

benzylparatoluidin aus dem erst gebildeten Thioalkohol anzunehmen. Dieser verhält sich der überschüssigen Base gegenüber genau wie ein Benzylchlorid. Ich habe diese Auffassung seinerzeit dadurch controlirt, dass ich durch Schmelzen von Schwefel mit Benzylanilin und Benzyl-*p*-toluidin sowohl das seiner Constitution nach bekannte bei 115—116° schmelzende Benzenylamidophenylmercaptan, als auch sein ihm in jeder Beziehung ähnliches Homologon vom Schmelzpunkt 121 bis 122° dargestellt habe. Da letzteres sich mit der aus dem Dahlschen Körper durch Eliminirung der Amidogruppe entstehenden Substanz identisch erwies, so bin ich auf diesem einfachen Wege bereits vor Veröffentlichung¹⁾ der Arbeit Pfitzinger u. Gattermann's über denselben Gegenstand zur richtigen Auffassung der Constitution des Dehydrothiotoluidins und der auf ganz analoge Weise als secundäres Reactionsproduct aus ihm entstehenden Primulinbase gelangt.

Damit möchte ich die Betrachtungen über die Einwirkung des Schwefels auf organische Substanzen, welche, wie mir scheint, sie von einem gemeinsamen Standpunkt aus beleuchten, schliessen.

Paris, St. Denis usine Poirrier, im Juli 1890.

302. A. Michaelis: Zur Kenntniss des Thiophenylmethylpyrazolons.

[Mittheilung aus dem organ. Laborat. der königl. techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 24. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie J. Philips und der Eine von uns früher²⁾ zeigten, ist das erste Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf Thiacetessigester nicht das von Buchka und Sprague³⁾ dargestellte Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, sondern eine schwefelhaltige Substanz, für welche wir einer Analyse zufolge die empirische Formel $C_{20}H_{22}O_4N_4S$ aufstellten, ohne die Verbindung jedoch näher zu untersuchen, um nicht in das Arbeitsgebiet des Hrn. Buchka einzugreifen. Die HH. Buchka und Sprague⁴⁾ beschrieben später eine ganz äh-

¹⁾ Anmerkung. Die vorliegende Mittheilung ist die Kürzung einer im April vorigen Jahres geschriebenen und an die Berichte eingesandten Arbeit. Der experimentelle Theil wurde in Zürich im Sommer 1888 unter kurzer Mitwirkung von Hrn. F. Maass ausgeführt.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 559.

³⁾ Diese Berichte XXII, 2541.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 847.

liche Substanz, die sie als Thiophenylmethylpyrazolon erkannten und die der Formel dieser Verbindung entsprechend 2 Mol. Wasser weniger enthielt als die von uns erhaltene Verbindung. Im Einverständniss mit Hrn. Buchka habe ich diese beiden Substanzen mit einander verglichen und erhielt dabei folgende Resultate.

Versetzt man eine Lösung von 1 Mol. Thiacetessigester in Eisessig mit einer ebensolchen abgekühlten Lösung von 2 Mol. Phenylhydrazin, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar. Nach kurzer Zeit scheiden sich aber gelb oder röthlich gefärbte Nadeln in reichlicher Menge aus, die nach dem Absaugen, Abwaschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus viel heissem Eisessig fast farblos erhalten werden. Der Analyse und dem Verhalten dieser Substanz nach ergab sich dieselbe als essigsäures Thiophenylmethylpyrazolon,



0.2106 g Substanz lieferten 0.4640 g Kohlensäure und 0.1020 g Wasser.

0.2606 g Substanz lieferten 0.1433 g Baryumsulfat.

0.1966 g Substanz lieferten 21 ccm Stickstoff bei 21° und 751 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	60.25	60.09 pCt.
H	5.02	5.38 »
S	7.30	7.56 »
N	12.78	12.42 »

Die Verbindung erleidet beim Erhitzen auf 110—120° keinerlei Gewichtsabnahme und ist wohl unzweifelhaft als Salz und nicht als Addition des Thiopyrazolons mit Essigsäure zu betrachten. Das Salz schmilzt bei raschem Erhitzen bei 160—161° und ist auch in kaltem Alkohol leicht löslich. Aus einer solchen Lösung scheiden sich, wenn sie verdünnt allmählich, wenn sie in der Wärme gesättigt ist, schon nach ganz kurzer Zeit während des Erhitzens farblose glänzende Krystalle aus, die in Alkohol schwer löslich sind und die von Philips und mir früher beschriebene Verbindung darstellen. Dieselben zeigten bei wiederholten Analysen den früher von uns gefundenen Gehalt an Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff, jedoch einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt, da sich die Verbindung als sehr schwer verbrennlich erwies. Ausserdem ergab sie beim Erhitzen auf 100—110° eine Gewichtsabnahme, die durch Austritt von Alkohol bewirkt wurde.

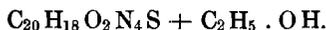
0.2219 g der lufttrockenen Substanz lieferten 0.5024 g Kohlensäure und 0.1207 g Wasser.

0.1985 g derselben Substanz lieferten 23 ccm Stickstoff unter 733 mm Druck bei 18°.

0.2491 g lieferten 0.1562 g Baryumsulfat.

0.6436 g zeigten beim Erhitzen auf 110° einen Gewichtsverlust von 0.0702 g.

Diese Zahlen führen zu der Formel:



	Berechnet	Gefunden
C	61.68	61.75 pCt.
H	5.60	6.04 »
N	13.08	12.90 »
S	7.48	7.68 »
1 Mol. C ₂ H ₅ OH	10.85	10.90 »

Die Krystalle dieser Verbindung bleiben an der Luft ganz unverändert und glänzend, zeigen auch beim Erhitzen auf 80—90° nur geringe Gewichtsabnahme und verlieren das 1 Mol. Alkohol erst vollständig bei der angegebenen Temperatur. Durch Lösen in heissem Eisessig erhält man daraus wieder das oben beschriebene bei 160° schmelzende essigsäure Salz. Die sonstigen Eigenschaften stimmen ganz mit den früher von Philips und mir angegebenen überein.

Wie Hr. Buchka mir brieflich mittheilte, zeigt das von ihm erhaltene Thiophenylmethylpyrazolon ein ganz gleiches Verhalten, so dass an der Identität der beiderseits erhaltenen Substanzen nicht zu zweifeln ist.

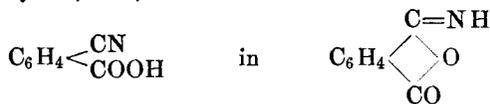
Aachen, im Juli 1890.

393. A. W. Day und S. Gabriel: Zur Kenntniss des *o*-Cyanbenzylchlorids.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium No. DCCLXXXV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Juli von Hrn. S. Gabriel.)

Wiederholt ist die Beobachtung gemacht worden, dass Derivate des Benzonitrils, welche ein Hydroxyl an einer in Orthostellung befindlichen Seitenkette enthalten, Umlagerungen erleiden. So stellte z. B. Sandmeyer¹⁾ fest, dass sich



o-Cyanbenzoesäure

Phtalimid

verwandelt. Gabriel fand²⁾, dass man bei der Behandlung von

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1499.

²⁾ Diese Berichte XX, 2233.