

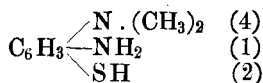
trägt und gleichzeitig die nahe Beziehung der von mir dargestellten Base mit dem Spartein erweist. Vielleicht gelingt es mir, genügende Mengen γ -Picolin zu gewinnen, um die Herstellung einer solcher Base zu versuchen.

Schliesslich spreche ich meinem Assistenten Dr. Elbel, der mich bei dieser Untersuchung eifrigst unterstützte, besten Dank aus.

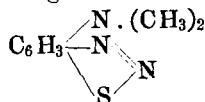
568. P. Jacobson: Ueber Phenylendiazosulfid.

(Eingegangen am 2. November.)

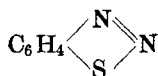
Auf der diesjährigen Naturforscherversammlung in Köln hat Herr A. Bernthsen über ein durch Reduction des Methyleneothes entstehendes Dimethyldiamidophenylmercaptan:



berichtet, welches durch Einwirkung von salpetriger Säure in eine eigenthümliche Diazoverbindung:



übergeht¹⁾. In dieser Diazoverbindung lernen wir einen neuen Verbindungstypus kennen — charakterisirt durch die zweiwerthige Gruppe — N : N . S —, welche zwei Wasserstoffatome eines aromatischen Kernes ersetzt. Die einfachste Verbindung aus dieser Klasse der »Diazosulfide«, das Orthophenylendiazosulfid:

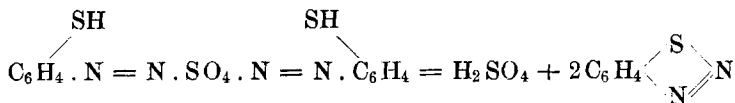


habe ich seit einiger Zeit in Händen. Ist die Untersuchung desselben auch noch nicht abgeschlossen, so veranlasst mich doch die citirte Mittheilung, über seine Gewinnung schon heute kurz zu berichten.

Das Auftreten dieser Verbindung beobachtete ich zuerst beim Kochen der Diazoverbindung des Diamidodiphenyldisulfüres $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ mit Wasser; schon vor einem Jahre theilte ich mit, dass hierbei eine mit Wasserdampf flüchtige Substanz von charak-

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1888, 1318.

teristischem Geruch sich bildet¹⁾. Viel reichlicher entsteht die Substanz, wenn man statt des Disulfürs das Amidophenylmercaptan der Einwirkung von salpetriger Säure unterwirft. Ihre Bildung aus der primär entstehenden Diazoverbindung des Amidomercaptans ist leicht verständlich:



Die umständliche Reindarstellung des Amidophenylmercaptans ist zur Darstellung des Phenylendiazosulfids nicht nöthig; man kann sich direct der Lösung bedienen, welche man durch Spaltung seiner so

leicht zugänglichen Benzenylverbindung: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ mit Kali

erhält, nachdem die Benzoësäure daraus entfernt worden ist. Zu diesem Zwecke versetzt man die Lösung der Kalischmelze mit einem starken Ueberschuss von Schwefelsäure, filtrirt von der ausgeschiedenen Benzoësäure ab und verjagt den Rest derselben durch kurzes Einleiten eines kräftigen Dampfstromes. Um Oxydation des Mercaptans zu verhüten, lässt man nun die Lösung im Kohlensäurestrom erkalten. Schliesslich wird durch Einwerfen von Eisstücken auf etwa 5° abgekühlt, und bei dieser Temperatur eine Lösung von Natriumnitrit allmählich zugegeben (auf 3 Theile Benzenylverbindung 1 Theil Nitrit). Destillirt man nun von neuem im Dampfstrom, so geht das Phenylendiazosulfid mit den Wasserdämpfen als ein in der Regel rasch zu einer farblosen compacten Krystallmasse erstarrendes Oel über. Die Ausbeute betrug 5.8 g aus 15 g der Benzenylverbindung, entsprechend 60 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz aus Aether umkrystallisirt.

Ber. für C ₆ H ₄ N ₂ S		Gefunden	
		I.	II.
C	52.87	—	52.43 pCt.
H	2.95	—	3.38 »
N	20.63	20.84	20.68 »
S	23.55	23.43	23.56 »
	<u>100.00</u>		<u>100.05 pCt.</u>

Um die Formel der Verbindung sicher zu stellen, war es nothwendig, ihre Moleculargrösse zu bestimmen; denn neben der einfachsten

Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{N}$ lässt die Bildungsweise der Verbindung auch

¹⁾ Jacobson, diese Berichte XX, 1903.

complicirtere Formeln, wie z. B. $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} S - N = N \\ N = N - S \end{array} \right\rangle C_6H_4$, möglich erscheinen.

