwas erschwerte. Ebenso war die sehr hohe Lufttemperatur, welche zur Zeit dieser Untersuchung gerade herrschte, der Arbeit hinderlich.

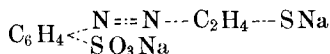
Der auf obige Weise erhaltene Körper bildet schöne, hellgelbe, stark glänzende Nadelchen, die sehr leicht löslich in Wasser sind, etwas weniger in Alkohol, mit welchen Lösungsmitteln sie sich aber schon beim Stehen unter Gasentwicklung langsam zersetzen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech oder im Reagircylinder verpufft die Substanz ziemlich heftig unter Umherschleudern einer äusserst voluminösen weissen Masse. Diese Eigenschaft zeigen länger aufbewahrte Präparate nicht mehr oder in bedeutend geringerem Mafse. Die Analyse wie auch diese Eigenschaft zeigte, dass nicht ein Azo- sondern ein Diazokörper vorliegt, dem folgende Constitutionsformel mit viel Wahrscheinlichkeit zukommt:



Die Analyse ergab:

Ber. für	$C_8H_9N_2S_2O_3Na$	Gefunden
S	23.8	23.32 pCt.
N	10.45	10.36 »
Na	8.59	8.62 »

Wäre der Schwefel nicht an den Stickstoff gebunden, sondern an den Kohlenstoff, so würde dem Salz wohl die Formel



zukommen, welche einen Natriumgehalt von 15.8 pCt. erfordern würde.

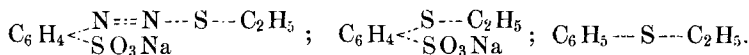
Um den Körper näher zu charakterisiren, löste ich ihn in Alkohol, kochte und liess daraus krystallisiren. Es schieden sich schön weisse Blättchen aus, die sich aber bei der Analyse noch als ein wenig stickstoffhaltig erwiesen. Ich löste sie deshalb in Wasser, kochte sie längere Zeit damit und liess dann wiederum auskrystallisiren. Diese neuen Krystallblättchen waren nun vollkommen stickstofffrei. Wie vermuthet hat sich durch Austritt von Stickstoff die Sulfosäure des Aethylphenylsulfids gebildet.

Die Analyse ergab:

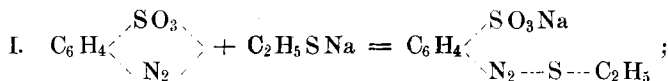
Ber. f.	$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup S \text{---} C_2H_5 \\ \diagdown S O_3 Na \end{array}$	Gefunden
S	26.66	26.16 pCt.
Na	9.58	9.64 »

Um den Körper als Sulfoderivat des Aethylphenylsulfids zu charakterisiren, versuchte ich die Sulfogruppe zu eliminiren. In der That erhielt ich durch Destillation des Natronsalzes, gemischt mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Salmiak (Caro's Methode<sup>1)</sup> zur Eliminirung der Sulfogruppe) ein Oel, das mit Aether aufgenommen zur Entfernung von eventuell entstandenem Merkaptan mit Natronlauge gewaschen wurde. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers destillirte es gegen 200° (uncorr.) und erwies sich als identisch mit dem Aethylphenylsulfid (Sdp. 204° corr.) von dem noch weiter unten die Rede sein wird.

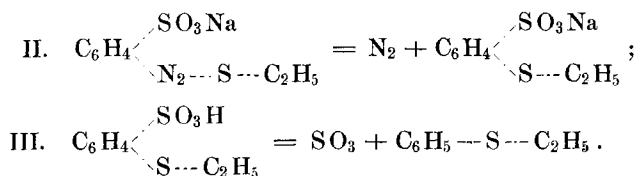
Es wurden also folgende drei Körper isolirt:



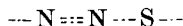
Ihre Entstehung entspricht folgenden Gleichungen:



<sup>1)</sup> Vergl. V. Meyer, diese Berichte XVI, 1468.



Der Gedanke, den neuen Körper mit der charakteristischen Gruppe



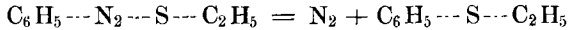
ohne die Sulfogruppe zu erhalten, lag nahe. Dabei stieß ich aber auf Schwierigkeiten, so dass es mir nicht gelang, den gewünschten Körper zu isoliren, obschon dessen Existenz mit viel Wahrscheinlichkeit angenommen werden darf.

