

76 pCt. erreichen kann, darauf brauche ich wohl nicht näher einzugehen.

In einem Aufsätze im letzten Heft dieser Berichte hat auch Hr. Eykman¹⁾ für äusserste Verdünnung von Rohrzucker einen Werth der Moleculardepression von sehr nahe 20 gefunden, genau wie alle anderen Beobachter ausser Traube und Raoult.

360. Ed. Bourgeois: Ueber die Tolylnaphtylsulfide.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Vor Kurzem erhielt F. Krafft (diese Berichte XXIII, 2368) das α - β -Dinaphtylsulfid, indem er ein Gemenge von α -Bromnaphtalin und β -Bleinaphtylmercaptat erwärmte; später wurde von uns beiden gezeigt, dass die erwähnte Reaction dem Bromnaphtalin nicht allein zukommt, sondern dass, wenn auch mit geringerer Leichtigkeit, das Monobrombenzol ebenfalls im Stande ist, dieselbe durchzuführen (diese Berichte XXIII, 3048).

Da diese interessante und bequeme Darstellung der aromatischen Sulfide ganz allgemein zu sein schien, hielt ich es für zweckmässig, die Bedingungen des Verfahrens und den Einfluss der Seitenketten sowie der Stelle des Halogens auf die Reactionsfähigkeit der im Kern Brom enthaltenden aromatischen Bromderivate zu untersuchen.

Ich habe demnach eine Reihe von Versuchen angestellt, über die ich nächstens ausführlicher zu berichten gedenke. In vorliegender vorläufiger Mittheilung beschränke ich mich darauf, kurz die sechs bei meinen Versuchen erhaltenen Tolylnaphtylsulfide zu beschreiben.

Zur Darstellung dieser verschiedenen Körper wird auf die folgende Weise verfahren. Man erhitzt während 6 Stunden auf ungefähr 225° ein inniges Gemenge von Bleinaphtylmercaptat mit ein wenig mehr als der äquivalenten Menge des Bromderivats. Bei dieser Temperatur geht die Reaction glatt von Statten und bilden sich fast keine Nebenproducte: die Ausbeuten sind sehr befriedigend, besonders mit dem Bleisalz des α -Naphtylsulhydrats, welches bei 195° schmilzt und so mit dem andern Reagens während der Reaction ein völlig homogenes Gemisch zu bilden vermag.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit Aether ausgezogen, letzterer im Wasserbad verjagt und der Rückstand im stark luftver-

¹⁾ Eykman, diese Berichte XXIV, 1785 (1891).

dünnten Raume rectificirt. Gewöhnlich erhält man schon nach der zweiten Rectification ein Product, welches constant überdestillirt.

p-Tolyl- β -naphthylsulfid, p -C₆H₄(CH₃) . S . β -C₁₀H₇.

Wird *p*-Monobromtoluol mit β -Bleinaphthylmercaptat erhitzt und die Masse in angegebener Weise behandelt, so erhält man nach zwei- oder dreimaligem Rectificiren ein fast reines Product, welches bei 237—238° (12 mm Druck) siedet und bald zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt.

Durch langsame Verdunstung der verdünnten alkoholischen Lösung bildet dieser Körper kleine, weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die in Aether und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich sind, aber nur wenig in Alkohol.

Der Schmelzpunkt des *p*-Tolyl- β -naphthylsulfids stellte sich auf 70.5° ein; der Siedepunkt liegt bei 237.5° (12 mm Druck u. Th. i. D. bis 215°).

0.1485 g Substanz gaben 0.4445 g Kohlensäure und 0.078 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C ₁₇ H ₁₄ S
C	81.61	81.60 pCt.
H	5.79	5.60 »

p-Tolyl- α -naphthylsulfid, p -C₆H₄(CH₃) . S . α -C₁₀H₇.

Beim Rectificiren des mit Aether ausgezogenen Reactionsproducts geht fast die ganze Masse bei 232—237° (12 mm Druck) über und lässt nur einen unbedeutenden Rückstand im Destillirkolben. Bei einer nochmaligen Rectification erhält man eine sehr dicke, kaum gelbliche Flüssigkeit, die bei 233—234° (12 mm Druck) siedet. Nach einer Ueberschmelzung, die zwei Monate dauerte, erstarrte jedoch dieses Destillat zu einer weissen Krystallmasse.

Das *p*-Tolyl- α -naphthylsulfid krystallisirt aus alkoholischer Lösung in prächtig glänzenden, klinorhombischen Krystallen, die bei 40.5° schmelzen. Ausbeute in diesem Falle: 80 pCt. Der Siedepunkt liegt unter 12 mm Druck bei 233° (Th. i. D. bis 215°).

0.1497 g Substanz gaben 0.448 g Kohlensäure und 0.079 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C ₁₇ H ₁₄ S
C	81.56	81.60 pCt.
H	5.81	5.60 »

m-Tolyl- β -naphthylsulfid, m -C₆H₄(CH₃) . S . β -C₁₀H₇.

Derjenige Theil des Reactionsproducts, welcher nach einmaligem Rectificiren zwischen 236—237° übergeht, erstarrt langsam zu einer krystallinischen Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig gereinigt wird.