Die Bestimmung der Moleculargrösse geschah nach der kryoskopischen Methode Raoult's und bestätigte die einfachste Formel: $C_6H_4N_2S$; als Lösungsmittel diente Eisessig.

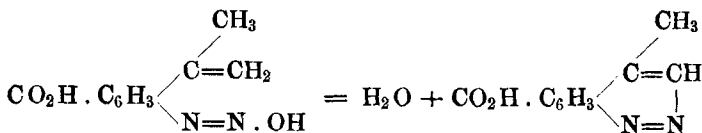
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
M	136	141	150

Das Phenylendiazosulfid ist eine äusserst krystallisationsfähige Substanz; in besonders schönen, derben tafelförmigen Krystallen erhält man es beim langsamen Verdunsten der Ligroin-Lösung; es besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, welcher an den des flüchtigen Nitrophenols erinnert; sein Schmelzpunkt liegt bei 36—37°. Wie aus der Darstellungsmethode hervorgeht, ist es mit Wasserdämpfen unzer setzt flüchtig; beim Erhitzen für sich unter gewöhnlichem Druck destillirt es anfangs unzer setzt, bis plötzlich durch die ganze Masse Verkohlung eintritt; im Vacuum lässt es sich ohne Zersetzung destilliren. In verdünnten Säuren ist es nicht löslich, in concentrirter Salzsäure löst es sich und fällt beim Verdünnen wieder aus.

Denkt man sich in Phenylendiazosulfid das Schwefelatom ersetzt durch die gleichwerthige Gruppe $.CH:CH.$, so kommt man zur Formel des Cinnolins:



Die neue Substanz kann demnach als ein Cinnolin der Thiophen-Gruppe betrachtet werden. In der That ist eine gewisse Analogie zwischen den Bildungsweisen des Diazosulfids und der Cinnolin-Abkömmlinge nicht zu verkennen; auch letztere entstehen ja durch innere Condensation zwischen einer Diazogruppe und einer anderen dazu in Orthostellung befindlichen Gruppe; so bildet sich die Methylcinnolin-carbonsäure aus der Diazopropenylbenzoesäure¹⁾.



Da in der vorliegenden Verbindung die Diazogruppe den integrierenden Bestandtheil eines ringförmigen, fünfgliedrigen Atom-complexes bildet, konnte man erwarten, dass die den Diazover-

¹⁾ O. Widman: diese Berichte XVII, 723.

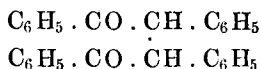
bindungen sonst eigene Unbeständigkeit sich nicht bei ihr wiederfinden würde. In der That kann man das Phenylendiazosulfid mit 30 procentiger Schwefelsäure auf 200⁰ erhitzen, ohne dass es eine Veränderung erleidet. Ueber sein sonstiges chemisches Verhalten sowie über analoge Verbindungen gedenke ich nächstens zu berichten; auch soll die Frage geprüft werden, ob die Bildung der Diazosulfide nur in der Orthostellung oder auch in anderen Stellungen erfolgt.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

569. J. C. Garrett: Ueber die beiden Bidesyle.

(Eingegangen am 2. November.)

Vor einiger Zeit stellte Knoevenagel¹⁾ im hiesigen Laboratorium die beiden Bidesyle dar [»Desyl« bedeutet den um 1 Wasserstoffatom ärmer gedachten Rest des Desoxybenzoïns], welche durch dieselbe Structurformel:



ausgedrückt werden, und deren Isomerie, wie diejenige der beiden Hydrobenzoïne, sich durch die Anwesenheit von asymmetrischen Kohlenstoffatomen erklären lässt. Wenn beide Körper dieselbe Constitution besitzen und nur durch verschiedene Configuration unterschieden sind, so ist anzunehmen, dass sie bei Einwirkung von Ammoniak dasselbe Tetraphenylpyrrol liefern werden. Ich habe auf Veranlassung von Hrn. Professor Victor Meyer diese Vermuthung geprüft, indem ich die beiden Bidesyle, welche ich genau nach der Vorschrift von Knoevenagel darstellte, im geschlossenen Rohr mit alkoholischem Ammoniak auf 150⁰ C. erhitzte. Es resultirte in beiden Fällen derselbe Körper, der sehr schön in grossen, weissen Nadeln krystallisirt, in Alkohol fast unlöslich ist und den Schmelzpunkt 211—212⁰ C. zeigt. Bemerket sei indessen hier, dass bei einer Operation aus dem Isobidesyl ein Präparat gewonnen wurde, welches den bedeutend höheren Schmelzpunkt 234—235⁰ zeigte, im Uebrigen aber genau dieselben Eigenschaften wie die niedriger schmelzenden Präparate besass. Obwohl der betreffende Versuch mehrfach in genau der nämlichen

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1355.