

von 0.6 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser hinzu, so erhält man auch bei fortwährender Eiskühlung schon nach einer Stunde eine gelbe Lösung und eine blaßgelbliche Fällung, die sich nach allen Reaktionen als identisch erwies mit dem vorher beschriebenen primären Natriumsalz.

Zur Aufspaltung unter Reduktion löst man 2 g des primären Natriumsalzes in 20 ccm 20-prozentiger Salzsäure in der Kälte, gibt 5 g Zinnchlorür hinzu und läßt schließlich 10 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur verweilen. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt Benzaldehyd ein krystallines Pulver, das aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, mit dem Benzal-tetrazylylhydrazin von Thiele¹⁾ übereinstimmte: gefunden vierseitige rechteckige Prismen bis würfelförmige Tafeln, doppeltbrechend parallel der Längsrichtung auslöschend, Schmp. 235° unter Gasentwicklung.

293. S. M. Losanitsch: Über Elektrosynthesen. V.²⁾

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Belgrad.]

(Eingegangen am 2. Juni 1910.)

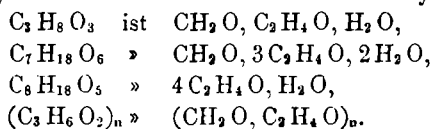
Versuche mit Methylal. — Wenn Methylal der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wird, so bilden sich unter Gasentwicklung aldehydartige Produkte. Die Gase enthalten Kohlenoxyd, Methan und etwas Wasserstoff, neben einer kleinen Menge ungesättigter Kohlenwasserstoffe, welche aus Methan entstanden sind. Der kondensierte Teil ist eine gelbliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche einen starken Aldehyd-Geruch besitzt und starke Aldehyd-Reaktion zeigt. Dieses Produkt habe ich, soweit als möglich, fraktioniert und die einzelnen Destillate analysiert:

		bei 16 mm			
Sdp.	95—105°	110—120°	110—120°	140—150°	
C.	40.09	43.28	49.18	49.01	
H.	9.06	8.96	9.19	8.53	
O (Diff.) . . .	50.85	47.76	41.63	42.46	
		Entsprechende Formel			
	C ₂ H ₈ O ₃	C ₇ H ₁₈ O ₆	C ₈ H ₁₈ O ₅	(C ₂ H ₆ O ₂) _n	
C.	39.1	42.4	49.5	48.7	
H.	8.7	9.1	9.3	8.1	
O.	52.2	48.5	41.2	43.2	

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 115.

²⁾ Auszug aus einer Mitteilung der Serbischen Akademie der Wissenschaften. — Fortsetzung der IV. Mitteilung, diese Berichte 42, 4394 [1909].

Ihrer Zusammensetzung nach sind alle diese aldehydartigen Verbindungen Polymere von Acet- und Formaldehyd:



Diese letzte Verbindung hat die gleiche Zusammensetzung wie die letzte Verbindung, welche durch die Elektrokondensation des Acetaldehyds gewonnen wurde¹⁾.

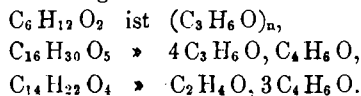
Versuche mit Acetal. — Acetal kondensiert sich bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung unter Gasabscheidung zu einer gelblichen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit, welche einen aldehydartigen Geruch besitzt und auch Aldehyd-Reaktion zeigt. Bei der Destillation habe ich folgende Produkte bekommen:

Sdp. bei 16 mm	100—110°	140—160°	160—200°	Rückstand
C	62.49	63.52	63.34	66.12
H	10.48	10.17	9.70	8.89
O (Diff.)	27.03	26.31	26.96	24.99

Entsprechende Formel

	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_5$	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$
C	62.1	63.6	66.1
H	10.3	9.9	8.7
O	27.6	26.5	25.2

Wenn wir berücksichtigen, daß alle diese Produkte eine starke Aldehyd-Reaktion aufweisen, so sind sie ihrer Zusammensetzung nach wahrscheinlich Polymere folgender Art:



Versuche mit Methylsulfid. — Wenn Methylsulfid der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wird, bildet sich unter Gasentwicklung eine dunkelgelbe, unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei der Destillation folgende Produkte gab:

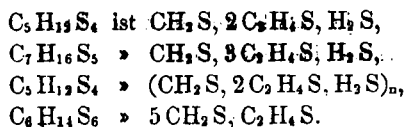
Sdp. bei 14 mm	45—50°	80—90°	120—140°	Rückstand
C	29.54	32.31	29.55	28.71
H	6.14	6.62	6.18	4.97
S	—	—	63.54	67.10

Entsprechende Formel

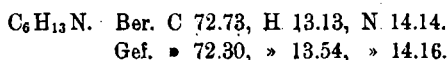
	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}_4$	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}_5$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}_4$	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{S}_6$
C	30.0	32.31	30.0	28.96
H	6.0	6.15	6.0	4.83
S	64.0	61.54	64.0	66.21

¹⁾ Diese Berichte 42, 4397 [1909].