Das *m*-Tolyl- β -naphthylsulfid bildet kleine, weisse Nadeln, die man am besten durch Verdunstenlassen der verdünnten alkoholischen Lösung erhält. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure dagegen ziemlich leicht. Wie seine Isomeren, ist dieses Sulfid in reinem Zustande geruchlos.

Es schmilzt bei 60° und siedet bei 236° (Druck = 12 mm u. Th. i. D. bis 215°).

0.1425 g Substanz gaben 0.4262 g Kohlensäure und 0.075 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C ₁₇ H ₁₄ S
C	81.54	81.60 pCt.
H	5.82	5.60 »

m-Tolyl- α -naphthylsulfid, *m*-C₆H₄(CH₃) \cdot S \cdot α -C₁₀H₇.

Nach zweimaligem Rectificiren erhält man eine Flüssigkeit, die bei 229—230° (12 mm Druck) vollständig überdestillirt.

Dieses Sulfid bildet ein gelbliches, lichtbrechendes Oel, welches bis jetzt noch nicht erstarrte. Die Färbung rührt ohne Zweifel von Spuren von Verunreinigungen her, welche man schwer durch Destillation beseitigen kann.

Der Siedepunkt liegt bei 229.5—230° (Druck = 12 mm u. Th. i. D. bis 215°).

0.1512 g Substanz gaben 0.452 g Kohlensäure und 0.079 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C ₁₇ H ₁₄ S
C	81.48	81.60 pCt.
H	5.75	5.60 »

Ausbeute: 80 pCt. der theoretischen.

o-Tolyl- β -naphthylsulfid, *o*-C₆H₄(CH₃) \cdot S \cdot β -C₁₀H₇.

Lässt man, wie angegeben, auf β -Bleinaphthylmercaptat *o*-Monobromtoluol einwirken, welches von dem isomeren Metaderivat durch wiederholte Behandlung mit Natrium nach dem Verfahren von W. Louguinine¹⁾ sorgfältig befreit wurde, so erhält man nach dreimaligem Rectificiren eine Flüssigkeit, die vollständig bei 232° (12 mm Druck u. Th. i. D. bis 215°) übergeht.

Das Product bildet ein zähflüssiges, gelbliches, stark lichtbrechendes Oel, das ich noch nicht zum Krystallisiren habe bringen können, obwohl man aus dem Vergleich mit anderen, das β -C₁₀H₇-Radical enthaltenden Sulfiden berechtigt ist, es für krystallisationsfähig zu halten.

0.148 g Substanz gaben 0.442 g Kohlensäure und 0.0775 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C ₁₇ H ₁₄ S
C	81.41	81.60 pCt.
H	5.80	5.60 »

¹⁾ W. Louguinine, Bull. Soc. Chim. Paris XVI, 131.

Da die Unschmelzbarkeit des Bleisalzes des β -Naphthylsulhydrats kein inniges Gemisch der Reagentien ermöglicht und ferner die Reactionsfähigkeit des Broms in der Orthostellung besonders schwach ist, so ist die Ausbeute an *o*-Tolyl- β -naphthylsulfid die schwächste von allen, welche man in einer Tolylnaphthylsulfidherstellung erhält; sie beträgt aber dennoch 58 pCt. der theoretischen Menge.

o-Tolyl- α -naphthylsulfid, o -C₆H₄(CH₃) · S · α -C₁₀H₇.

Wie das Orthobetaderivat, ist dieser Körper ein zähflüssiges, etwas gelbliches, lichtbrechendes Oel, welches ich bis jetzt noch nicht zum Erstarren bringen konnte.

Der Siedepunkt dieses Sulfids liegt unter dem Druck von 12 mm bei 231° (Th. i. D. bis 215°).

0.1505 g Substanz gaben 0.4497 g Kohlensäure und 0.0785 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C ₁₇ H ₁₄ S
C	81.46	81.60 pCt.
H	5.78	5.60 »

Die Ausbeute an Sulfid beträgt 63 pCt. der theoretischen Menge.

Nach Beendigung der Versuche, die ich jetzt über die Reactionsfähigkeit der aromatischen Bromsubstitutionsderivate mit Bleisalzen von organischen Sulhydraten angestellt habe, nehme ich mir vor, die Oxydationsproducte der in diesen Versuchen erhaltenen verschiedenen Sulfide zu untersuchen.

Lüttich, im Laboratorium des Herrn Prof. W. Spring.

361. O. Rhoussopoulos: Ueber Methantrichinoil oder Trichinylmethan.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

E. Noelting und Ch. Schwartz beschreiben im letzten Heft dieser Berichte, Seite 1606, die interessante Bildung des Trichinylmethans CH(C₉H₆N)₃ sowohl aus Pararosanilin wie auch aus Paraleukanilin und nennen das Radical des Chinolins, C₉H₆N, Chinyl.

Ich möchte hiermit darauf hinweisen, dass ich vor Jahren (diese Berichte XVI, 202) Salze des betreffenden Körpers durch Einwirkung von Chinolin auf Jodoform und Chloroform erhielt und dieselben Methantrichinoiljodhydrat und Methantrichinoilchlorhydrat nannte, da es mir viel richtiger schien, das Radical des Chinolins Chinoil zu nennen. Es wäre auch ohnedem wünschenswerth, dass