

Beiträge

zur

Kenntniss organischer Stickstoff- und
Schwefelverbindungen

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Zürich

von

WILHELM MICHLER

aus Mehrstetten (Württemberg).

ZÜRICH

Druck von Orell Füssli & Co.

1874

Beiträge
zur
Kenntniss organischer Stickstoff- und
Schwefelverbindungen

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Zürich

von

WILHELM MICHLER

aus Mehrstetten (Württemberg).

ZÜRICH

Druck von Orell Füssli & Co.

1874

Beiträge

xvii

Kennntnis organischer Stickstoff- und
Schwefelverbindungen

Inaugural-Dissertation

von

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

höhen philosophischen Facultät

der

Universität Zürich

von

WILHELM NIEHLER

aus St. Gallen

ZÜRICH

Verlag von Orell Füssli & Co.

1874

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. VICTOR MEYER

Aus Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet vom

VERFASSER

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Victor MEYER

Aus Hochachtung und Dankbarkeit

gezeichnet von

VERFASSER

Nachstehende Arbeit zerfällt in zwei Theile. Der erste Theil enthält Untersuchungen über Azoverbindungen, der zweite Theil über Ester der Mercaptane.

Dieselbe wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. VICTOR MEYER im analytischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums Zürich ausgeführt. Vorläufige Mittheilungen hierüber wurden seiner Zeit in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht.

Ich erfülle die angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Victor Meyer für die wirksame Unterstützung, welche er mir während der Ausführung der Arbeit zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Nachstehende Arbeit zerfällt in zwei Theile. Der erste Theil enthält Untersuchungen über Azeotropmengen, der zweite Theil über Fester der Mergelstein.

Dieselbe wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. VICTOR MEYER im analytischen Laboratorium des Polytechnischen Instituts in Zürich angefertigt. Vorläufige Mittheilungen darüber wurden seiner Zeit in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht.

Ich erlaube die angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Victor Meyer für die werthvolle Unterstützung, welche er mir während der Ausführung der Arbeit zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

I.

Zur Kenntniss der Azoverbindungen.

Die Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf das Molekül einer organischen Verbindung ist im Allgemeinen nach drei Richtungen hin characterisirt. In vielen Fällen findet directe Addition von Wasserstoff statt; indem geradezu ein Molekül Wasserstoff aufgenommen wird, entstehen aus den Aldehyden die Alkohole; analog lassen sich die Säuren der Oelsäurereihe in die correspondirenden Säuren der gesättigten Reihe überführen. In andern Fällen findet durch die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs Rückwärts-substitution statt, indem den chlor-, jod- oder bromhaltigen Substitutionsprodukten die Halogene wieder entzogen werden und die ursprüngliche Verbindung wieder entsteht, wie aus der Ueberführung der Dibrombernsteinsäure und Trichloressigsäure in Bernsteinsäure, beziehungsweise Essigsäure hervorgeht.

In anderer Weise verhalten sich die organischen Nitroverbindungen. Die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs folgt weder der einen noch der andern genannten Richtung, sondern wirkt auf dieselben reduzierend und bedingt die Entstehung sauerstoffärmerer

oder sauerstofffreier stickstoffhaltiger Verbindungen. Die Wirkungen der angewandten Reduktionsmittel sind hiebei an Intensität sehr verschieden. Zinn und Salzsäure, sowie Eisenfeile und Essigsäure vermögen mit Leichtigkeit sämtliche vorhandenen Nitrogruppen in Amidgruppen überzuführen und bewirken hiedurch die Entstehung der Amidverbindungen überhaupt. Die Wirkung genannter Reduktionsmittel unterscheidet sich wesentlich von der des Schwefelwasserstoffs; wenn auch qualitativ nicht verschieden von der, welche nascirender Wasserstoff aus obigen genannten Quellen auf Nitrokörper hervorbringt, ist die Wirkung des Schwefelwasserstoffs doch meistens nur derart, dass nur eine einzige Nitrogruppe in die Amidgruppe übergeführt wird, wodurch bei Anwesenheit mehrerer Nitrogruppen die Bildung der Nitroamidoderivate bedingt wird. Dinitrobenzol liefert hiebei nur Nitranilin; Pikrinsäure liefert auch bei anhaltendem Behandeln mit Schwefelwasserstoff nach Girards¹⁾ Versuchen nur Pikraminsäure.

Es war fraglich, wie sich in dieser Beziehung Natriumamalgam — welches bekanntlich mit so grosser Energie reduzierend wirkt — verhalte. Die Versuche, welche damit angestellt wurden, ergaben von den übrigen Reduktionsmitteln abweichende Resultate und führten zur Entdeckung einer neuen Klasse organischer stickstoffhaltiger Verbindungen — der sogen. A z o - k ö r p e r.

¹⁾ Annalen der Chemie 88, 213.

Die Bildung der Azokörper aus Nitroverbindungen wurde zuerst von Mitscherlich¹⁾ beobachtet; indem er Nitrobenzol mit alkoholischer Kalilauge der Destillation unterwarf, erhielt er einen Körper, den er Azobenzid nannte und dem er die Formel C_6H_5N ertheilte. Zinnin²⁾ zeigte später, dass der Bildung dieses Körpers die eines andern vorausgehe, welchen er nach der Formel $C_6H_5NO/2$ zusammengesetzt fand, und den er als Azoxybenzid bezeichnete. Gerhardt und Laurent³⁾ untersuchten diese Verbindungen noch näher und fanden, dass ihnen die verdoppelte Formel zukomme, welche Angabe durch die Bestimmung der Dampfdichte des Azoxybenzids von P. W. Hofmann⁴⁾ vollends bestätigt wurde.

Das Azobenzol wurde später, nachdem die Einwirkung des Natriumamalgams auf andere Nitroverbindungen untersucht worden war, von Werigo und Alexeyeff⁵⁾ durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrobenzol erhalten.

Die Mononitroderivate der Benzolreihe verhalten sich sämmtlich gegen Natriumamalgam dem Nitrobenzol analog, indem sie die entsprechenden Azokörper liefern.

Durch Strecker⁶⁾ wurden zuerst die Nitro-

1) Annal. der Chem. 12, S. 311.

2) Journal für prakt. Chem. 36, S. 93.

3) Jahresbericht der Chem. 1849, S. 442.

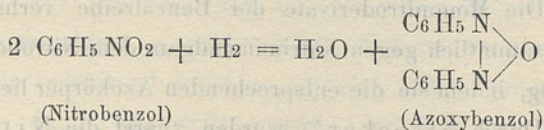
4) Chem. Centralblatt 1860, S. 1000.