#### Diazobenzolchlorid und Aethylmerkaptan.

Ich versetzte eine mit Eis gekühlte Lösung von Diazobenzolchlorid mit der entsprechenden Menge Aethylmerkaptan. Es schied sich nach kurzem Durchschütteln ein Oel ab, während die wässrige Lösung schwach moussirte. Ich nahm das gebildete Oel mit Aether auf und destillirte dasselbe nach Entfernung des Aethers. Vorher überzeugte ich mich natürlich, dass der Körper beim Erhitzen nicht explodirt. Bei der Destillation zeigte sich bis  $140^\circ$  fast gar kein Vorlauf, bis  $205^\circ$  ging das ganze Oel über. Aus diesem Oel konnte ich nach mehrmaligem Fraktioniren zwei bei  $149\text{--}151^\circ$  und  $197\text{--}200^\circ$  (uncorr.) siedende Fraktionen gewinnen. Wie vermuthet waren diese Oele stickstofffrei, denn es wäre ja nicht gut denkbar, dass ein Körper von der vermutheten Zusammensetzung sich wiederholt unzersetzt destilliren liesse.

Wie ich dann den Körper in ganz gleicher Art nochmals herstellen wollte, explodirte mir beim Verdunsten des Aethers der Inhalt des Kolbens unter Zertrümmerung des Gefässes. Diesmal hatte sich der stickstoffhaltige neue Körper aus mir unbekanntem Grunde plötzlich zersetzt, während beim ersten Mal der Stickstoff wahrscheinlich laugsam mit dem verdunstenden Aether hinausgegangen ist. Dass die Explosion nicht durch beigemischte Spuren von Diazobenzolchlorid entstanden sei, suchte ich dadurch zu beweisen, dass ich die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser und Alkali wusch, ferner indem ich den Körper nochmals darstellte, das Oel aber nicht mit Aether auszog, sondern direkt mit einer Capillarpipette vorsichtig abnahm. Bei einigem Stehen tritt dann Stickstoffentwicklung unter Erwärmen auf und meistens trat zum Schluss explosionsartige Zersetzung ein, was aber merkwürdigerweise nicht immer der Fall war,

wenn man auch scheinbar ganz gleichartig arbeitete. In den Fällen, wo die Explosion nicht eintrat, war die Stickstoffentwicklung überhaupt schwächer, was sich vielleicht dadurch erklären lässt, dass die Ausbeute bald besser, bald geringer war und dass also nicht immer genau dieselben Bedingungen vorhanden waren. An eine Stickstoffbestimmung war natürlich nicht zu denken, da das Oel beständig Gasblasen entwickelte und unter diesen Umständen auch nicht gereinigt werden konnte. Immerhin scheint die Existenz eines, der obigen Sulfosäure entsprechenden Körpers,  $C_6H_5---N_2---S---C_2H_5$ , der sich sehr leicht nach der Gleichung:



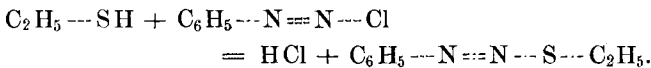
zersetzt, durch das schon mitgetheilte sowie das Folgende ziemlich sicher gestellt.

Aus dem Zersetzungsprodukt konnten die schon erwähnten Fraktionen 149—151<sup>o</sup> und 197—200<sup>o</sup> isolirt werden. Ersteres erwies sich als Aethyldisulfid, letzteres als Aethylphenylsulfid.

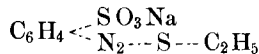
Die Analysen ergaben:

Ber. für $C_2H_5---S_2---C_2H_5$	Gefunden
S 52.45	52.48 pCt.
Ber. für $C_6H_5---S---C_2H_5$	Gefunden
S 23.18	23.20 pCt.

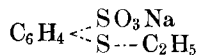
Nach all' dem ist die Reaktion in allen ihren Theilen verständlich. Aethylmercaptan und Diazobenzolchlorid reagiren nach der Gleichung:



Der entstehende Körper ist aber nicht rein darstellbar, sondern zersetzt sich entweder bei der Darstellung allmählich oder, wenn isolirt, explosionsartig in seine Componenten  $N_2$  und  $C_6H_5---S---C_2H_5$ , gerade wie die ihm entsprechende analysirte Sulfosäure



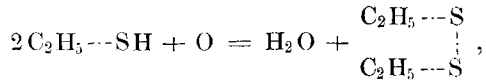
sich beim Aufbewahren oder Umkrystallisiren in  $N_2$  und



spaltet.

Die Bildung des Aethyldisulfides, welche Verbindung übrigens in kleinerer Menge auftrat als das Aethylphenylsulfid, bedarf wohl keiner besonderen Erklärung, da ja Mercaptan schon an der Luft (ähnlich

wie bei vielen seiner Umsetzungen) theilweise im Sinne der Gleichung:



umgewandelt wird.

