

kerns immer noch als solches vorhanden sein. Um die vorhandenen Benzolderivate mit dieser Theorie zu vergleichen, müssten wir genau wissen, wo die Ringschliessung im Benzolkern stattgefunden hat, welche Kohlenstoffatome wir mit 1 und 6 zu bezeichnen haben. Ich möchte nun, durch bestimmte Gründe veranlasst, dasjenige Kohlenstoffatom im Benzolkern mit C_1 bezeichnen, an welches noch ein Fettradicale, gewöhnlich C_3H_5 , — welches event. oxydirt sein kann — gebunden ist. Ist diese Annahme richtig, dann darf kein Benzolderivat in der Pflanze vorkommen, welches die Stellung 1, 2 und 6 substituirt enthält; Stellung 6 muss stets nichtsubstituirt sein. Alle bisher von mir nach dieser Richtung geprüften Benzolderivate der Pflanze entsprechen dieser Regel.

Auch für die hydrirten Benzolkerne, z. B. für die Terpene, lassen sich derartige Gesichtspunkte aufstellen und wichtige Folgerungen für ihre Constitution ziehen. Jedoch wird die Ringschliessung complicirter, da hier ursprünglich nicht Fettkörper mit 2 doppelten Bindungen vorzuliegen brauchen, und da auch Ketone die Muttersubstanzen event. sein können. Die Versuche werden fortgesetzt, um weiterhin zu prüfen, ob sich Thatsachen vorfinden, welche obiger Theorie und Regel widersprechen; aus den bisher angestellten Versuchen glaubte ich letztere folgern zu müssen.

Greifswald, im Februar 1891.

121. Robert Otto und Adelbert Rössing: Ueber die Einwirkung des Natriumphenylmercaptids auf Chloracetessigäther.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ausgangs eines vor Kurzem in diesen Berichten veröffentlichten Aufsatzes: Ueber einige Derivate des Acetals und Acetons¹⁾ hat W. Autenrieth Versuche erwähnt, die von ihm mit Monochloracetessigester und Natriumphenylmercaptid ausgeführt worden sind. Uebereinstimmend mit A. Hantzsch, der bereits angegeben habe, dass in Folge der allzugrossen Neigung des Phenylmercaptans, sich zu Disulfid zu oxydiren, es nicht gelinge, einen Thiophenylacetessigäther

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 159.

aus Chloracetessigäther und Natriumphenylmercaptid zu erhalten ¹⁾, und entgegen unserer Angabe, wonach beide Körper unter Bildung jenes Thioäthers auf einander einwirken sollten ²⁾, erhielt Autenrieth unter den verschiedensten Versuchsbedingungen aus den Agentien neben Chlornatrium ein öliges Product, welches nach kurzer Zeit vollständig zu einem Krystallbrei erstarrte. Die aus Alkohol umkrystallisirten Krystalle erwiesen sich als reines, bei 61° schmelzendes Phenyl-disulfid.

Diese Mittheilung hat uns Anlass gegeben, auch unsererseits den Versuch zu wiederholen.

Der von uns angewandte Monochloracetessigäther war genau nach der Methode von F. Allihn, durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetessigäther, dargestellt ³⁾ und identisch mit dem von R. Schönbrodt ⁴⁾ aus Cupracetessigäther erhaltenen gleich zusammengesetzten Producte. Sein Siedepunkt lag zwischen 190 und 195°.

