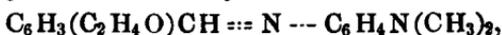


0.1838 g Substanz lieferten 19.6 ccm Stickstoff bei 710 mm Druck und 20.5° Temperatur.

	Gefunden	Berechnet
N	11.35	11.20 pCt.

6. Piperonal.

Das Reaktionsprodukt von Piperonal und dem *p*-Amidodimethylanilin scheidet sich kurze Zeit nach der Vereinigung der Componenten in Form eines krystallinischen Pulvers aus. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. So wird es in Form von kleinen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 110° erhalten. Es ist als Piperonylidenamidodimethylanilin,



zu bezeichnen.

0.1789 g Substanz lieferten 17.2 ccm feuchten Stickstoff bei 722 mm und 19° Temperatur.

	Gefunden	Berechnet
N	10.44	10.45 pCt.

Die Versuche werden gegenwärtig mit Aldehyden der Fettreihe fortgesetzt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

115. Karl Egli: Ueber die Producte der trockenen Destillation von benzolsulfosaurem Ammonium.

(Eingegangen am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unterwirft man, behufs Elimination der Sulfogruppe aus der Benzolsulfosäure nach der Caro'schen Methode, das Ammoniumsalz dieser Säure der trockenen Destillation, so erhält man — wie im hiesigen Laboratorium oft beobachtet wurde — neben dem als Hauptprodukt entstehenden Benzol, eine kleine Menge eines hochsiedenden Oels. Hr. Prof. V. Meyer beauftragte mich, dieses Produkt, dessen Natur bisher ganz unaufgeklärt ist, zu untersuchen. Ueber den Befund erlaube ich mir im Folgenden kurz zu berichten.

Eine grössere Quantität benzolsulfosaures Ammonium wurde trocken destillirt. Dabei wurde ein Sublimat und ein Destillat erhalten, letzteres bestehend aus einer öligen und einer wässrigen Schicht.

Benzolsulfamid.

Das Sublimat wurde mit Wasser aus dem Vorstoss gespült, abfiltrirt und aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt. Ich erhielt so eine farblose, in schönen Blättchen krystallisirende Substanz, die Schwefel und Stickstoff enthält, bei 149° schmilzt und deren Lösung mit Silbernitrat und Ammoniak eine farblose, krystallinische Fällung giebt, also Benzolsulfamid, $C_6H_5-SO_2NH_2$, ist.

In dem wässerigen Destillat liess sich ausser einer geringen Menge von Benzolsulfamid nichts nachweisen.

Phenylmerkaptan.

Das Benzol wurde von den hochsiedenden Oelen durch Abdestilliren bis 85° getrennt und letztere mit concentrirter Natronlauge geschüttelt. Beim Ansäuern der Natronlauge fielen einige Tropfen eines übelriechenden, schwefelhaltigen Oeles aus, das zur Reinigung mit Wasserdampf destillirt wurde. Das Oel giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine violettrothe Färbung und seine alkoholische Lösung erzeugt mit $HgCl_2$ die charakteristische weisse Fällung des Quecksilberphenylmerkaptids. Es liegt also Phenylmerkaptan, C_6H_5SH , vor.

Chinolin.

Nach der Behandlung mit Natronlauge wurden die Oele mit Salzsäure geschüttelt und die saure Lösung alkalisch gemacht. Dabei fiel ein gelbes, stickstoffhaltiges, schwefelfreies Oel aus, das einen auffallenden Chinolingeruch besitzt und bei 220° (uncorrigirt) siedet. Seine salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid eine gelbe, aus sehr feinen Nadelchen bestehende Fällung, mit Tannin einen weissen Niederschlag. Bei der Vergleichung der Reactionen mit denen von reinem Chinolin war kein Unterschied zu bemerken. Das Oel besteht somit aus Chinolin oder einem demselben sehr ähnlichen Alkaloid. (Analysen konnten wegen der geringen Menge der Substanz nicht ausgeführt werden.)

Sulfobenzid.

Das in Natronlauge und Salzsäure unlösliche Oel wurde nun fraktionirt. Von $85-240^{\circ}$ ging sehr wenig über; die Hauptmenge destillirte zwischen $240-280^{\circ}$. Aus dem theilweise verkohlten Rückstand liess sich durch Extraction mit Alkohol und Behandlung mit Knochenkohle eine farblose, schwefelhaltige, in Blättchen krystallisirende Substanz vom Schmp. $128^{\circ} =$ Sulfobenzid $C_6H_5-SO_2-C_6H_5$ isoliren.

Diphenyl.

Beim Abkühlen der Fraktion $240-280^{\circ}$ in einer Kältemischung schieden sich schöne, farblose, blätterförmige Krystalle aus, die, nach

dem Absaugen in der Kälte und mehrfachem Umkrystallisiren, sich stickstoff- und schwefelfrei erwiesen und die constanten F. P. = 69° und S. P. = 253° zeigten, welche nur auf Diphenyl, $C_6H_5 \cdots C_6H_5$, passen.

Phenylsulfid.

In dem schwefelhaltigen Oel, das vom Diphenyl abgesaugt wurde, vermuthete ich Phenylsulfid. Da dasselbe aber noch Diphenyl gelöst enthielt und nur wenig davon vorhanden war, konnte nicht an eine Trennung durch Fraktionirung gedacht werden. Um das Phenylsulfid nachzuweisen, führte ich daher dasselbe in Thioanilin über, das durch seine charakteristischen Reaktionen leicht erkannt werden musste. Das Oel wurde durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure nitriert, der Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand gab mit concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen eine violettblaue Lösung, die beim Verdünnen roth wurde. Die Lösung des Rückstandes erzeugte mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die gleichen Reaktionen zeigt aber das Thioanilin, so dass die Anwesenheit von Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, in dem Oel auf diese Weise sicher genug constatirt ist.

Das Resultat der vorliegenden Arbeit lässt sich kurz folgendermaassen zusammenfassen.

Bei der trocknen Destillation von benzolsulfosaurem Ammonium entstehen, neben Benzol als Hauptprodukt: geringe Mengen von Benzolsulfamid, Diphenyl, Phenylsulfid, Sulfobenzid, Phenylmerkaptan und Spuren von Chinolin.

Zürich, Laborat. des Hrn. Prof. V. Meyer.

116. M. J. Lazarus: Ueber fraktionirte Destillation im Wasserdampfstrom.

(Eingegangen am 24. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im hiesigen Laboratorium kam einmal der Fall vor, dass zwei Flüssigkeiten von einander getrennt werden sollten, von welchen die eine leicht flüchtig war, während sich die andere schon bei ziemlich niedriger Temperatur zersetzte. Da sich auch der sonst bei solchen Gelegenheiten angewendeten Fraktionirung im Vacuum Hindernisse in den Weg stellten, so habe ich versucht, ob es nicht möglich wäre, zwei Flüssigkeiten durch fraktionirte Destillation im Wasserdampfstrom von einander zu scheiden. Bekanntlich sieden, wie