

11 Cal., was völlig innerhalb der durch fehlerhafte Probenahme etc. bedingten Fehlergrenze liegt.

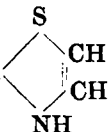
In seiner Kritik meiner Angaben im 2. Heft der Berichte beschwert sich Hr. Hempel darüber, dass ich die Bombe mit dem Namen Berthelot-Mahler und nicht mit seinem Namen belegt habe. Hierzu bemerke ich Folgendes: In meiner Arbeit habe ich ausdrücklich hervorgehoben, dass sich die Bombe, welche ich mir zu meinem eigenen Gebrauch anfertigen liess, in ihrer Form an die Hempel'sche anlehnt. Wenn ich es trotzdem später vorzog, Mahler's Namen zu nennen, so geschah das in der Erwägung, dass ich aus Zwecken der Genauigkeit die Innenflächen der Bombe emaillirt habe; und in Anerkennung des Umstandes, dass das Verdienst dafür, die Emaille eingeführt zu haben, allein Mahler in Anspruch nehmen kann, habe ich der Bombe die Bezeichnung Berthelot-Mahler gegeben. Ich habe aber auch nichts dagegen, wenn dieselbe Berthelot-Hempel-Mahler'sche Bombe genannt werden soll.

Hildesheim, März 1897.

109. Oskar Unger: Ueber Derivate des Benzoparathiazins.
[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität
Tübingen.]

(Eingegangen am 11. März.)

Während das Dibenzoparathiazin (Thiodiphenylamin), namentlich durch Bernthsen's schöne Untersuchungen, zu den beststudirten Körpern gehört, ist meines Wissens noch kein Derivat des Mono-

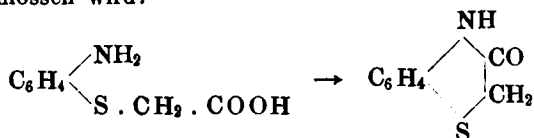
benzoparathiazins, C_6H_4  beschrieben worden. Ich habe nun

zu bestimmten Zwecken die Darstellung von Derivaten dieses Ring-systems unternommen und möchte hier über meine Versuche, soweit dieselben ganz oder theilweise von Erfolg begleitet waren, vorläufig berichten.

Einwirkung von Bromessigsäure auf *o*-Aminothiophenol. A. W. v. Hofmann, der Entdecker des *o*-Aminothiophenols, hat für eine ganze Reihe von Carbonsäuren nachgewiesen ¹⁾, dass dieselben mit jener Base unter Bildung von μ -Substitutionsproducten des Benzothiazols (Methenylamidothiophenols) reagiren. Chlor- und Brom-Essig-

¹⁾ Diese Berichte 13, 18, 1223.

säure wirken nun ganz anders auf Aminothiophenol ein, indem wohl zuerst nach den bekannten Erfahrungen der *o*-Aminophenyläther der Thioglycolsäure entsteht, und dann unter Lactonbildung ein Sechsering geschlossen wird:



3 g Bromessigsäure werden mit 2.5 g Aminothiophenol, das mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnt ist, langsam und unter Kühlung versetzt. Nach beendeter Reaction erwärmt man noch $\frac{1}{4}$ Std. auf dem Wasserbade. Unter diesen Bedingungen ist die Ausbeute quantitativ. Aus dem auf Thon abgepressten Reactionsproduct erhält man nach 1—2maligem Umkrystallisiren aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 179°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NOS}$.

Procente: C 58.0, H 4.2, N 8.5, S 19.4.

Gef. » » 57.8, 57.3 ¹⁾ » 4.4, 3.6, » 8.9, » 19.7.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab $M = 166$, ber. 165.

Ketodihydrobenzoparathiazin löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol und Chloroform, nicht in Wasser. Siedende concentrirte Salzsäure nimmt dasselbe leicht auf, scheidet es aber auf Zusatz von wenig Wasser wieder aus. Kalilauge löst ebenfalls, wohl unter Aufspaltung des Ringes.

Bromacetyl bromid wirkt anders auf Aminothiophenol zu, als Bromessigsäure.

Giesst man eine ätherische Lösung von 2.5 g Aminothiophenol in eine verdünnte, absolut-ätherische Lösung von 4 g Bromacetyl bromid, so scheiden sich unter lebhaftem Aufkochen schneeige Flocken ab. Der entstandene Körper ist das Bromhydrat einer schwachen Base. Krystallisirt man das Bromhydrat mehrmals aus Benzol-Alkohol um, bis zum constanten Schmelzpunkt 197°, so erhält man durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser die Base gleich krystallisirt. Feine Nadeln vom Schmelzpunkt 88—89°, leicht löslich in allen Solventien, ausser kaltem Ligroin.

Analyse des Bromhydrats:

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2\text{Br}$. Procente: N 7.9.

» » $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OS}_2\text{Br}$. » » 7.5.

Gef. » » 7.5.

Analyse der Base:

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$. Procente N 10.3.

» » $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}_2$. » » 9.7.

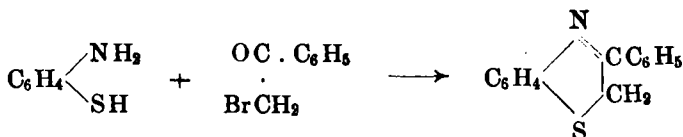
Gef. » » 10.3.

¹⁾ Nach einer Analyse des Hrn. cand. chem. Hauser.

