

d) Der Isobutyläther schmilzt schon bei 71—72°; er wird aus Ligoïn in Form warzenförmiger Gebilde erhalten.

e) Der Benzyläther krystallisirt aus Chloroform-Ligoïn in gelblich gefärbten rhomboïdischen Blättchen, die sehr schön ausgebildet sind, und bei 128° schmelzen.

Freiburg i./B., den 1. Februar 1885.

### 56. C. Willgerodt: Ueber *p*-Nitrophenylmercaptan

$C_6H_4(SH)(NO_2)$  und *p*-Nitrophenyldisulfid  $(C_6H_4NO_2S)_2$ .

(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Versetzt man *p*-Nitrochlorbenzol mit einer alkoholisch-wässrigen Kaliumsulfidlösung, so tritt selbst bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald Gelbfärbung, veranlasst durch das Entstehen des Kaliummercaptides, ein. Die Umsetzung vollzieht sich rascher beim Erwärmen der alkoholischen Lösung nach folgender Gleichung:  $C_6H_4(NO_2)Cl + K.S.K = C_6H_4(NO_2)SK + KCl$ . Es ist indessen nicht rathsam, durch längeres Kochen die Umsetzung vollständig herbeiführen zu wollen, weil auch hier der Sauerstoff der Luft oxydirend auf die entstehende Verbindung einwirkt und sie in Mononitrophenyldisulfid verwandelt. Aus diesem Grunde koche man nur einige Minuten am Rückflusskühler und versetze alsdann die dunkelgelbe Lösung mit Wasser. Es wird dadurch das noch unveränderte Nitrochlorbenzol im Verein mit Schwefel und Nitrophenyldisulfid ausgefällt, während das Kaliummercaptid in Lösung bleibt.

Beim Uebersäuren des Filtrates mit Salzsäure fällt das Mercaptan nach kurzer Zeit fast vollständig aus; dasselbe wird, um es ganz rein zu erhalten, nochmals in wässriger Lauge gelöst und nach dem Filtriren abermals mit Salzsäure gefällt. Zur Verhütung der Oxydation dieser Substanz hat man sofort zu filtriren und den Rückstand zwischen Fließpapier zu pressen und schliesslich über Chlorcalcium zu trocknen.

Das *p*-Nitrophenylmercaptan schmilzt bei 77°; steigert man die Temperatur beim Schmelzen auf 210°, so oxydirt sich die Verbindung, was daraus zu ersehen ist, dass die beim Abkühlen des Röhrchens erstarrte Masse bei der zweiten Schmelzpunktnahme erst zwischen 150 und 160° schmilzt. — Die mittelst Salzsäure aus der alkalischen Lösung gefällten Krystalle sind äusserst klein und erscheinen fast

amorph, sie werden aber besser ausgebildet, wenn man sie in Aether, Chloroform oder Aceton löst und die Lösungsmittel verdunsten lässt. In Wasser und Alkohol löst sich das Mercaptan beim Erwärmen reichlich; Aether, Chloroform und Aceton nehmen es sehr leicht schon in der Kälte auf; Eisessig und Ligoïn vermögen selbst beim Kochen nur wenig davon zu lösen. Beim Kochen wässeriger und alkoholisch-saurer Lösungen verwandelt sich das Mercaptan durch den Luftzutritt in das Disulfid.

Uebergiesst man das Sulphydrat mit den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden, so erhält man in allen Fällen gelbe Mercaptidlösungen. Die von mir dargestellten Mercaptide des Silbers, des Bleies, des Kupfers und des Nickels sind in Wasser unlöslich. Das Silbersalz ist grau, das Bleisalz orange, das Kupfersalz grünlich gelb, das Nickelsalz aber sehr schön braunroth gefärbt.

Beim Titriren des Mercaptans mit Chamaeleon werden genaue Resultate erhalten. Die abgewogenen Mengen werden zu diesem Zwecke in einem Becherglase mittelst einer Lauge gelöst und darauf mit verdünnter Schwefelsäure wieder abgeschieden und stark übersäuert. Ist dies geschehen, so wird mit Chamaeleon sofort auf roth titirt. Der Schluss der Umsetzung wird sehr scharf angezeigt; so entsprachen 0.0825 g Mercaptan 0.0594 g Eisen und 0.0450 g dieser Substanz 0.03201 g des Metalles. Es wurden somit 10.28 pCt. und 10.1 pCt. Sauerstoff beim Titriren des *p*-Nitrophenylmercaptans verbraucht. Berechnet man auf 1 Molekül dieser Verbindung 1 Sauerstoffatom, so ergeben sich 10.32 pCt.

Der beim Titriren auftretende Niederschlag ist weiss und schmilzt nach dem Trocknen bei 180—181°. Fügt man, sobald die erste Röthung nach einigem Stehen wieder verschwunden ist, wiederum Chamaeleonlösung hinzu, so wird der weisse Niederschlag gefärbt. Das *p*-Nitrophenylmercaptan verhält sich hiernach beim Titriren fast ganz so wie die Thiopikrinsäure.

Die Verbrennung und Schwefelbestimmung des Mercaptans lieferte folgende Daten:

	Gefunden	Berechnet
C	46.2	46.4 pCt.
H	3.0	3.2 „
S	20.7	20.65 „

Schliesslich sei noch bemerkt, dass sich dies Mercaptan durch einen charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch auszeichnet, der an die Muttersubstanzen erinnert, und dass es, wenngleich es die Haut intensiv gelb färbt, ebenso wie seine Alkalisalze, zum Färben niemals Verwendung finden wird.

Das *p*-Nitrophenyldisulfid,  $(C_6H_4NO_2S)_2$ , entsteht bei der Darstellung des obigen Mercaptans und kann von diesem in der bereits angedeuteten Weise leicht getrennt werden. Man kann es darstellen durch Oxydation des Sulfhydrates.

Gereinigt, krystallisirt dieses Disulfid in farblosen, kurzen, flächenreichen, wohl ausgebildeten Prismen aus Eisessig und schmilzt bei  $181^\circ$ ; in kochendem Alkohol ist es löslich.

Freiburg i./B., den 1. Februar 1885.

#### 57. E. Ostermayer: Zur Kenntniss der Dichinolyline.

(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zufolge der von verschiedenen Seiten in diesen Berichten und den »Wiener Monatsheften« publicirten Abhandlungen über das aus Benzidin erhaltene Dichinolylin, in welchen entgegen der Meinung W. Roser's diese Base als identisch mit dem Weidel'schen  $\alpha$ -Dichinolylin angesprochen wurde, hat Hr. Roser inzwischen (diese Berichte XVII, 2767) seine frühere Behauptung durch neue experimentelle Belege zu beweisen gesucht. Durch seine erste Publikation (diese Berichte XVII, 1817) war die Identität oder Nichtidentität noch keineswegs festgestellt.

Der Weg, den Hr. Roser nunmehr einschlug, um seiner Ansicht Geltung zu verschaffen, war allerdings auch der zunächst gebotene.

Es musste der Nachweis geliefert werden, dass das Weidel'sche Dichinolylin unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wirklich kein Dijodmethyolat gebe.

Die krystallographischen Verschiedenheiten bei der sonst gleichen Krystallform beider Basen wären an und für sich wohl nur von untergeordneter Beweiskraft.

Hr. Weidel war so freundlich mir auf meine Bitte einige Gramm seines  $\alpha$ -Dichinolylins zu überlassen und habe ich damit versucht, das Jodmethyolat darzustellen, und zwar im geschlossenen Rohr. Nach zweistündigem Erhitzen auf  $120^\circ$  bestand der Inhalt nach dem Erkalten aus einem Gemisch von hellgelben und dunkeln Nadeln. Ein nochmaliges Erhitzen änderte nichts an dieser Thatsache. Trotz allen Bemühungen konnte ich jedoch aus diesem Gemisch kein constantes analysenreines Produkt erhalten und da ich den anderen Theil des