Ihrer Zusammensetzung nach sind alle diese Produkte Polymere des Thioform- und Thioacetaldehyds:



Versuche mit Isopentan und Ammoniak. — Wenn Isopentan in einer Ammoniak-Atmosphäre der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wird, so bildet sich eine unangenehm riechende, gelbe Flüssigkeit, welche in Salzsäure unter Erwärmung teilweise löslich ist, während der größere Teil des Produkts als Öl zurückbleibt. Durch die Analyse wurde festgestellt, daß der in Salzsäure unlösliche Teil ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_nH_{2n} ist; er ist also ein Kondensationsprodukt des Isopentans, das ohne Mitwirkung von Ammoniak entstanden ist. Der in Salzsäure lösliche Teil wurde bis zur Trockne verdunstet. Das zurückgebliebene Salz wurde mit Kaliumhydroxyd zersetzt und der ätherische Auszug der freien Base mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Die vom Äther befreite Base stellt eine dünne, gelbliche, unangenehm ammoniakartig riechende Flüssigkeit dar, welche in Wasser löslich ist und im Vakuum von 14 mm zwischen 90° und 95° siedet. Mit Salzsäure gibt sie ein krystallinisches Salz. Die Base enthält: C 69.4, H 13.0, N 13.6 und O 4.0. Durch Umrechnung dieser Analysen, unter Weglassen des Sauerstoffs, welcher aus der Luft absorbiert ist, wurden folgende Werte erhalten:



Diese Base ist wahrscheinlich ein Hexylenamin, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$.

Denselben Versuch habe ich auch mit normalem Hexan ausgeführt, und auch in diesem Falle habe ich eine Base bekommen, welche einen dem Hexylenamin ähnlichen Geruch hat und mit Salzsäure ein krystallinisches Salz liefert. Aber auch in diesem Falle ist der größte Teil des Hexans ohne Mitwirkung des Ammoniaks kondensiert und zwar zu Kohlenwasserstoffen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ und C_nH_{2n} , welche in einem Vakuum von 13 mm zwischen 40 — 100° siedend.

Versuche mit Äther und Ammoniak. — Aus Äther und Ammoniak habe ich unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung eine dicke, dunkelrote, klare Flüssigkeit bekommen, welche einen unangenehmen, aminartigen Geruch besitzt. Diese Base ist in Wasser löslich und gibt mit Salzsäure ein Salz. Ihre Analysen gaben folgende Werte:

$C_9H_{17}N_3O$. Ber. C 59.0, H 9.3, N 22.9, O 8.7.

Gef. » 58.4, » 9.3, » 23.5, » 8.8.

Diese Base ist jedenfalls aus dem Elektrokondensationsprodukt des Äthers mit Ammoniak entstanden.

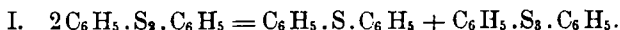
Zuletzt will ich eine kleine Veränderung erwähnen, welche ich am Verbrennungs-Ofen angebracht habe, um die Erhitzung der Substanz im Verbrennungsrohr besser regulieren zu können. Von der eisernen Rinne, in welcher das Verbrennungsrohr liegt, habe ich nämlich ein Stück von 15 cm an der Stelle ausgeschnitten, wo das Schiffchen mit der Substanz im Verbrennungsrohr liegt; diese leere Stelle habe ich mit Asbestpapier ausgefüllt. Auf diese Weise wird die vorzeitige Erhitzung der Substanz durch die warme eiserne Rinne beseitigt, was für die Verbrennung von leichtflüchtigen Körpern Bedeutung hat. Sogar in einem Ofen von 60 cm Länge kann man auf diese Weise auch die leichtflüchtigen Körper ganz bequem verbrennen.

294. O. Hinsberg: Über das Verhalten aromatischer Disulfide bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 11. Juni 1910.)

In Beilsteins Handbuch¹⁾ findet sich eine Notiz, nach welcher Phenyldisulfid beim längeren Kochen in Monosulfid und freiem Schwefel zerfällt.

Ich habe diesen Versuch unter etwas anderen Bedingungen — das Phenyldisulfid wurde während einiger Stunden im geschlossenem Rohr auf ca. 280° erhitzt — wiederholt und habe dabei ein Gemisch von Phenylmonosulfid und -trisulfid, aber keine Spur von freiem Schwefel erhalten; die Reaktion verläuft nach der einfachen Gleichung:



Die obige Angabe beruht daher in ihrem zweiten Teil sehr wahrscheinlich auf einem Irrtum²⁾. Eine Ausdehnung der Untersuchung auf andere aromatische Disulfide hat dann Folgendes ergeben:

¹⁾ III. Auflage Bd. II, 815.

²⁾ Daß ein solcher vorliegt geht auch aus der Angabe von Krafft und Vorster (diese Berichte 26, 2815 [1893]) hervor, welche besagt, daß Schwefel bei Gegenwart von siedendem Phenylsulfid gar nicht beständig ist, sondern sich mit diesem zu Phenylsulfid vereinigt.