

Das Präparat I. war aus Strontiumnitrat, das Präparat II. aus Strontiumchlorid hergestellt. Durch Trocknen bei 100° verlor das Salz I. 8.53 pCt. Wasser, durch Glühen 13.27 pCt.; über 100° entweichen also 4.74 pCt. Lotz giebt den Glühverlust seines bei 100° getrockneten, noch 0.63 pCt. Ammoniak enthaltenden Salzes zu 4.76 pCt. an; er hat also offenbar dieselbe Verbindung unter Händen gehabt.

### 3. Calciumsalz, $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 18\text{H}_2\text{O}$ .

Dieses Salz wird den vorigen Verbindungen ganz analog dargestellt, es ist aber viel löslicher als die letzteren, so dass sich ein Theil desselben aus der vom sofort entstehenden Niederschlage abgossenen Flüssigkeit nach einiger Zeit in schön krystallinischer Form abscheidet. Das Salz ist in der Rothgluth unschmelzbar und besitzt nach dem Glühen eine gelbe Farbe. Im lufttrockenen Zustande besitzt der Niederschlag die Zusammensetzung  $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 18\text{H}_2\text{O}$ .

Analysen:

Berechnet für $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 18\text{H}_2\text{O}$	I.		Gefunden			pCt.
	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Ca O	7.94	8.20	7.99	8.05	—	—
W O <sub>3</sub>	76.75	—	76.74	—	—	—
H <sub>2</sub> O	15.31	15.41	—	15.51	15.34	15.47
	100.00.					

Bei 100° getrocknet verlor das Salz I. 8.03 pCt. Wasser. Zuweilen erhält man einen Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 19\text{H}_2\text{O}$  (anscheinend, wenn die Fällung bei niedriger Temperatur stattgefunden und wenn ein grosser Ueberschuss von Chlorcalcium zugegen ist).

Charlottenburg, anorgan. Laboratorium d. techn. Hochschule.

55. C. Willgerodt: Ueber Thiobenzoësäure- $\alpha$ -dinitrophenyläther und die gewöhnlichen Aether des  $\alpha$ -Dinitrophenylmercaptans. (Eingegangen am 3. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### 1. Thiobenzoësäure- $\alpha$ -dinitrophenyläther,



Diese Verbindung wird dadurch in ziemlich beträchtlichen Mengen sehr bequem gewonnen, dass man  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol mit Kaliumsulfhydrat oder Kaliumsulfid umsetzt und in die gelbe alkoholische Lösung des entstehenden Kaliummercaptides die berechnete Menge Benzoylchlorid eingiesst. Die Umsetzung erfolgt momentan, indem die

gelbe Farbe der Lösung verschwindet und der Aether in fast farblosen Nadeln ausgeschieden wird.

Auch das freie Mercaptan lässt sich leicht in dieselbe Verbindung verwandeln, wenn man dasselbe mit Natriumalkoholat versetzt und darauf für das Natrium des Mercaptides das Benzoylradikal einführt.

Der Thiobenzoëssäuredinitrophenyläther krystallisirt aus Alkohol, Eisessig, Ligroïn und wässriger Acetonlösung in langen, fast farblosen, bei  $113^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Er ist in kaltem Wasser vollständig unlöslich und siedendes Wasser nimmt nur Spuren davon auf. In kochendem Eisessig und siedendem Ligroïn löst er sich schwierig, leichter dagegen in heissem Alkohol. Wird der Thiobenzoëssäuredinitrophenyläther mit Aether, Chloroform, Aceton oder auch Benzol übergossen, so erfolgt die Auflösung sofort bei gewöhnlicher Temperatur, und aus den Lösungen scheidet er sich erst beim Verdunsten der Lösungsmittel an den Gefässwänden in Form von Nadeln aus. Auch der Schwefelkohlenstoff ist ein gutes Lösungsmittel für den Aether.

