

bleibt ein Gemisch von Säureestern, das durch Kochen mit Alkali verseift wurde, wobei harzige Nebenproducte sich ausschieden. Das  $\beta$ -Benzalglutarsäureanhydrid ist jedenfalls nicht das einzige Product der Reaction, aber es ist in Folge seiner Flüchtigkeit mit Wasserdampf leicht zu isoliren<sup>1)</sup>.

$\beta$ -Benzal-glutarsäureanhydrid.

Bei der Destillation mit Wasserdampf scheidet sich das  $\beta$ -Benzalglutarsäureanhydrid im Kühler in farblosen, stark lichtbrechenden Blättchen aus. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, und krystallisirt aus niedrig siedendem Petroläther in centimeterlangen, flachen Prismen vom Schmp. 44–45°.

$C_{12}H_{10}O_3$ . Ber. C 71.26, H 4.98.  
Gef. » 71.17, 71.93, » 4.90, 5.15.

Alkalihydroxyde spalten den Anhydridring unter Bildung der Salze auf: beim Ansäuern der alkalischen Lösung erhält man wieder das Anhydrid.

Titration: 0.1117 g Anhydrid, mit einem Alkaliüberschuss aufgeköcht und mit Säure zurücktitrirt, verbrauchten 11.4 statt 11.06 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Durch Erhitzen mit Anilin entsteht das  $\beta$ -Benzal-glutarsäureanil, glänzende Blättchen aus Alkohol, Schmp. 90°.

$C_{18}H_{15}O_2N$ . Ber. N 5.07. Gef. N 5.32.

Beim Kochen mit Natronlauge verwandelt sich die  $\beta$ -Benzalglutarsäure in zwei neue Säuren von den Schmelzpunkten 184° und 145°, vielleicht  $\beta$ -Benzylglutaconsäuren. Sie sind noch nicht näher untersucht.

Basel, September 1906. Universitätslaboratorium I.

**571. Hermann Grossmann und Bernhard Schück:**  
**Ueber Additionsreactionen des Dicyandiamids an anorganische Salze.**

[Vorläufige Mittheilung.]

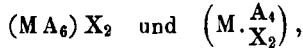
(Eingegangen am 11. October 1906.)

Die Additionsfähigkeit besonders schwacher Basen an anorganische Salze ist in den letzten Jahren mehrfach studirt worden, besonders nachdem unter dem Einfluss der Werner'schen Ansichten diese Verbindungen eine theoretische Bedeutung dadurch erlangten, dass man die Bestimmung der sogen. Coordinationszahlen mit Hülfe derartiger Additionsverbindungen durchzuführen bestrebt war<sup>2)</sup>. Dass auch eine so schwache Base wie das Dicyandiamid, dessen wässrige

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit machte ich die Beobachtung, dass auch Benzoë-säureanhydrid zum Theil unzersetzt mit Wasserdampf flüchtig ist: von 10 g desselben gehen 2 g als Anhydrid über.

<sup>2)</sup> Vergl. Werner, Neuere Anschauungen etc. 1905, S. 110 ff.

Lösung vollkommen neutral reagirt, derartige Complexverbindungen bilden wurde, war vorauszusehen. Diese Salze bilden sich ähnlich wie die besonders in neuester Zeit von Rosenheim und seinen Schülern<sup>1)</sup>, sowie von Kohlschütter<sup>2)</sup> studirten Additionsproducte des ebenfalls neutralen Sulfoharnstoffs mit Leichtigkeit, wenn man die wässrige Lösung der Componenten im molekularen Verhältniss zusammengiebt. Wir haben bisher drei solcher Verbindungen erhalten, von denen die beiden ersten den bekannten Werner'schen Typen



falls man die Wassermoleküle hinzurechnet, entsprechen (es sind also vollständig coordinirte Verbindungen), während die Additionsverbindung des Quecksilberchlorids,  $HgCl_2 \cdot 1 Dic^3)$ , als eine unvollständig coordinirte erscheint. Ob die dargestellten Verbindungen auch bei den drei Salzen  $CuSO_4$ ,  $CdSO_4$  und  $HgCl_2$  die einzigen sind, die existiren können, soll später genauer untersucht werden. Im Folgenden geben wir eine kurze Beschreibung der erhaltenen Additionsproducte.

#### Verbindung $CuSO_4 \cdot 2 C_2H_4N_4 \cdot 4 H_2O$ .

Beim Erwärmen der wässrigen Lösung der Componenten<sup>4)</sup> auf dem Wasserbade trat nach kurzer Zeit Trübung ein, und es fiel ein dicker, hellblauer, krystallinischer Niederschlag aus, während aus dem hellblau gefärbten Filtrat nur unansehnliche, grüne, basische Producte von nicht constanter Zusammensetzung isolirt werden konnten. Die Wasserbestimmung geschah durch Erhitzen auf  $125^\circ$  bis zur Constanz; hierbei färbt sich die Substanz dunkelgrün.