Analoge Versuche mit Methylmerkaptan führten zu ähnlichen Erscheinungen, wurden aber aufgegeben, da sich Phenylmerkaptan dabei zu leicht in Phenyldisulfid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---S---S---C}_6\text{H}_5$ , umwandelt.

### Neue Bildung des Phenylmerkaptans.

Bei diesem Anlasse sei mir gestattet, noch eine bequeme Methode zur Darstellung von Phenylmerkaptan in kleinem Maassstabe mitzuthellen, die sich durch ihre grosse Einfachheit auszeichnet. Nach der bisherigen Methode<sup>1)</sup> muss man bekanntlich benzolsulfonsaures Natrium zuerst mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandeln, das dann in sulfinsaures Zinksalz übergeführt wird. Dieses wird mit Wasserstoff reducirt, darauf mit Salzsäure behandelt und endlich wird das Merkaptan mit Wasserdämpfen destillirt. Diese vielen Reaktionen, wenn auch nach den Angaben Otto's gut verlaufend, machten doch die Herstellung von Phenylmerkaptan bisher zu einer mühevollen und namentlich zeitraubenden Arbeit.

Die neue Methode besteht nun darin, dass man benzolsulfonsaures Natrium mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Kaliumsulfhydrat (das man sich am besten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in schwach glühende Potasche im hessischen Tiegel bereitet) im Vacuum langsam destillirt:



Neben etwas Wasser erhält man das Merkaptan sogleich beinahe rein. Es wird mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann nach Entfernung des Aethers destillirt.

Aus 10 g Natriumsalz und 5 g Kaliumsulfhydrat erhielt ich 2,5 g reines Merkaptan, während die Theorie 6 g verlangt. Bei der Verarbeitung grösserer Mengen Natriumsalz auf einmal war die Ausbeute verhältnissmässig noch geringer.

Diese Methode wird sich, wie gesagt, wohl nur dann mit Vortheil anwenden lassen, wenn es sich darum handelt, in kurzer Zeit nicht allzugrosse Mengen Phenylmerkaptan darzustellen. In wenigen Stunden konnte ich mir so leicht 20 g reines Phenylmerkaptan bereiten,

<sup>1)</sup> Otto, diese Berichte X, 939.

wozu bisher mehrtägiges Arbeiten erforderlich war. Immerhin kann die Methode, da sie kleine Ausbeuten liefert, vorläufig nur für das Phenylsulfhydrat resp. für solche Mercaptane empfohlen sein, deren Kostbarkeit nicht durch den Werth des Alkoholradikals, sondern durch die grosse Mühe, die die Bereitung erfordert, bedingt war.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 480. Edgar Odernheimer: Verhalten der Mekonsäure, Komensäure und Pyromekonsäure gegen Hydroxylamin.

(Eingegangen am 15. August.)

Die nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer unternommen, konnte aber nicht in dessen Laboratorium ausgeführt werden, da ich sogleich nach Beginn derselben von Zürich nach Wiesbaden überzusiedeln genöthigt war.

Nachdem die Hydroxylaminreaktion schon in vielen Fällen erfolgreich zur Entscheidung von Constitutionsfragen angewandt worden war, veranlasste mich Hr. Prof. V. Meyer, auch die Mekonsäure in dieser Beziehung einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen, um zu sehen, ob dieselbe als Ketonsäure aufzufassen sei oder nicht.

Die Pyromekonsäure insbesondere bot ein erhöhtes Interesse, da ich die mit derselben isomere Säure, die Brenzschleimsäure, schon früher hinsichtlich ihres Verhaltens gegen dieses Reagens untersucht hatte <sup>1)</sup>

Es zeigte sich nun, dass die Mekonsäure schon in der Kälte mit Leichtigkeit auf Hydroxylamin einwirkt, was schon kurz mitgetheilt <sup>2)</sup> wurde, während die Komensäure und Pyromekonsäure vollständig intact blieben.

#### Isonitrosoderivat der Mekonsäure, $C_7H_4O_6::=NOH$ .

5 g reine Mekonsäure <sup>3)</sup> wurden in alkoholischer Lösung mit einer für 2 Moleküle berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins in wässriger Auflösung zusammengebracht, wobei, falls die Lösung nicht zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2991.

<sup>2)</sup> V. Meyer, diese Berichte XVII, 1061.

<sup>3)</sup> Dieselbe war von Kahlbaum bezogen und wurde, da sie einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigte, nochmals durch Umkrystallisiren gereinigt.