5) Jahresbericht 1864, S. 527; Zeitschrift für Chem. 1864, S. 481 und 722; 1865, S. 631; 1866, S. 196.

6) Annal. der Chem. 129, S. 129.

säuren einer ähnlichen Untersuchung unterworfen. Indem er Nitrobenzoesäure mit Natriumamalgam behandelte, gelangte er zur Entdeckung der Azobenzoesäure, deren isomere Verbindung durch Reichenbach und Beilstein¹⁾ einerseits, sowie Bilfinger²⁾ andererseits durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrodracylsäure erhalten wurde. P. Griess³⁾ fand ferner, dass der Bildung dieser Säure die einer andern vorausgehe, welche er durch Einwirkung von Kalihydrat auf eine alkoholische Lösung von Metanitrobenzoesäure erhielt und die er als Azoxybenzoesäure bezeichnete.

Wie die Zusammensetzung dieser Azoverbindungen zeigt und wie aus der Dampfdichtebestimmung des Azobenzols hervorgeht, leiten sich sämtliche Azokörper von zwei Molekülen Nitroverbindung ab, indem denselben durch nascirenden Wasserstoff der Sauerstoff der Nitrogruppe entzogen wird und gegenseitige Bindung der Stickstoffatome eintritt.



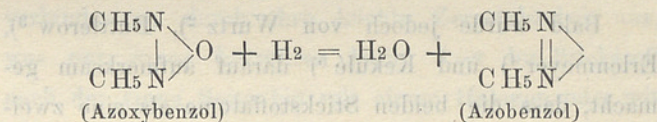
Durch weitere Reduktion tritt das noch vorhandene Sauerstoffatom aus, und es entsteht die Azoverbindung,

¹⁾ Annal. der Chem. 132, S. 137.

²⁾ Annal. der Chem. 135, S. 152.

³⁾ Annal. der Chem. 131, S. 92.

in welcher doppelte Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen eingetreten ist:



Die Gegenwart der Gruppe $-\text{N}=\text{N}-$ setzt diese Azokörper in sehr nahe Beziehung zu den von Peter Griess ¹⁾ entdeckten Diazoverbindungen, welche dieser Forscher durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amide der aromatischen Reihe erhielt. In der That ist es auch gelungen, eine Umwandlung eines Diazokörpers in eine Azoverbindung zu bewirken, indem nämlich durch Kekulé ²⁾ das Diazoamidobenzol in das isomere Amidoazobenzol übergeführt worden ist; — allein dennoch gehören beide zwei weit verschiedenen Körperklassen an.

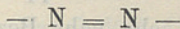
Die chemischen Beziehungen der Diazoverbindungen sind schon vielfach und von verschiedener Seite Gegenstand der Diskussion gewesen. Griess leitete diese Verbindungen einfach aus der entsprechenden Säure oder dem entsprechenden Kohlenwasserstoff dadurch ab, dass er sich zwei Atome Wasserstoff durch zwei einwerthige Stickstoffatome ersetzt dachte; indem sich dieselben wiederum durch zwei Atome eines einwerthigen Elementes vertreten liessen, glaubte er den Beweis gefunden zu haben, dass der Stickstoff unter ge-

¹⁾ Annal. der Chem. 106, S. 123; 113, S. 201.

²⁾ Zeitschrift für Chem. 1863, S. 678.

wissen Bedingungen einwerthig wirken könne. Dieselbe Ansicht vertrat auch Kolbe ¹⁾.

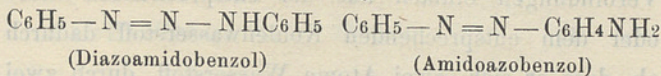
Bald wurde jedoch von Wurtz ²⁾, Buttlerow ³⁾, Erlenmeyer ⁴⁾ und Kekulé ⁵⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass die beiden Stickstoffatome als eine zweiwerthige Gruppe:



aufzufassen seien, welche Ansicht in einer grossen Anzahl weiterer Versuche ihre Bestätigung fand.

Die allen Diazoverbindungen zukommende zweiwerthige Stickstoffgruppe ist einerseits mit dem Benzolrest durch Kohlenstoffbindung verkettet, andererseits dagegen steht sie mit sauren oder basischen Resten in Verbindung, doch ist diese letztere Verbindung immer durch Stickstoff, nie aber durch Kohlenstoff vermittelt.

Hiedurch unterscheiden sich die Diazoverbindungen streng von den Azoverbindungen, in welchen die zweiwerthige Stickstoffgruppe nach beiden Seiten hin mit dem Benzolrest in Verbindung steht:



Aus dieser verschiedenen Constitution erklärt sich auch das verschiedene Verhalten beider Körperklassen.

¹⁾ Kolbe, Lehrbuch der org. Chem. II, 94.

²⁾ Annal. ch. phys. 6, S. 475.

³⁾ Zeitschrift für Chem. 1863, S. 511.

⁴⁾ Zeitschrift für Chem. Annal. 163, S. 678.

⁵⁾ Zeitschrift für Chem. 1866, S. 309 u. 689.

Während die Azoverbindungen im Allgemeinen sehr beständige Verbindungen sind, zeichnen sich die Diazoverbindungen durch ihre leichte Zersetzbarkeit aus, was nur davon herrühren kann, dass der Stickstoff nach der einen Seite hin mit einem Halogen oder mit ähnlichen Gruppen in Verbindung steht.

Während Diazokörper mehrfach aus nitrirten Verbindungen mit ein, zwei oder drei Atomen Stickstoff (als Nitro- oder Amidgruppen enthalten) dargestellt worden sind, lagen bisher noch keine Versuche vor, aus mehrfach mitrirten Verbindungen Azokörper zu erhalten. Und doch hätten diese ein besonderes Interesse, da zur Bildung eines solchen „Diazokörpers“ nur ein Molekül des Nitrokörpers nöthig wäre, alle bekannten Azoverbindungen sich aber von zwei Molekülen der Nitroverbindung ableiten. Ich habe daher einige Dinitroverbindungen der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen und erlaube mir die gewonnenen Resultate im Folgenden mitzutheilen.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Dinitrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 202°.

Die als Ausgangspunkt dienende Dinitrobenzoesäure wurde erhalten durch Behandeln von Benzoesäure mit vier Theilen rother, rauchender Salpetersäure und zwei Theilen englischer Schwefelsäure. Das Gemisch wurde zwei Tage lang am aufsteigenden Kühler erhitzt und nach beendigter Reaction in Wasser gegossen. Nach einmaligem Umkristallisiren aus Alkohol war die

Säure schon rein und zeigte den richtigen Schmelzpunkt 202°.