Eine alkoholische Lösung von Natriumphenylmercaptid ⁵⁾ wurde mit einer äquivalenten Menge jenes Chloracetessigesters versetzt, die Mischung, die sofort Chlornatrium abschied, ungefähr eine Stunde im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und dann nach dem Verdunsten des Alkohols, bei gelinder Wärme, mit Wasser vermischt. Das dabei sich ausscheidende gelbe Oel, welches den charakteristischen Geruch nach Chloracetessigester nicht mehr besass und nur noch Spuren von Chlor mittelst der Beilstein'schen Probe erkennen liess, wurde in Aether aufgenommen. Es hinterblieb beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder als ein Oel, welches selbst unter 0° keine Spur von Krystallen bildete, auch nicht nach dem Hineinbringen eines Krystalles von Phenyl-disulfid. Zu seiner weiteren Reinigung wurde es mit dem mehrfachen Volumen von niedrig ⁶⁾ siedendem Petroleumäther behandelt, worin es sich bis auf einen geringen Bruchtheil auflöste. Die Lösung in Petroleumäther hinterliess das Product etwas heller gefärbt, aber im Uebrigen äusserlich dem Producte aus Aether gleichend und ganz schwach nach organischen Schwefelverbindungen riechend.

1) Synthese von Furfuranderivaten der Naphtalinreihe; diese Berichte XIX, 1297.

2) Weitere Beiträge zur Frage nach den Bildungsweisen der Sulfonylketone; diese Berichte XXIII, 752.

3) Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetessigäther; diese Berichte XI, 567.

4) Ueber einige Derivate des Acetessigäthers; Ann. Chem. Pharm. 253, 173.

5) Aus der trockensten Verbindung dargestellt, die ihrerseits durch Einwirkung von in dünnste Scheibchen zerschnittenem Natrium auf eine Lösung des Mercaptans in reinem Aether erhalten war.

6) Ungefähr bei 45°.

0.421 g desselben gaben 0.4832 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0663 oder 15.74 pCt. Schwefel.

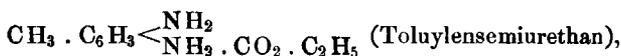
Phenyldisulfid verlangt 29.4 pCt. Schwefel und die Formel $C_6H_5O \cdot C \begin{smallmatrix} H \\ \text{S} \end{smallmatrix} C_6H_5 COOC_2H_5$ 13.4 pCt. Schwefel.

Im Hinblick auf dies analytische Resultat und unter Berücksichtigung dessen, dass nach unseren früheren Versuchen das dabei erhaltene und dem in Rede stehenden als entsprechend anzusehende Product bei seiner Oxydation mit einer 3 procentigen Lösung von Kaliumpermanganat Kohlensäure, Essigsäure und Phenyldisulfid, keine Phenylsulfonsäure lieferte, darf man dasselbe wohl als den durch etwas Phenyldisulfid verunreinigten Thiophenylacetessigäther ansprechen.

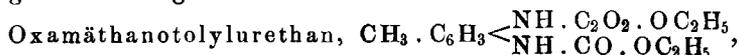
122. Hugo Schiff und A. Vanni: Ueber isomere Amidotolylurethane.

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

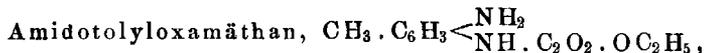
Wie wir in diesen Berichten XXIII, 1818 mitgetheilt haben, entsteht bei Einwirkung von Chlorameisenäther auf Metatolylendiamin, neben Tolylendiucrethan, nur ein einziges Amidotolylurethan:



welches bei 90—91° schmilzt und in langen, platten, öfters netzförmig vereinigten Nadeln krystallisirt. Wird dieses Urethan mit Oxaläther und etwas Alkohol einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, so erfolgt Umwandlung in



welches aus verdünntem heissem Alkohol in farblosen, glänzenden, bei 128° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Eine mit dieser Letzteren isomere Verbindung entsteht, wenn man das bekannte



in weingeistiger Lösung mit Chlorameisenäther behandelt. Das hierbei entstehende Urethanotolyloxamäthan schmilzt, aus 50 procentigem Alkohol krystallisirt, bei 131°, ist aber sonst der isomeren Verbindung sehr ähnlich. Grössere Verschiedenheit zeigen zwei Monamide, welche aus den beiden isomeren Diäthylverbindungen erhalten werden, wenn