Von wässrigen Laugen wird die vorliegende Verbindung in der Kälte kaum angegriffen; beim Kochen tritt indessen Verseifung ein; dieselbe erfolgt augenblicklich, wenn man alkoholische Lösungen der Alkalien und des Aethers zusammengiess. Dass sich bei dieser Verseifung Benzoëssäure und Dinitrophenylmercaptan bildet, lässt sich dadurch eruien, dass man die kochende, gelbe Lösung mit Salzsäure übersäuert; schon nach kurzer Zeit geht das in Freiheit gesetzte Mercaptan durch Oxydation mit Luft in Dinitrophenyldisulfid über, das fast vollständig ausgeschieden wird. Die Benzoëssäure wurde zum Theil mit Wasserdämpfen überdestillirt, zum Theil aber auch mit Aether ausgezogen und aus Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Säure lag gegen  $120^{\circ}$  und sie sublimirte in den für die Benzoëssäure charakteristischen Krystallen.

In rauchender Salpetersäure löst sich der Thiobenzoëssäureäther unter Aufbrausen auf; auf Zusatz von Wasser fällt die entstandene Verbindung aus; auch beim längeren Erhitzen mit conc. Schwefelsäure erfolgt unter starker Entwicklung von schwefeliger Säure Auflösung und Bildung einer Sulfosäure, die durch Zusatz von wenig Wasser krystallinisch abgeschieden werden kann; sie löst sich in Alkalien mit prachtvoller bluthrother Farbe, schmilzt noch nicht bei  $325^{\circ}$ , verkohlt aber, gegen  $300^{\circ}$  erhitzt.

Die nachfolgenden Analysen stimmen besser auf Benzylalkoholthiodinitrophenyläther,  $H_5C_6 \cdot CH(OH) \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ , als auf den Aether der Thiobenzoëssäure; dass indessen der letztere vorliegt geht nicht nur aus der zweiten gegebenen Darstellungsweise, sowie aus der beschriebenen Verseifung, sondern auch daraus hervor, dass eine schwefelsaure Lösung von Chamäleon selbst beim Kochen auf diese Verbindung nicht einwirkt.

Berechnet für Benzylalkolphthiodinitro- phenyläther	Gefunden	Berechnet für Thiobenzoësäuredinitro- phenyläther
H 3.3	3.36	2.63 pCt.
C 50.9	50.65	51.31 »
N 9.1	9.56	9.2 »
S 10.46	10.38	10.52 »

## 2. Gewöhnliche Aether des $\alpha$ -Dinitrophenylmercaptans.

Die gewöhnlichen Aether des  $\alpha$ -Dinitrophenylmercaptans entstehen, wenn man alkoholische Lösungen der Mercaptide der fixen Alkalien mit Halogenalkylen versetzt und am Rückflusskühler kurze Zeit kocht. Die Umsetzung ist vollendet, wenn die intensive gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist. Ausser den fast geruchlosen Aethern bilden sich Nebenprodukte wie das Dinitrophenyldisulfid und übelriechende, in Alkohol leicht lösliche, feste Verbindungen. — Alle diese Aether lösen sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und Essigäther auf, schwieriger dagegen in Alkohol, Eisessig und Lignoïn. Mit Hilfe dieser letzten Lösungsmittel lassen sie sich reinigen. Schöne Krystalle werden auch aus wässrigen Acetonlösungen erzielt. Als vorzügliches Mittel zum Umkrystallisiren der Aether habe ich eine Chloroform-Lignoïnlösung erkannt. Man löst die Aether durch Uebergiessen mit Chloroform, trübt die Lösung stark durch Lignoïn, erhitzt bis zur wieder eintretenden Lösung und stellt zur Krystallisation hin: man erhält so meist sehr schön ausgebildete Krystalle. In Wasser sind die Aether unlöslich, mittelst alkalischer Lösungen lassen sie sich verseifen.

a) Der Thio- $\alpha$ -dinitrophenyläthyläther krystallisirt aus Alkohol, Eisessig und Lignoïn in langen, gelb gefärbten Nadeln, die bei  $113^{\circ}$  schmelzen; mit rauchender Salpetersäure ist diese Verbindung schwierig zu zersetzen; wird sie damit in Röhren eingeschmolzen und auf  $150^{\circ}$  erhitzt, so hinterbleibt beim Verjagen der Salpetersäure auf dem Wasserbade ein in schönen, kleinen weissen Krystallen auftretender Körper, der bei  $156 - 158^{\circ}$  schmilzt. Der Aether wurde verbrannt:

	Gefunden	Berechnet
C	42.2	42.10 pCt.
H	3.8	3.51 »

b) Der Thio- $\alpha$ -dinitrophenylmethyläther schiesst aus Lignoïn in kleinen, gelbgefärbten Krystallen an, die bei  $126^{\circ}$  schmelzen.

c) Der Thio- $\alpha$ -dinitrophenylisopropyläther wird aus Lignoïn in ziemlich dicken, gelben Prismen gewonnen, die bei  $93 - 94^{\circ}$  schmelzen.

d) Der Isobutyläther schmilzt schon bei 71—72°; er wird aus Ligroin in Form warzenförmiger Gebilde erhalten.

e) Der Benzyläther krystallisirt aus Chloroform-Ligroin in gelblich gefärbten rhomboidischen Blättchen, die sehr schön ausgebildet sind, und bei 128° schmelzen.

Freiburg i./B., den 1. Februar 1885.

### 56. C. Willgerodt: Ueber *p*-Nitrophenylmercaptan

$C_6H_4(SH)(NO_2)$  und *p*-Nitrophenyldisulfid  $(C_6H_4NO_2S)_2$ .

(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Versetzt man *p*-Nitrochlorbenzol mit einer alkoholisch-wässrigen Kaliumsulfidlösung, so tritt selbst bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald Gelbfärbung, veranlasst durch das Entstehen des Kaliummercaptides, ein. Die Umsetzung vollzieht sich rascher beim Erwärmen der alkoholischen Lösung nach folgender Gleichung:  $C_6H_4(NO_2)Cl + K.S.K = C_6H_4(NO_2)SK + KCl$ . Es ist indessen nicht rathsam, durch längeres Kochen die Umsetzung vollständig herbeiführen zu wollen, weil auch hier der Sauerstoff der Luft oxydirend auf die entstehende Verbindung einwirkt und sie in Mononitrophenyldisulfid verwandelt. Aus diesem Grunde koche man nur einige Minuten am Rückflusskühler und versetze alsdann die dunkelgelbe Lösung mit Wasser. Es wird dadurch das noch unveränderte Nitrochlorbenzol im Verein mit Schwefel und Nitrophenyldisulfid ausgefällt, während das Kaliummercaptid in Lösung bleibt.

Beim Uebersäuren des Filtrates mit Salzsäure fällt das Mercaptan nach kurzer Zeit fast vollständig aus; dasselbe wird, um es ganz rein zu erhalten, nochmals in wässriger Lauge gelöst und nach dem Filtriren abermals mit Salzsäure gefällt. Zur Verhütung der Oxydation dieser Substanz hat man sofort zu filtriren und den Rückstand zwischen Fliesspapier zu pressen und schliesslich über Chlorcalcium zu trocknen.

Das *p*-Nitrophenylmercaptan schmilzt bei 77°; steigert man die Temperatur beim Schmelzen auf 210°, so oxydirt sich die Verbindung, was daraus zu ersehen ist, dass die beim Abkühlen des Röhrchens erstarrte Masse bei der zweiten Schmelzpunktnahme erst zwischen 150 und 160° schmilzt. — Die mittelst Salzsäure aus der alkalischen Lösung gefällten Krystalle sind äusserst klein und erscheinen fast