Wendet man die Verhältnisse an, wie sie Voigt¹⁾ angibt, nämlich ein Theil rothe, rauchende Salpetersäure auf zwei Theile concentrirte Schwefelsäure, so ist sehr zu befürchten, dass Verkohlung und damit gänzlicher Verlust der ganzen Masse eintritt. Da ich mehrere Mal genöthigt war, Dinitrobenzoesäure darzustellen, so machte ich wiederholt die Beobachtung, dass das angegebene Verhältniss der Salpetersäure zu Schwefelsäure von 4 : 2 sich als das günstigste zeigte, ohne dass während der Nitrirung neue Salpetersäure zugesetzt werden musste. Die Nitrirung verläuft jedoch äusserst langsam; nach eintägigem Erhitzen zeigte die Masse auch bei Anwendung von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 erst einen Schmelzpunkt von 168 C. Griess²⁾ gibt zwar an, schon innerhalb fünf Minuten Dinitrobenzoesäure dargestellt zu haben; wahrscheinlich arbeitete derselbe in kleineren Quantitäten; ich nahm nie weniger als 150 Gramm Benzoesäure in Arbeit.

Die erhaltene Dinitrobenzoesäure wurde in Natronlauge gelöst und in die Flüssigkeit allmählig Stückchen von fünfprozentigem Natriumamalgam eingetragen. Es trat sofort Reaction ein; indem die Masse sich zu erwärmen begann, so dass gekühlt werden musste, schlug

1) Annalen der Chemie 91, S. 100.

2) Analen der Chemie 154, S. 326.

die vorhin fuchsinrothe Lösung des dinitrobenzoesauren Natrons sofort in eine schwarzbraune Farbe um, wobei sich auch Flocken in der Flüssigkeit abschieden.

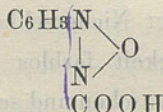
Nachdem acht Atomgewichte Natriumamalgam eingetragen waren, wurde noch heiss abfiltrirt; auf dem Filter blieb nur wenig eines indifferenten Körpers zurück, während das Filtrat eine vollkommen schwarze und in grosser Verdünnung durchsichtige braune Flüssigkeit zeigte. Aus der alkalischen Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure ein schwarzer, flockiger und sehr voluminöser Niederschlag aus, während die überstehende Flüssigkeit farblos wird. Derselbe ist sehr schwierig auszuwaschen und schrumpft beim Trocknen auf ein äusserst geringes Volumen zusammen. Ein Versuch, den schwarzen Niederschlag durch Kochen mit Thierkohle zu entfärben, führte zu keinem Resultat. Getrocknet bildet er ein amorphes schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen sich unter Verpuffung zersetzt; in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist es unlöslich; mit Kali- oder Natronlauge, sowie mit Ammoniak in Berührung gebracht, löst es sich sofort mit brauner Farbe auf und wird durch Säuren aus der Lösung wieder unverändert abgeschieden. Das Ammoniaksalz trocknet beim Verdunsten zu einer firnissartigen Masse ein. Mit den Salzen von Barium, Calcium, Silber, Quecksilber, Blei und Zink entstehen in der neutralen ammoniakalischen Lösung sofort schwarze, amorphe Niederschläge.

Die Verbrennung der bei 170° getrockneten freien Säure gab folgende Zahlen:

I. 0.1276 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter blanker Kupferspirale 0.2404 gr. CO₂ oder 51,18% C. und 0.0312 gr. H₂O oder 2,71% H.

II. 0.2022 gr. Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.3799 gr. CO₂ oder 51,23% C. und 0.0402 gr. H₂O oder 2,20% H.

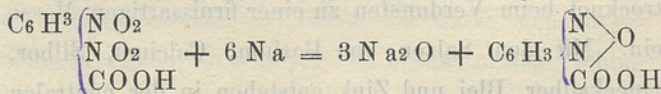
Diese Zahlen führen zu der Formel:



wornach die Säure als Biazoxybenzoesäure bezeichnet werden kann.

Berechnet			Gefunden	
			I	II
C ₇	84	51,23	51,38	51,23
H ₄	4	2,49	2,71	2,20
N ₂	28	17,07	—	—
O ₃	48	29,27	—	—
	164	100,00		

Die Entstehung aus der Dinitrobenzoesäure erklärt sich einfach nach folgender Gleichung:



Jedenfalls ist die Biazoxybenzoesäure nicht die einzige Verbindung, welche hierbei auftritt, wie

schon aus der geringen Ausbeute hervorgeht; die Nebenprodukte, welche hiebei noch auftreten, nämlich die obenerwähnten schwarzen, in Alkalien unlöslichen Flocken habe ich nicht näher untersucht.

Von den Salzen der Biazoxybenzoesäure habe ich noch das Barytsalz, Silbersalz und Zinksalz analysirt und eine Bestätigung obiger Formel gefunden.

Biazoxybenzoesaurer Baryt wurde erhalten durch Zersetzen des neutralen Ammoniaksalzes mit Chorbaryum; er bildet ebenfalls einen sehr voluminösen Niederschlag, der beim Trocknen wieder sehr zusammenschrumpft und alsdann ein schwarzes amorphes Pulver bildet, zersetzt sich beim Erhitzen unter Verpuffung und lässt hiebei viel Kohle zurück.

Dieses Salz zeigt noch die merkwürdige Eigenschaft, dass seine kleinsten Partikelchen bei 110—120° getrocknet noch stundenlang umherspringen; in höherer Temperatur getrocknet verliert es diese Eigenthümlichkeit.

Die Analyse des bei 150° getrockneten Salzes gab folgende Zahlen:

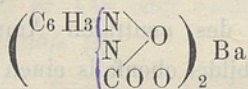
I. 0.1764 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter blanker Kupferspirale 0.2358 gr. CO₂ oder 36,44% C und 0.0262 gr. H₂O oder 1,65% H.

II. 0.2848 gr. Substanz geben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter blanker Kupferspirale 0.3801 gr. CO₂ oder 36,39% C. und 0.0487 gr. H₂O oder 1,89% H.

III. 0.1638 gr. Substanz gaben nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure 0.0817 gr. Ba SO₄ oder 30,11% Ba.

IV. 0.2204 gr. Substanz gaben nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure 0.1138 gr. Ba SO₄ oder 30,30% Ba.