Die Analyse zeigt, dass zwei Moleküle Aminothiophenol mit einem Molekül Bromacetyl bromid in Reaction getreten sind; ob mit oder ohne gleichzeitigen Wasseraustritt, wird die weitere Untersuchung zeigen. Die Base löst sich nicht in Kalilauge, leicht in verdünnter Salzsäure. Aus letzterer Lösung fällt Natriumnitrit citronengelbe Schüppchen. Dieses kuppeln weder mit alkalischer β -Naphtholösung, noch zeigen sie die Liebermann'sche Reaction.

Einwirkung von Aminothiophenol auf ω -Bromaceto phenon. 2.5 g reinstes Aminothiophenol werden auf einmal unter scharfer Kühlung mit 4 g Bromaceto phenon gemengt. Unter starker Erwärmung entsteht eine rothe Flüssigkeit, die bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach halbtägigem Stehen reibt man die ganze Masse mit Alkohol zu einem dünnen Brei an und stellt nun 1—2 Tage zur Krystallisation. Ausbeute 3—3.5 g.

Das Product ist fast unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Es wurde bisher aus Nitrobenzol, das ca. 25 pCt. Alkohol enthielt, umkrystallisirt. Dabei zersetzt sich jedoch stets ein Theil der Substanz, und dies ist wohl der Grund, warum die Analyse keine befriedigenden Resultate gab. Die erhaltenen Zahlen weichen indess nur wenig von der Formel $C_{14}H_{13}NS$ des Phenylbenzoparathiazins ab, und die Condensation dürfte sich vielleicht nach dem Schema



vollzogen haben. Mit dieser Formel stimmen auch die Reactionen des vorliegenden Körpers überein. Derselbe krystallisirt in hell-schwefelgelben, doppelbrechenden Würfelchen vom Schmelzpunkt 233°, ist unlöslich in Kali und Salzsäure und wird durch Essigsäureanhydrid, Phosphoroxchlorid und salpetrige Säure nicht verändert. Jodwasserstoff und Phosphor, bei 160°, reduciren zu Anilin, Schwefelwasserstoff und einem flüchtigen Oel, wohl Aethylbenzol.

Einwirkung von Aethylenbromid auf Aminothiophenol. Erwärmt man Aminothiophenol mit viel überschüssigem Aethylenbromid auf dem Wasserbad und schüttelt mit verdünnter Salzsäure aus, so erhält man das salzsaure Salz einer bei 82° schmelzenden, bromfreien Base. Nach Analyse und Eigenschaften stellt letztere den Aethylenäther des σ -Aminothiophenols dar. Erhitzt man dagegen die Lösung des Aminothiophenols in Aethylenbromid mit dem gleichen Volum 5-procentiger Salzsäure auf 150 bis 160°, so resultirt fast ausschliesslich der Bromäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$, als schwach gefärbtes, mit Wasserdampf schwer flüchtiges Oel.

Dieses spaltet beim Kochen mit Natronlauge Bromwasserstoff ab; das erhaltene Product ist jedoch nicht einheitlich, und es gelang bis jetzt noch nicht, das erwartete Dihydrobenzoparathiazin daraus zu isoliren.

Die Versuche werden von Hrn. cand. chem. Graff fortgesetzt, und ich hoffe, bald weitere Resultate mittheilen zu können.

110. Wilhelm Kerp: Ueber eine Umwandlung von Nitriten in Cyanide.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. März.)

Die sogleich zu beschreibende Umwandlung von Kaliumnitrit in Cyankalium ist bei Gelegenheit einer Trennung von Cobalt und Nickel (vermittelt Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung) zufällig beobachtet worden. Das mit Natronlauge übersättigte Filtrat vom Cobaltkaliumnitrit sollte, um die ausgeschiedenen Flocken des Nickelhydroxyds besser abfiltriren zu können, über freier Flamme aufgekocht werden, wurde aber vergessen. Man erinnerte sich der Schale sammt ihres Inhaltes erst wieder, als derselbe gerade zur Trockne gekommen war. In demselben Augenblick, als die Schale vom Feuer genommen wurde, erfolgte ein lebhaftes Aufglimmen der trocknen, weissen Salzmasse, und diese verwandelte sich in eine poröse, durch ausgeschiedene Kohle grau gefärbte Substanz, welche beim Uebergiessen mit Salzsäure unter Aufbrausen, neben Kohlendioxyd, Ströme von Blausäure entliess. Als darauf eine kleine Menge eines molekularen Gemisches von geschmolzenem Natriumacetat und geschmolzenem Natriumnitrit im Probirrohr erhitzt wurde, schmolz das Gemenge zunächst, explodirte dann aber mit grosser Heftigkeit, so dass das Probirrohr regelmässig zertrümmert wurde, und wandelte sich in eine weisse Schmelze um, welche aus Natriumcarbonat und Cyannatrium bestand, während Wasser und Blausäure entwichen. Somit war die Entstehung der Blausäure bei dem ursprünglichen, zufälligen Versuch vollständig klar, und man erhielt auch die Erscheinungen desselben, als man das gepulverte Reaktionsgemisch, um die Einwirkung besser verfolgen zu können, mit geschmolzener und fein gepulverter Soda innig vermengte. Ein Gemenge von 3 g des Gemisches mit 2 g Soda verpufft noch ziemlich lebhaft. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Theil des Gemisches mit 1 Theil Soda im Metallbad, so beginnt das Salzgemenge bei 300° zu erweichen und sich aufzublähen, entlässt bei 375° Wasser und freie Blausäure unter Aufzischen und erstarrt zu einer porösen Masse von kohlensaurem Salz und Cyannatrium. Ebenso ruhig vollzieht sich die Reaction, wenn man selbst grössere