

251. Karl Brunner: Vorlesungsversuch.

[Chem. Institut der Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 3. April 1905.)

Die Abscheidung von Kohlenstoff aus Kohlendioxyd mittels Magnesium lässt sich auffälliger als mit gasförmigem Kohlendioxyd mit festem Kohlendioxyd zeigen.

Ich benützte dabei eine flache Schale aus festem Kohlendioxyd, deren bequeme Herstellung H. Erdmann in seinem Lehrbuch der anorganischen Chemie, 3. Aufl., S. 462, angegeben hat, oder später noch einfacher ein Holzfutteral eines Platintiegels, in dessen Hohlraum das feste Kohlendioxyd mittels der inneren Holzform eingepresst wurde, streute in die durch das Eindrücken entstandene Grube etwas Magnesiumpulver und entzündete dasselbe durch Einwerfen von Magnesiumpulver, das ich in einem eisernen Löffelchen in der Bunsenflamme bis zum Beginn der Verbrennung erhitzt hatte.

Das Magnesiumpulver brennt dann mit fast unerträglichem Glanz auf dem Kohlendioxyd fort und bildet endlich einen grauen Kuchen, welcher aus dem zum grössten Theil noch nicht aufgebrauchten festen Kohlendioxyd mit dem Eisenlöffel herausgeholt werden kann. Bringt man diesen Kuchen in Wasser, das in ein Becherglas gegossen wurde, und setzt Salzsäure zu, so wird alsbald tief schwarze, flockige Kohle weithin erkennbar.

Aluminiumpulver brennt gleichfalls mit blendendem Lichte auf dem festen Kohlendioxyd, jedoch bildet sich hierbei, neben etwas Aluminiumcarbid, schwer lösliches Aluminiumoxyd und dichte graphitartige Kohle.

Innsbruck, 1. April 1905.

252. K. A. Hofmann: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Anilin und salzsaures Anilin.

(Eingegangen am 3. April 1905.)

Im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ theilte O. Hinsberg mit, er habe in der Schmelze von Anilin, Anilinchlorhydrat und Schwefel vier krystallisirte Körper — nämlich Diphenylamin, Dithioanilin vom Schmp. 76—77°, Thioanilin vom Schmp. 108° und ein isomeres Thioanilin vom Schmp. 58° — aufgefunden. Am Schlusse schreibt Hr. Hins-

¹⁾ Diese Berichte 38, 1130 [1905].

berg: Von diesen Körpern hat Hofmann in seiner mehrfach erwähnten Untersuchung keinen isolirt.

Hierzu sei bemerkt, dass ich im Laufe meiner vor 12 Jahren begonnenen, aber äusserer Umstände wegen nicht abgeschlossenen Arbeiten über diesen Gegenstand ein Dithioanilin abgeschieden habe, das mit dem von Hinsberg neuerdings beschriebenen Präparat identisch ist. Er gibt den Schmelzpunkt der in festem Zustande wie in Lösung gelb gefärbten Base zu $76-77^{\circ}$, den des beim Schütteln mit Wasser und Essigsäureanhydrid entstehenden Acetylderivates zu 182° an.

Ich beschrieb¹⁾ das Chlorhydrat, die freie Base und das nach der Einwirkung von Schwefelwasserstoff mit Hilfe von Eisessig und Essigsäureanhydrid resultirende Acetylproduct. Für Letzteres fand ich den Schmp. 182° , während die oftmals umkrystallisirte, in Alkohol mit gelber Farbe lösliche Base bei 80° schmolz. Durch Zersetzung der Diazoverbindung in Alkohol mit Kupferpulver erhielt ich Thiophenol, nach Sandmeyer's Methode bei Gegenwart von Kupferbromür aber *p*-Bromthiophenol vom Schmp. 73° , woraus die Parastellung wenigstens einer Amidogruppe folgt.

Ausser dem Disulfid erhielt ich ein krystallisirtes Thioanilin vom Schmp. 85.5° , während Nietzki und Bothof²⁾ nach dem von mir angegebenen Verfahren eine Thiobase vom Schmp. 80° abschieden. Dieses Thioanilin bestand, wie man jetzt unter Berücksichtigung der Resultate des Hrn. Hinsberg schliessen darf, aus den beiden Isomeren, nämlich dem Merz'schen Thioanilin (Schmp. 108°) und dem *o-p*-Thioanilin vom Schmp. 58° , die sich durch Krystallisiren nicht trennen liessen.

Eine Beimengung von Diamidodisulfid, wie Hinsberg meint, ist nicht anzunehmen, weil sonst die Schwefelbestimmungen einen höheren Procentsatz hätten ergeben müssen, was nach den loc. cit. mitgetheilten Analysen nicht der Fall war.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2813 und 2816 oben [1894].

²⁾ Diese Berichte 29, 2774 [1896].