Diese Zahlen führen zu der Formel:



	Berechnet		Gefunden			
			I	II	III	IV
C ₁₄	168	36,27	36,44	36,39	—	—
H ₆	6	1,35	1,65	1,89	—	—
N ₄	56	12,08	—	—	—	—
O ₆	96	20,72	—	—	—	—
Ba	137	29,58	—	—	30,11	30,30
	463	100,00				

Biazoxybenzoesaures Silber wurde erhalten durch Zersetzung des neutralen Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als ein schwarzer, voluminöser Niederschlag, der sich in concentrirter Ammoniakflüssigkeit mit Leichtigkeit auflöst. Es bildet getrocknet ein amorphes Pulver, das sich beim Erhitzen unter starker Verpuffung zersetzt.

Das bei 150° getrocknete Silbersalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.3999 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter blanker Kupfer-

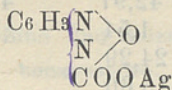
spirale 0.45402 gr. CO₂ oder 30,85% C und 0.0674 gr. H₂O oder 1,89% H.

II. 0.4012 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter blanker Kupferspirale 0.4540 gr. CO₂ oder 30,85% C und 0.0702 gr. H₂O oder 1,94% H.

III. 0.2528 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.1024 gr. metallisches Silber oder 40,50% Ag.

IV. 0.2104 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.0848 gr. metallisches Silber oder 40,30% Ag.

Diese Zahlen führen für das Silbersalz zu der Formel:



	Berechnet		Gefunden			
			I	II	III	IV
C ₆	84	31,00	30,98	30,85	—	—
H ₃	3	1,10	1,89	1,94	—	—
N ₂	28	10,33	—	—	—	—
O ₃	48	17,72	—	—	—	—
Ag	108	39,85	—	—	40,50	40,30
	271	100,00				

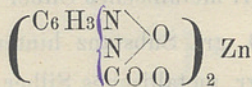
Biazoxybenzoesaures Zink wurde erhalten durch Zersetzung des neutralen Ammoniaksalzes mit Zinksulfat als ein schwarzbrauner, in Wasser nur wenig löslicher Niederschlag. Nach dem Trocknen bildet er ebenfalls ein amorphes Pulver, das jedoch weniger heftig als die übrigen Salze verpufft.

Die bei 170° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.3060 gr. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter blanker Kupferspirale 0.4786 gr. CO₂ oder 42,64% C und 0.0532 gr. H₂O oder 1,93% H.

II. 0.3902 gr. Substanz gaben nach dem Glühen 0.0812 gr. Zn O oder 16,68% Zn.

Diese Ergebnisse führen zu der Formel:



Berechnet		Gefunden	
		I	II
C ₁₄	168	42,97	42,64
H ₆	6	1,54	1,93
N ₄	56	24,29	—
Zn	65	16,66	16,69
O ₆	96	16,88	—
	391	100,00	

Weitere Salze der Säure habe ich nicht näher untersucht, da dieselben kein besonderes Interesse darzubieten schienen und durch die Analyse der freien Säure, sowie obiger Salze die Formel der Säure unzweifelhaft festgestellt ist.

Dagegen versuchte ich die Säure einer weiteren Reduktion zu unterwerfen; ich liess zunächst Natriumamalgam auf die mit Essigsäure angesäuerte alkalische und ammoniakalische Lösung der Säure einwirken; allein weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen fand Reaktion statt, wie aus der Atomgewichtsbestimmung der fractionirt gefällten Silbersalze hervor-

geht. Die Atomgewichtsbestimmung derselben gab folgende Prozentzahlen:

I. Fract. = 38,03 % Ag.

II. Fract. = 38,56 % Ag.

III. Fract. = 39,19 % Ag.

während die theoretische Menge des Silbergehalts für biazoxybenzoesaures Silber 39,85 % Ag. beträgt.

Ebensowenig wirkt Eisenvitriol auf die alkalische Lösung der Biazoxybenzoesäure ein, auch Schwefelwasserstoff bewirkt keine Reduktion; dagegen gelingt eine weitere Reduktion leicht mittelst Zinn und Salzsäure.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Biazoxybenzoesäure.

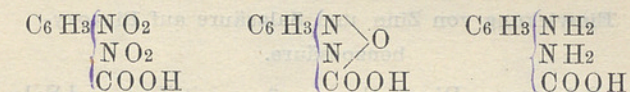
Bringt man Biazoxybenzoesäure mit Zinn und Salzsäure zusammen, so entsteht in der Kälte keine Reaktion, doch wird eine solche durch Erwärmen sofort eingeleitet. Die Säure löst sich allmählich auf und die vorher braune Flüssigkeit nimmt nunmehr eine gelbe Farbe an. Nach beendigter Reaktion wurde mit Wasser verdünnt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt. Das Filtrat wurde im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft und hinterliess dann schöne Nadeln von salzsaurer Diamidbenzoesäure, welche dem bekannten von Griess entdeckten Körper glichen und die äusserst empfindliche Reaktion sich noch in grosser Verdünnung beim Zusammenbringen mit salpetriger Säure gelb zu färben zeigten. Die Diamidbenzoesäure

wurde, um ihre Natur auch durch ein analytisches Resultat zu charakterisiren, in das Silbersalz übergeführt, welches bei 110⁰ getrocknet folgende Zahlen gab:

0.3995 gr. Substanz hinterliessen 0.1680 gr. metallisches Silber oder 42,05 % Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag =	41,70	42,05

Die Biazoxybenzoesäure ist somit nach zwei Seiten hin mit kristallisirbaren Substanzen in Verbindung gesetzt, sofern sie aus der Dinitrobenzoesäure entsteht und durch Zinn und Salzsäure in Diamidbenzoesäure übergeführt werden kann, und bildet demnach ein Mittelglied zwischen beiden Substanzen:



Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Biazoxybenzoesäure.