0.5315 g Sbst.: 0.1075 g  $Cu_2S$ . — 0.6610 g Sbst.: 0.1309 g  $Cu_2S$ . — 0.4405 g Sbst.: 0.2555 g  $BaSO_4$ . — 0.4595 g Sbst.: 0.0837 g  $H_2O$ .

$CuSO_4 \cdot 2 C_2H_4N_4 \cdot 4 H_2O$ . Ber. Cu 15.90,  $SO_4$  24.00,  $H_2O$  18.00.  
Gef. » 15.98, » 23.86, » 18.21.

#### Verbindung $CdSO_4 \cdot 2 C_2H_4N_4 \cdot 2 H_2O$ .

Diese Verbindung krystallisirt in kurzen, farblosen Prismen, welche an der Luft leicht verwittern. Sie ist in Wasser viel leichter löslich als die Kupferverbindung und wurde daher nur aus concentrirten Lösungen erhalten.

0.7820 g Sbst.: 0.3970 g  $CdSO_4$ . — 1.0305 g Sbst.: 0.3075 g  $CdO$ . — 1.1055 g Sbst.: 0.6330 g  $BaSO_4$ . — 1.1300 g Sbst.: 0.0949 g  $H_2O$ .

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 34, 62 [1903]; 49, 1 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1151 [1903]. Ann. d. Chem. 349, 332 [1906].

<sup>3)</sup> Die = Dicyandiamid.

<sup>4)</sup> Das verwendete Dicyandiamid verdanken wir der Liebenswürdigkeit der Cyanid-Gesellschaft zu Berlin.

$\text{CdSO}_4 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cd 27.23,  $\text{SO}_4$  23.27,  $\text{H}_2\text{O}$  8.72.  
Gef. » 27.08, » 23.56, » 8.398.

Verbindung  $\text{HgCl}_2 \cdot 1 \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ .

Aus einer Lösung von 1 Mol Quecksilberchlorid mit 2 Molen Dicyandiamid krystallisirten glänzende, spiessige Nadeln der obigen Zusammensetzung aus. Die Chlorbestimmung geschah in üblicher Weise nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff und Beseitigung dieses Gases mittels Ferrisulfats, durch Fällung mit Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure.

0.7375 g Sbst.: 0.4848 g  $\text{HgS}$ . — 0.7980 g Sbst.: 0.5236 g  $\text{HgS}$ . — 0.7125 g Sbst.: 0.5639 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{HgCl}_2 \cdot 1 \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ . Ber. Hg 56.39, Cl 19.96.

Gef. » 56.57, » 19.57.

Da der Eine von uns gemeinschaftlich mit Hrn. stud. A. Löb damit beschäftigt ist, die Additionsfähigkeit des Dicyandiamids an anorganische Salze in chemischer und physikalisch-chemischer Hinsicht zu untersuchen, so bitten wir die geehrten Fachgenossen, uns dieses Gebiet für einige Zeit zur ungestörten Bearbeitung überlassen zu wollen.

Berlin N. Chemisches Institut Dr. Lebbin.

572. F. Mauthner: Ueber eine allgemeine Darstellungsweise der Arylsulfide.

(Eingegangen am 15. October 1906.)

Von den zur Darstellung der aromatischen Sulfide vorgeschlagenen Methoden ist diejenige von Bourgeois<sup>1)</sup>, welche in der Einwirkung von Arylbromiden auf die Bleimercaptide besteht, der allgemeinsten Anwendbarkeit fähig und liefert in guten Ausbeuten die Sulfide der Kohlenwasserstoffe. Handelt es sich aber um die Darstellung von substituirten Arylsulfiden, wie z. B. um die des *o, o*-Dimethoxydiphenylsulfids, so versagt das Verfahren in solchen Fällen<sup>2)</sup>, wo die entsprechenden Bleimercaptide zu grosse Beständigkeit aufweisen und bei 240° noch nicht durch die Arylbromide zersetzt werden. Die sehr günstigen Resultate, die ich bei der Darstellung des *o, o*-Dimethoxydiphenylsulfids<sup>3)</sup> durch Einwirkung von *o*-Jodanisol auf Thioguaajacalnatrium

<sup>1)</sup> E. Bourgeois, diese Berichte 28, 2312 [1895].

<sup>2)</sup> loc. cit. und diese Berichte 39, 1347 [1906].

<sup>3)</sup> loc. cit.