

sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in reinem Zustande isolirt wurde. Derselbe ist in kaltem Alkohol sehr schwierig löslich und krystallisirt aus heissem in glänzenden, schwach strohgelben, fast farblosen Nadeln, welche bei  $136^{\circ}$  schmelzen und mit Aceton und Natronlauge keine Farbreaction liefern.

In den Mutterlaugen dieses Körpers findet sich eine zweite — vermuthlich isomere — Substanz, welche mit den genannten Agentien eine tief bordeauxrothe Färbung erzeugt, die natürlich auch dem ungereinigten Product der Nitrirung eigen ist. Die Empfindlichkeit dieser — wohl einem Orthoderivat angehörenden — Farbreaction ist ein werthvolles Kriterium, um die Reinheit des oben beschriebenen, schwer löslichen Nitroaldehyds zu controlliren.

### 38. M. Lange: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf die Salze der aromatischen Oxyverbindungen.

(Eingegangen am 21. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es sind bereits früher einige Thiosubstitutionsproducte von aromatischen Oxyverbindungen durch Einwirkung von Schwefel auf das Phenol<sup>1)</sup> und die Naphtole<sup>2)</sup> bei höheren Temperaturen erhalten worden.

Nach meinen Beobachtungen entstehen derartige Thiosubstitutionsproducte schon beim Erwärmen der wässrigen Lösungen der Natronsalze der Oxyverbindungen mit Schwefel. Die meisten dieser Verbindungen sind in Wasser völlig unlösliche, ziemlich indifferente Körper und können daher ohne primäre toxische Wirkung dem thierischen Organismus in grossen Mengen einverleibt werden. Da dieselben aber unter dem Einfluss vieler chemischer Agentien leicht in die ursprünglichen Componenten (Phenole) zurückverwandelt werden, so erscheinen mir dieselben insbesondere geeignet, bei ihrer successiven Zersetzung im Organismus die Abtödtung pathologischer Keime zu bewirken, ohne toxische Nebenerscheinungen hervorzurufen.

Ich habe mich deshalb dem Studium dieser Körperklasse zugewendet und bin hierbei nicht unwesentlich von Hrn. Dr. Rieche unterstützt worden.

<sup>1)</sup> Haitinger, M. 4, 170.

<sup>2)</sup> Dahl & Co., D. P. 35788.

Besonders charakteristisch sind die aus dem  $\beta$ -Naphthol und dem Resorcin entstehenden Producte.

Ich werde mich daher hier auf die Beschreibung dieser beschränken.

#### Einwirkung von Schwefel auf $\beta$ -Naphtholnatrium.

Werden 2 Moleküle  $\beta$ -Naphthol unter Zusatz von 3—4 Molekülen Natriumhydroxyd in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Schwefelpulver gekocht, so findet Lösung des Schwefels statt. Bei gehöriger Concentration scheidet sich alsbald ein weisser krystallisirter Körper ab. Die Masse verwandelt sich hierbei in einen dicken Brei. Wird dieser nun auf ein Filter gebracht und durch anhaltendes Auswaschen mit Wasser von der Mutterlauge befreit, so hinterbleibt das Dioxydinaphtyldisulfid in fast reinem Zustande. Die Mutterlauge enthält noch einen Theil des weissen Dioxydinaphtyldisulfids gelöst. Durch Fällen mit Säure kann der Rest neben einem anderen gelben geschwefelten Körper, welchen ich weiter unten beschreibe, gewonnen werden. Zur Reinigung des ausgefallenen weissen Dioxydinaphtyldisulfids krystallisirt man dasselbe aus Eisessig, Benzol oder Amylalkohol, worin es leicht löslich ist, um. Man erhält es so in weissen, undurchsichtigen Nadeln, welche sich in Wasser nicht, in Alkohol wenig lösen. Von Alkalien und Schwefelalkalien wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Der Körper schmilzt bei  $210^{\circ}$  (uncorr.). Die Substanz wurde analysirt.

I. Angew. Substanz 0.2038

CO<sub>2</sub> = 0.5120

H<sub>2</sub>O = 0.0786

II. Angew. Substanz 0.2822

BaSO<sub>4</sub> = 0.3785

	Berechnet	Gefunden
C <sub>20</sub>	68.57	68.51 pCt.
H <sub>14</sub>	4.00	4.29 »
O <sub>2</sub>	9.14	— »
S <sub>2</sub>	18.28	18.41 »
	99.99	

Es kommt demnach der Substanz die Formel



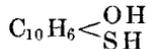
zu.

Die Schwefelbestimmung wurde durch Verschmelzen des Körpers mit Salpeter und Aetznatron und durch Fällen der entstandenen Schwefelsäure mit Baryumchlorid ausgeführt.

Eine eingehende Vergleichung der nach D. P. No. 35788 erhaltenen Schwefelverbindung des  $\beta$ -Naphthols mit obigem Körper hat

die Identität beider ergeben. Durch directes Erhitzen des Naphtols mit Schwefel unter Zusatz von Bleioxyd auf 180—200° entsteht die vorliegende weisse Verbindung ausschliesslich, während bei der Einwirkung von Schwefel auf Naphtolnatrium in wässriger Lösung, wie schon erwähnt, noch eine zweite Verbindung erhalten wird. Dieselbe verbleibt in der von der weissen Verbindung abfiltrirten Mutterlauge. Zu ihrer Reindarstellung versetzt man dieselbe mit Salzsäure und löst den getrockneten Niederschlag in Alkohol, wobei die weisse Verbindung, als die bei Weitem schwerer lösliche Modification, zum grössten Theile ungelöst zurückbleibt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die gelbe Verbindung in langen, eigelben Nadeln, welche bei 168—170° schmelzen. Dieser Körper ist in allen Lösungsmitteln viel leichter löslich als der zuerst beschriebene und unterscheidet sich auch von demselben durch seine grössere Acidität.

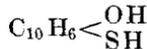
Seine quantitative Zusammensetzung ist, wie mehrfache Analysen ergeben haben, übereinstimmend mit derjenigen der weissen Substanz, sodass hier wahrscheinlich ein isomerer Körper oder ein Reductionsproduct von der Formel



vorliegt. Auf dem Wege der Analyse lässt sich dies indess nicht entscheiden, da sich für die Formel



und



nahezu dieselben Zahlen berechnen.

Die Analyse ergab

I. Angew. Substanz 0.2130

$\text{CO}_2 = 0.5336$

$\text{H}_2\text{O} = 0.0808$

II. Angew. Substanz 0.2460

$\text{BaSO}_4 = 0.3265$

	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_{20}$	68.57	68.32 pCt.
$\text{H}_{14}$	4.00	4.21 »
$\text{O}_2$	9.14	— »
$\text{S}_2$	18.28	18.21 »

Die Menge des Schwefels wurde in der schon angeführten Weise bestimmt.

Beide Körper, sowohl der weisse vom Schmelzpunkt 210° wie der gelbe vom Schmelzpunkt 168—170°, werden durch die trockene

Destillation zerlegt. Die Destillate bestanden zum grössten Theile aus  $\beta$ -Naphtol. Auch beim Erhitzen mit festen Alkalien oder Ammoniak auf  $150^{\circ}$  erhält man  $\beta$ -Naphtol als Spaltungsproduct; beim Ansäuern der Masse entwickelt sich schweflige Säure.

#### Einwirkung von Schwefel auf Resorcin.

Löst man 2 Moleküle Resorcin sowie 6 Moleküle Natriumhydroxyd in Wasser und erwärmt unter Zusatz von 6 Molekülen Schwefel, so findet sehr bald vollkommene Lösung des Schwefels statt. Wird das Reactionsproduct hierauf mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein geschwefeltes Resorcin in voluminösen Flocken von schwach gelber Farbe ab. In Alkalien, Alkalicarbonaten und Alkalisulfiden ist der Körper leicht löslich. Die üblichen Lösungsmittel vermögen denselben kaum aufzunehmen. Aus dem Grunde ist es nicht gelungen, den Körper in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Zur Reinigung wurde das Thioresorcin (welchen Namen ich dem Körper der Kürze wegen beilegen möchte) mit verdünnter Sodalösung wiederholt aufgenommen und mit Säure gefällt. So gereinigt stellt der Körper ein schwach gelb gefärbtes Pulver dar, welches vor dem Schmelzen verkohlt.

Die Analyse der in dieser Weise gereinigten und bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab:

I. Angew. Substanz 0.2310

$\text{BaSO}_4 = 0.5910$

II. Angew. Substanz 0.2140

$\text{BaSO}_4 = 0.5520$

III. Angew. Substanz 0.1946

$\text{BaSO}_4 = 0.4972$

IV. Angew. Substanz 0.2002

$\text{BaSO}_4 = 0.5110$

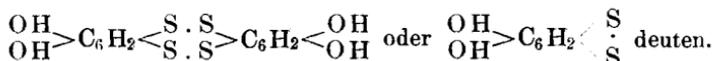
V. Angew. Substanz 0.2518

$\text{CO}_2 = 0.3959$

$\text{H}_2\text{O} = 0.0617.$

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{S}_2$			Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
$\text{C}_6$	72	41.86	—	—	—	—	42.87 pCt.
$\text{H}_4$	4	2.33	—	—	—	—	2.72 »
$\text{O}_2$	32	18.60	—	—	—	—	»
$\text{S}_2$	64	37.21	35.12	35.42	35.06	35.05	— »
		100.00.					

Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius ausgeführt, die Verbrennung im Sauerstoffstrome vorgenommen<sup>1)</sup>. Die Ergebnisse der Analyse lassen sich am besten bei Annahme einer der beiden Formeln:



Aus beiden Formeln berechnet sich die gleiche procentische Zusammensetzung.

Wenn man berücksichtigt, dass bei der Ausfällung der alkalischen Lösung des Thioresorcins mit Säuren eine geringe Schwefelwasserstoffentwicklung stattfindet, welche jedenfalls von der Bildung niedriger geschwefelter Verbindungen begleitet ist, so ist das Resultat der Analyse ohne Zwang zu erklären.

Grünau, 19. Januar 1888.

### 39. Robert Demuth und Victor Meyer: Zur Kenntniss der Isodibrombernsteinsäure.

[Eingegangen am 23. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Der letzte Passus der soeben erschienenen Abhandlung von W. Lossen<sup>2)</sup> über die Lagerung der Atome im Raume, welcher von der Dioxybernsteinsäure und Isodibrombernsteinsäure handelt, lässt es wünschenswerth erscheinen, dass wir einige Versuche, die wir schon vor längerer Zeit angestellt haben, jetzt veröffentlichen, da hierdurch möglicherweise anderen Forschern Mühe und Zeit erspart werden möchte.

Zur Zeit, als die grosse Arbeit von Johannes Wislicenus<sup>3)</sup> über die räumliche Lagerung der Atome in organischen Molecülen erschien, waren wir mit einer Untersuchung über die Constitution der Isodibrombernsteinsäure beschäftigt, welche wir indessen nun nicht

<sup>1)</sup> Hrn. Dr. S. Kleemann, welcher die Liebenswürdigkeit hatte, vorstehende Analysen ausführen zu lassen, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3310.

<sup>3)</sup> Abhandlungen der mathematisch-physikalischen Klasse der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften Bd. XIV, No. 1.