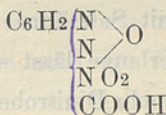
Bringt man trockene Biazoxybenzoesäure mit erwärmter rauchender Salpetersäure zusammen, so löst sich dieselbe unter lebhafter Erwärmung und Ausgabe rother Dämpfe allmählich auf. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und die Masse hierauf in Wasser gegossen. Es schied sich sofort rothe, dem Eisenoxydhydrat ähnliche Flocken ab, die nach dem Trocknen ein rothes amorphes Pulver bildeten, das sich ebenfalls in allen Lösungsmitteln unlöslich erwies. Der Körper löst sich in Alkalien und Ammoniak mit brauner Farbe auf,

gibt mit den Salzen der alkalischen Erden und Schwermetalle Niederschläge, die denen der Biazoxybenzoesäure sehr ähnlich sind. Wegen Mangel an Kristallisationsfähigkeit schien mir hier der beste Weg zur Erkennung der Reinheit die fraktionirte Fällung unlöslicher Salze. Die Säure wurde in Ammoniak gelöst und nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks mit Silbernitrat in zwei Fraktionen gefüllt:

I. 0.2012 gr. Substanz gaben 0.0689 gr. metallisches Silber oder 34,23 % Ag.

II. 0.1579 gr. Substanz gaben 0.0540 gr. metallisches Silber oder 34,18 % Ag.

Diese gutübereinstimmenden Zahlen führen für die freie Säure zu der Formel:



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ag	34,1,7	34,23	34,18

wornach die Säure als ein Mononitroderivat der Biazoxybenzoesäure aufzufassen ist.

Von Interesse ist noch das negative Verhalten dieser Nitroverbindungen gegen Reduktionsmittel. Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure hoffte ich eine Triamidobenzoesäure zu erhalten, doch bestätigte sich die Erwartung nicht; dieses Reduktionsmittel wirkt nämlich auch bei stundenlangem Erhitzen auf die Säure durchaus nicht ein.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Dinitrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 179°.

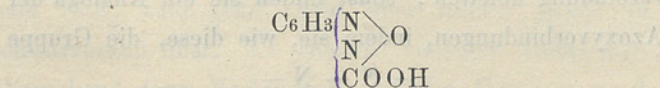
Die als Ausgangspunkt dienende Dinitrobenzoesäure wurde durch Oxydation von Dinitrotoluol mittelst rauchender Salpetersäure nach dem Verfahren von Tiemann und Judson¹⁾ dargestellt. Es wurde Binitrotoluol in Quantitäten von höchstens ein Gramm im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150° erhitzt. Nach einigen Stunden war die Oxydation vollendet. Der Inhalt der Röhren wurde auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, alsdann in kohlensaurem Natron gelöst und aus dieser Lösung mit Salzsäure die freie Säure gefällt. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Ausschütteln mit Aether noch mehr Dinitrobenzoesäure gewinnen. Die Säure zeigte sofort den richtigen Schmelzpunkt 179°.

Die so erhaltene Dinitrobenzoesäure wurde ebenfalls in Natronlauge gelöst und allmählich Stückchen von Natriumamalgam eingetragen; dabei zeigte diese Säure ein ihrer isomeren Verbindung ganz analoges Verhalten. Wie dort, so trat auch hier sofort Reaktion ein, indem die Flüssigkeit sich erwärmte und die vorher rothe Farbe der Lösung in eine braunschwarze umschlug. Abfiltrirt erhält man ebenfalls eine dunkle Lösung. Auf dem Filter bleibt nur wenig eines in-

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 3, S. 223.

differenten Harzes zurück. Durch verdünnte Salzsäure, Essigsäure und Schwefelsäure wird aus der alkalischen Lösung die freie Säure in Gestalt voluminöser schwarzer Flocken abgeschieden, und welche nach dem Trocknen ein schwarzes amorphes Pulver bildet. Sie löst sich in Alkalien und Ammoniak mit brauner Farbe auf und wird durch Säuren aus der Lösung wieder unverändert abgeschieden. Beim Erhitzen verpufft sie, jedoch nicht so heftig wie die aus der isomeren Dinitrobenzoesäure erhaltene Säure. Mit den löslichen Salzen der alkalischen Erden, sowie mit denen der Schwermetalle bildet sie ebenfalls Niederschläge. Die durch Zersetzung des Ammoniaksalzes mit Metallsalzen erhaltenen Niederschläge halten sehr hartnäckig Ammoniaksalze zurück und werden nur rein erhalten, wenn sie nach dem Trocknen noch mit Wasser gekocht und wiederholt ausgewaschen werden.

Wegen Mangel an Krystallisationsfähigkeit habe ich mich auch hier durch fraktionirte Fällung unlöslicher Salze von der Reinheit der Substanz zu überzeugen gesucht. Das durch Zersetzung des neutralen Ammoniaksalzes mittelst Chlorbaryum erhaltene Barytsalz gab für die freie Säure Zahlen, welche für die Formel:



sprechen, wonach dieselbe als eine isomere Diazoxybenzoesäure zu betrachten ist.

I. 0.2102 gr. Substanz gaben nach dem Ein-

dampfen mit Schwefelsäure 0.1050 gr. Ba SO₄ oder 29,36 % Ba.

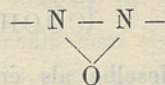
II. 0.1486 gr. Substanz gaben nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure 0.0766 gr. Ba SO₄ oder 30,30 % Ba.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	29,58	29,36	30,30

Das Barytsalz der Isobiazoxybenzoesäure zeigt ebenfalls die Eigenthümlichkeit, dass seine kleinsten Partikelchen bei 110—120° getrocknet noch stundenlang umherspringen.

Bei der gänzlichen Uebereinstimmung beider Säuren ist noch ihr Verhalten zu Zinn und Salzsäure wichtig. Während die gewöhnliche Biazoxybenzoesäure durch Zinn und Salzsäure mit Leichtigkeit in Diamidobenzoesäure übergeführt wird, wirkt dieses Reduktionsmittel auf die Isobiazoxybenzoesäure gar nicht ein.

Wie aus den Analysen beider Biazoxybenzoesäuren, sowie einiger ihrer Salze hervorgeht, unterscheiden sich dieselben von den aus den einfach nitrirten Benzolderivaten abgeleiteten Azoverbindungen dadurch, dass sie sich nur von einem Molekül Nitroverbindung ableiten, sonst bilden sie ein Analoga der Azoxyverbindungen, indem sie, wie diese, die Gruppe



enthalten, welche nach beiden Seiten hin mit dem Benzolrest durch Kohlenstoffbindung verkettet ist, woraus

sich auch die Beständigkeit dieser Verbindungen erklärt.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Dinitrobenzol.

Die Bildung schwarzer amorpher und nebenbei saurer Niederschläge, welche durch Einwirkung von Natrium auf Nitroverbindungen entstehen, scheint allgemein zu sein. Es wurden in dieser Hinsicht auch früher schon Beobachtungen gemacht. Merz und Coray¹⁾ erhielten solche amorphe Massen bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Dinitrobenzol. Geyger und Hofmann²⁾ erhielten bei Einwirkung von metallischem Natrium auf Chlornitrobenzol ebenfalls amorphe Massen.

Indem ich die Einwirkung von Natriumamalgam auf Dinitrobenzol versuchte, erwartete ich die Bildung eines analogen Körpers, wie ich ihn durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die beiden Dinitrobenzoesäuren erhielt, — allein die Erwartung bestätigte sich nicht.

Bringt man Dinitrobenzol in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zusammen, so tritt sofort Reaktion ein; die Masse erwärmt sich stark und je nach der Concentration färbt sich die Flüssigkeit bald blau, bald roth, bald grün, geht aber zuletzt immer in schwarzbraun über. Es entsteht vielleicht hiebei vorübergehend jene Verbindung, welche Perkin und

1) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1871, S. 891.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1872, S. 910.

Church¹⁾ durch Einwirkung von Zink auf eine alkoholische Lösung von Dinitrobenzol erhielten und sie als Dinitrosophenylin bezeichneten. Bringt man die Lösung, nachdem keine Einwirkung mehr stattfindet, in Wasser, so scheidet sich sofort ein schwarzer, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag aus, während die überstehende Flüssigkeit schwarzbraun gefärbt bleibt. Ich habe denselben zu wiederholten Malen dargestellt und mit Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff extrahirt, allein die Analysen waren ohne Uebereinstimmung. Besser gestalteten sich die Verhältnisse bei Untersuchung der alkoholischen Mutterlauge. Auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht sofort ein voluminöser schwarzer Niederschlag, der alle Eigenschaften einer Säure besitzt, sich in Alkalien und Ammoniak mit braunschwarzer Farbe auflöst und mit Metallsalzen Niederschläge gibt. Auch hier scheint der Hauptsache nach ein homogener Körper vorzuliegen, denn die Analyse der fraktionirt gefällten Salze sowohl als auch die Verbrennungen der in verschiedene Operationen dargestellten freien Säure stimmten unter einander günstig überein:

I. 0.2048 gr. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter blanker Kupferspirale 0.4630 gr. CO₂ und 0.0632 gr. H₂O.

II. 0.2548 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter blanker Kupfer-

¹⁾ Jahresber. für Chemie 1856, S. 607.

spirale 22 CC feuchtes Stickgas bei 15,6° C. und einem Barometerstand von 738^{mm}.

III. 0.1262 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0.2755 gr. CO₂ oder 61,25 0/0 C. und 0.271 gr H₂O oder 2,5 0/0 H.

IV. 0.1322 gr. Substanz gab bei der Verbrennung bei 17,5° C. und 735,8^{mm} Druck 11,5 CC feuchtes Stickgas oder 9,7 0/0 N.

Diese Zahlen führen zu der einfachsten Formel:

	C ₃₀ H ₂₀ N ₄ O ₉					
	Berechnet		Gefunden			
			I	II	III	IV
C ₃₀	360	62,06	61,7	—	61,25	—
H ₂₀	20	3,44	3,4	—	2,5	—
N ₄	56	9,65	—	9,8	—	9,7
O ₉	144	24,85	—	—	—	—
	580	100,00				

Da obige Formel nur aus Analysen erhalten wurde, jedoch nicht durch Darstellung von Substitutionsprodukten bestätigt werden konnte, so kann ich natürlich kein besonderes Gewicht auf dieselbe legen.

In Uebereinstimmung mit der geringen Menge Stickstoff steht es, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam sich immer Ammoniak entwickelte. Beim Kochen mit Natriumamalgam entwickelt sich ebenfalls Ammoniak; auch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure gab keine untersuchbaren Resultate.

In ähnlicher Weise wirkt Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Dinitrotoluol ein, ohne jedoch untersuchbare Produkte zu liefern.

II.

Zur Kenntniss der Mercaptanester.

Die Mercaptane zeigen in ihrem chemischen Verhalten grosse Analogie sowohl mit den Alkoholen als auch mit den Säuren; während aber in ihrer Zusammensetzung die Analogie derselben mit den Alkoholen eine entschiedenere und augenfälligere ist, gleichen sie in ihrem Verhalten gegen Basen eher den Säuren, denn ihre Metallderivate besitzen nicht die Zersetzbarkeit der Alcoholate, vielmehr die Beständigkeit der Salze. Ein grosses Interesse schien mir hienach die Frage nach dem chemischen Verhalten der Ester der Mercaptane zu beanspruchen. Ueberwiegt hier die Analogie mit den Alkoholen, so müssten diese Verbindungen die Beständigkeit der gewöhnlichen Ester besitzen; gleichen aber die Mercaptane wie in ihrem Verhalten gegen Basen so auch gegen Säureradikale eher den Säuren, so müssten die Mercaptane nicht den gewöhnlichen Estern gleichen, sondern den chemischen Charakter der Säureanhydride besitzen.

Eine weitere interessante Frage knüpfte sich an die Einwirkung der Alkalien auf Mercaptanester. Es fragte sich, ob dieselben in Thiosäure und Alkohol, oder in Sauerstoffsäure und Mercaptan zerfallen würden.

Derartige Fragen machten den Wunsch rege, Mercaptane darzustellen, zumal derartige Verbindungen

bisher nur äusserst spärlich bekannt waren. Ich habe in dieser Richtung Versuche angestellt, deren Ergebnisse im Folgenden mitgetheilt sind.

Einwirkung von Chloracetyl auf Benzolsulphydrat.

— Thiophenolessigäther. —

Das zur Untersuchung erforderliche Benzolsulphydrat wurde nach der Methode von Vogt ¹⁾ durch Reduktion von Benzolsulfonchlorid mit Zink und verdünnter Schwefelsäure erhalten. Das bei 165—167⁰ C. übergehende Produkt wurde zur Untersuchung verwendet.

Uebergiesst man Benzolsulphydrat mit etwas mehr als der theoretischen Menge Chloracetyl, so beginnt nach einiger Zeit die Reaktion schon in der Kälte, es entweichen Ströme von Salzsäure, während das Benzolsulphydrat allmählig in Lösung geht. Zur Vollendung der Reaktion wird noch einige Zeit am aufsteigenden Kühler erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Giesst man nach beendigter Reaktion das Produkt in Wasser, so scheidet sich sofort ein schweres Oel aus, das sich am Boden des Gefässes ansammelt und welches, nachdem es mehrere Mal mit Wasser gewaschen ist, über Chlorcalcium getrocknet wird. Sein Siedpunkt liegt bei 228—230⁰C.; die Ausbeute ist die theoretische; durch einmalige Destillation ist der Aether vollkommen rein; es gehen nur noch wenig Tropfen von 230—231⁰ C.

1) Annalen für Chemie 119, S. 142.

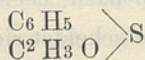
über. Er bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem, unangenehm, an Benzolsulphydrat erinnernden Geruch; angezündet brennt sein Dampf mit russender Flamme. In Wasser ist der Aether vollkommen unlöslich, löst sich dagegen mit Leichtigkeit in Alkohol und Aether. Beim Stehen an der Luft zersetzt er sich allmählig, und bei längerem Stehen scheiden sich Krystalle von Benzolbisulfid aus. Concentrirte Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure wirken unter Zersetzung sehr heftig auf den Aether ein.

Die Analyse des bei 228 — 230° C. übergehenden Oeles gab folgende Zahlen:

I. 0.4486 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd 0.2826 gr. CO₂ oder 63,05 % C und 0.2154 gr. H₂O oder 5,33 % H.

II. 0.1916 gr. Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach Carius 0.2980 gr. Ba SO₄ oder 20,87 % S.

Diese Zahlen führen zu der Formel:



wonach die Verbindung als Thiophenollessigäther zu betrachten ist.

		Berechnet		Gefunden	
				I	II
Cs	96	63,15		63,05	—
Hs	8	5,26		5,33	—
S	32	21,06		—	20,87
O	16	10,53		—	—
		<hr/>			
		152	100,00		

Wasser wirkt bei wochenlangem Stehen in der Kälte nur wenig auf den Aether ein, doch tritt allmählig eine Zersetzung unter Bildung von Thiophenol ein.

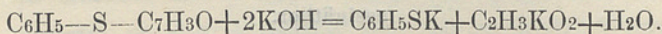
Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf Thiophenol-
essigäther.

Lässt man Kalilauge mit Thiophenol-essigäther bei Luftabschluss mehrere Tage stehen, so nimmt das Oel allmählig ab und in der Lösung wird durch Salzsäure allmählig ein starker Niederschlag von Thiophenol hervorgebracht. Rascher geht die Zersetzung durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf den Aether in der Hitze vor sich. Bringt man Thiophenol-essigäther mit einem Ueberschuss von concentrirter Kalilauge in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler zusammen, so löst sich der Aether allmählig auf. Zum Nachweis der Spaltungsprodukte wurde mit Schwefelsäure angesäuert, hierauf mit Wasser verdünnt und die Masse der Destillation unterworfen. Es gingen hiebei mit den Wasserdämpfen Oeltropfen über. Das Oel wurde von der Flüssigkeit abgehoben und getrocknet und erwies sich als Thiophenol. Mit Quecksilberoxyd bildete es unter Erhitzung ein weisses Salz. Mit concentrirter Schwefelsäure gab es die charakteristische Farbenreaktion. In alkoholischer Lösung gab es mit Silber-, Quecksilber-, Blei- und Kupfersalzen jene für das Mercaptan charakteristischen Niederschläge.

Die von Thiophenol befreite saure Flüssigkeit ent-

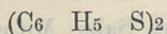
hielt Essigsäure, welche in das Bariumsalz übergeführt und durch die charakteristische Reaktion mit Eisenchlorid erkannt wurde.

Es sind hienach die Spaltungsprodukte des Thiophenolessigäthers durch concentrirte Kalilauge Thiophenol und Essigsäure:



Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzolsulphydrat.

In der Hoffnung den entsprechenden Benzoessäureäther zu erhalten, liess ich auf Benzolsulphydrat die theoretische Menge Chlorbenzoyl einwirken. In der Kälte fand keine Einwirkung statt, das Gemisch wurde daher einige Zeit in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühler versehen erhitzt. Als eine Probe hievon herausgenommen wurde, erstarrte dieselbe sofort zu einem Krystallbrei, der sehr stark den Geruch von Chlorbenzoyl zeigte. Die Krystalle wurden zwischen Filtrirpapier gut abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sich hübsche lange Nadeln ausschieden. Der Schmelzpunkt derselben liegt zwischen 55 und 56°C. Die Analyse der Substanz gab Zahlen, die zu der Formel:



führen. Es entsteht hienach durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzolsulphydrat kein Benzoessäureäther, sondern als Hauptprodukt Benzolbisulfid. Diese Reaktion spricht aufs Neue für die grosse Neigung des Benzolsulphydrats in Benzolbisulfid überzugehen und ist

wie die schon bekannte und so auffallende Bildung des Benzobisulfids aus Benzolsulphydrat und alkoholischem Ammoniak wohl nur auf eine durch das jeweiligen zugesetzte Reagens begünstigte Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zurückzuführen.

Die damit angestellten Analysen gaben folgende Zahlen:

I. 0.2561 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei 0.6278 gr. CO₂ oder 66,87 % C und 0.1152 gr. H₂O oder 4,9 % H.

II. 0.1602 gr. Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius 0.3502 gr. Ba SO₄ oder 29,62 % S.

Berechnet			Gefunden	
			I	II
C ₁₂	144	66,06	66,87	—
H ₁₀	10	4,58	4,9	—
S	32	29,36	—	29,62
	218	100,00		

Es schien mir von Interesse, auch die analogen Reaktionen bei Körpern der Fettreihe zu versuchen und ich habe hiezu das Aethylmercaptan, welches sich am leichtesten darstellen lässt, gewählt.

Einwirkung von Chloracetyl auf Aethylsulphydrat.

— Thioäthylacetat. —

Dieser Aether wurde früher von Lukaschewicz ¹⁾ durch Einwirkung von Chloracetyl auf Natriummercaptid

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1868, S. 641.

erhalten; derselbe sollte sich einfacher analog dem Thiophenolessigäther durch directe Einwirkung von Chloracetyl auf Aethylsulphydrat erhalten lassen, was auch nach nachstehendem Versuch der Fall ist.

Das zur Untersuchung verwendete Aethylsulphydrat wurde nach der Methode von Liebig¹⁾ durch Einwirkung von Kaliumsulphydrat auf äthylschwefelsauren Kalk erhalten. Die Ausbeute ist hiebei ziemlich günstig. Man erhält auf diese Weise vollkommen reines Aethylsulphydrat vom constanten Siedpunkt 36° C, während bei Anwendung anderer äthylschwefelsaurer Salze, so namentlich des äthylschwefelsauren Kali immer eine beträchtliche Menge Schwefeläthyl gebildet wird.

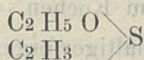
Bringt man Aethylsulphydrat mit Chloracetyl in einen Kolben, der mit aufsteigendem Kühler versehen ist, so tritt nach einiger Zeit schon von selbst Reaktion ein; die Masse erwärmt sich, und zu gleicher Zeit entweichen Ströme von Salzsäure, während sich das Aethylsulphydrat löst und die Mischung eine durchsichtige Flüssigkeit bildet. Zur Vollendung der Reaktion wird noch einige Zeit am aufsteigenden Kühler erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung beendigt ist. Giesst man nach beendigter Reaktion die Mischung in Wasser, so scheidet sich sofort ein Oel aus, welches auf dem Wasser schwimmt; dasselbe wird mit Wasser gewaschen über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

¹⁾ Liebig, Annalen für Chemie Bd. 11, S. 14.

Die Ausbeute ist hierbei fast die theoretische; es destillirt fast alles zwischen 114—116° C. (Lukaschewicz fand den Siedpunkt bei 111° C.), nur wenige Tropfen gehen noch zwischen 116—118° C. über. Das Oel besitzt einen eigenthümlichen an Aethylsulfhydrat erinnernden Geruch, ist mit Wasser nicht mischbar, dagegen löst es sich leicht in Alkohol und Aether; es destillirt beim Erhitzen vollkommen unzersetzt, auch über seinen Siedpunkt erhitzt, erleidet es keine Zersetzung; angezündet brennt sein Dampf mit bläulicher Flamme. Concentrirte Salpetersäure wirkt unter Zersetzung äusserst heftig auf das Oel ein, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von schwefliger Säure allmählich auf.

Da noch keine Analysen desselben bekannt sind, so möge folgende Schwefelbestimmung hier Platz finden: 0.2589 gr. Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius 0.3510 gr. BaSO₄ oder 30,33% S.

Diese Zahl stimmt mit der Formel



überein, wonach diese Verbindung als Thioäthylacetat aufzufassen ist.

Berechnet		Gefunden
C ₄ H ₈ O : 72	69,22	—
S : 32	30,78	30,33
<hr/>		
104	100,00	

Mit diesem Resultat steht die Angabe von Kekulé¹⁾ über die Existenz eines Thiaccetsäureäthers in Widerspruch. In seiner hochwichtigen „Notiz über eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer Säuren“ gibt Kekulé an, dass durch Einwirkung von Fünffach Schwefelphosphor auf Essigäther sich unter äusserst heftiger Einwirkung ein Thiaccetsäureäther bilde vom Siedpunkt ca. 80° C. Da Kekulé sonst keine näheren Angaben über diesen Körper gemacht hat, so versuchte ich denselben nach seiner Angabe darzustellen, um ihn mit dem beschriebenen Produkte vergleichen zu können.

Als ich auf käuflichen, über Kalk getrockneten Essigäther Fünffach-Schwefelphosphor einwirken liess, fand in der That, wie Kekulé angibt, stürmische Einwirkung statt; allein diese war, wie ich mich bald überzeigte, nur durch den Gehalt an Alkohol bedingt. Als ich den Essigäther durch andauerndes Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium von Alkohol befreit hatte, übte er auf Fünffach-Schwefelphosphor nicht die mindeste Wirkung aus. Bei andauerndem Kochen wurde zwar eine geringe Menge schwefelhaltiger organischer Verbindungen erzeugt, aber der Hauptmenge nach blieb der Essigäther selbst bei dieser Behandlung unverändert. Es ist daher kaum zu bezweifeln, dass die Angabe von Kekulé, Essigäther wirke sehr heftig auf Schwefel-

1) Annalen der Chemie Bd. 90, S. 209.

phosphor ein, dadurch hervorgerufen ist, dass Kekulé mit einem mit Alkohol verunreinigten Essigäther arbeitete.

Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf Thioäthylacetat.

Während sich Aethylsulphydrat mit Leichtigkeit schon in der Kälte in Kalilauge und concentrirtem Barytwasser auflöst, wirkt concentrirte Kalilauge erst bei längerem Erhitzen zersetzend auf den Aether ein.

Uebergießt man Thioäthylacetat mit concentrirter Kalilauge und bringt die Mischung in einen Kolben, der mit aufsteigendem Kühler versehen ist, so löst sich nach mehrstündigem Erhitzen der Thioäthyläther vollkommen auf, während zu gleicher Zeit der eigenthümliche Geruch des Aethers verschwindet; in der Lösung entsteht durch Salzsäure sofort eine ölige Abscheidung von Aethylsulphydrat.

Zur Nachweisung der Spaltungsprodukte wurde die Flüssigkeit mit dem etwa zehnfachen Volumen Wasser verdünnt und unter guter Abkühlung durch einen aufsteigenden Kühler verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, worauf sich sofort der Geruch von Aethylmercaptan bemerklich machte. Das Gemisch wurde hierauf auf dem Wasserbade abdestillirt. Es ging sofort ein Oel über, das den Geruch des Aethylmercaptans zeigte und auch durch die charakteristischen Reaktionen erkannt wurde. Es gab in alkoholischer Lösung mit Bleisalzen einen rothen und mit Queck-

silbersalzen einen gelben Niederschlag. Ein Theil des Oeles wurde in Alkohol gelöst und mit Quecksilberoxyd versetzt; nach dem Abfiltriren und Verdunsten des Alkohols blieben hübsche blendendweisse Blättchen von Quecksilbermercaptid zurück, deren Schmelzpunkt bei 85° C. lag.

Nachdem das Aethylmercaptan auf dem Wasserbade abdestillirt war, wurde der Retortenrückstand über freiem Feuer abdestillirt, das saure Destillat wurde mit Barythydrat versetzt und der Ueberschuss desselben durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Die Flüssigkeit wurde hierauf auf ein kleines Volumen eingedampft und zeigte beim Zusammenbringen mit Eisenchlorid die charakteristische Reaction der Essigsäure, sich mit Eisenoxydsalzen roth zu färben. Die Identität mit Essigsäure wurde ausserdem durch eine Analyse des Silbersalzes nachgewiesen: 0.1012 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.0652 gr. metallisches Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	64,67%	64,42%

Die Zersetzung des Thioäthylacetats durch Kalilauge ist hienach ganz analog der Spaltung des Thiophenolessigäthers; wie dieser sich in Thiophenol und Essigsäure spaltet, so liefert jenes hiebei Aethylsulhydrat und Essigsäure:

