

Sehr leicht kann dagegen Furfuracrylsäureäther nach einem ähnlichen Verfahren gewonnen werden, wie ich es vor Kurzem ¹⁾ für die Darstellung des Zimmtsäureäthers in Anwendung gebracht habe. Zu überschüssigem reinem Essigäther (etwa 6 Moleküle) bringt man unter Eiskühlung drahtförmiges Natrium (1 Atom) und lässt die berechnete Menge (1 Molekül) Furfurol allmählich zutropfen, indem man durch fortgesetztes Kühlen und öfteres Umschwenken des Kolbens den Eintritt einer lebhafteren Reaction möglichst zu vermeiden sucht. Wenn alles Natrium verschwunden ist, lässt man die dunkelbraun gefärbte Mischung noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, fügt dann die äquivalente Menge Eisessig (1 Molekül) und darauf Wasser hinzu. Die aufschwimmende Schicht wird abgehoben, mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Durch 2—3maliges Destilliren erhält man den Furfuracrylsäureäther als ein schwachgelbliches Oel, welches ohne Zersetzung bei 233—235° ²⁾ siedet. Die Ausbeute an einmal destillirtem Aether (Sdp. 228—235°) betrug 25 g aus 40 g Furfurol.

Die aus dem Aether durch Verseifung dargestellte Säure schmolz, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Marckwald, Jaffé und Cohn ³⁾, bei 139—140° und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_3$
C	60.68	60.87 pCt.
H	4.52	4.35 »

Noch mag bemerkt werden, dass Condensationen der vorbeschriebenen Art sich glatt nur beim Essigäther vollziehen und dass bei dessen Homologen die Ausbeute in dem Maasse abnimmt, wie das Moleculargewicht der betreffenden Säure steigt.

24. B. Ebert und Ed. Kleiner: Ueber Disulphydrate und Dirhodanate des Naphtalins.

(Eingegangen am 10. Januar.)

Mit dem Studium der aus den Disulfonsäuren (resp. aus ihren Dichloriden) des Naphtalins sich ableitenden Disulphydrate und Dirhodanate beschäftigt, bemerke ich, dass sich im Heft No. 12 dieser Berichte XXIII eine Abhandlung von L. Grosjean befindet (p. 2370), die die Darstellung des α -Disulphydrates enthält, und veranlasst mich

¹⁾ L. Claisen, diese Berichte XXIII. 976.

²⁾ Nach Marckwald bei 228—230°; diese Berichte XXI, 1404.

³⁾ Diese Berichte XX, 2316 u. 2812.

dies, schon jetzt die Resultate einer Arbeit mitzuthellen, die bereits im Jahre 1877 auf meine Veranlassung durch Hrn. C. Ed. Kleiner¹⁾ im Laboratorium der Staatsapothek in Bern ausgeführt und von Genanntem für seine Inaugural-Dissertation benutzt, bis jetzt aber noch nicht veröffentlicht wurde, die ich eigentlich im Zusammenhange mit meinen gegenwärtigen, noch nicht abgeschlossenen Arbeiten zu publiciren gedachte.

Das sogenannte α -Disulfonsäuredichlorid des Naphtalins β_1 - β_4 von Ebert und Merz (Schmp. 157—158°) wurde in ein siedendes Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen, da aber die Reduction auf diese Weise sehr langsam von Statten ging, wurde das Chlorid in Eisessig gelöst (1:20) und nach und nach unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit ca. 10 Theilen Zinkstaub versetzt. Vor vollständigem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde der überschüssige Zinkstaub durch Salzsäure in Lösung gebracht, mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Dimercaptan abfiltrirt, gewaschen, durch Pressen zwischen Papier gereinigt und in kochendem Alkohol gelöst (nachdem Versuche, es mit Aether auszuschütteln oder mit Wasserdampf überzutreiben, nicht befriedigend ausgefallen waren).

Durch Zusatz von alkoholischem Bleiacetat wurde aus der alkoholischen Dimercaptanlösung gelbes Bleidimercaptid gefällt und dieses, nach längerem Auskochen mit Wasser, sowie Nachwaschen mit Alkohol und Aether, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem erhaltenen Niederschlage konnte nach gutem Auswaschen und Absaugen das Disulfhydrat durch Digeriren mit absolutem Alkohol extrahirt und nach dem Abdestilliren des letzteren rein gewonnen werden.

Es wurde so als lockere, schneeweisse Krystallmasse erhalten. Bei vorsichtigem Erhitzen zwischen Uhrgläsern sublimirt es in lebhaft glänzenden, farblosen Schüppchen. Schmelzpunkt 173—174°²⁾. Der Geruch ist schwach, haftet aber beim Reiben zwischen den Fingern lange an. Löslich in Aether, heissem Alkohol (schwierig in kaltem), Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aetzalkalien; beim Verdünnen der alkalischen Lösungen mit Wasser wird es abgeschieden.

Die Ausbeute betrug ungefähr 5 pCt. der Theorie. Die Bestimmung des Schwefelgehaltes nach Carius ergab ungenügende Resultate und wurde daher die Kolbe'sche Methode: Schmelzen mit Kaliumchlorat und Natriumcarbonat angewendet.

Aus Vorstehendem ist die Uebereinstimmung der erhaltenen Resultate mit denen L. Grosjean's ersichtlich.

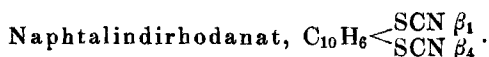
¹⁾ C. Ed. Kleiner, Inaug.-Dissertation, Bern 1877: Ueber α -Disulfhydrat und Dirhodanat des Naphtalins.

²⁾ L. Grosjean, diese Berichte XXIII. 2370 giebt an 180—181°.

Ber. für $C_{10}H_6(SH)_2$		Gefunden			
C	62.50	62.48	62.44	—	— pCt.
H	4.16	4.20	4.18	—	— „
S	33.33	—	—	33.41	33.47 „

Das Bleidimercaptid ist ein orangegelbes Pulver, welches die Eigenschaft des β -Naphtalinmonomercaptides theilt, bei einem Ueberschuss an essigsauerm Blei von letzterem mit niederzureissen¹⁾, längeres Auskochen mit Wasser und Waschen mit Alkohol und Aether hinterlassen die reine Verbindung.

Ber. für $C_{10}H_6S_2Pb$		Gefunden	
Pb	52.14	51.7	pCt.



Das fein zerriebene Bleidimercaptid wurde in Alkohol suspendirt und durch Einleiten von Chloreyan in das Dirhodanat übergeführt (vergl. Billeter l. c. Darstellung von Monorhodanat).

Die Einwirkung des Chloreycans geht unter Wärmeentwicklung vor sich und ist beendet, wenn die gelbe Farbe des Mercaptides in die rein weisse des Chlorbleis übergegangen ist. Letzteres wurde durch Abfiltriren abgeschieden, der Alkohol der Dirhodanatlösung in mässiger Wärme verdunstet, der Rückstand mit etwas erwärmtem Eisessig aufgenommen und durch Wasserzusatz das Dirhodanat in kleinen Flöckchen abgeschieden, die nach gutem Auswaschen und Abpressen im Vacuumexsiccator getrocknet wurden.

Es stellte so eine weisse, filzige, voluminöse, geruchlose Masse dar. Schmelzpunkt 78° . Löslich in Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, aus letzterem in büschlig gruppirten Nadelchen anschiessend. Es lässt sich nicht sublimiren und ist nicht unzersetzt flüchtig.

Versucht man es aus seiner alkoholischen Lösung direct durch Wasserzusatz abzuscheiden, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, die sich auch nach mehrtägigem Stehen nicht klärt.

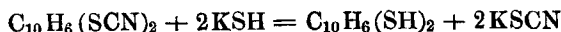
Das Dirhodanat ist schwer verbrennlich, es musste ihm daher bei der Elementaranalyse etwas arsenige Säure beigemischt werden. Die Schwefelbestimmungen sind nach der Carius'schen Methode, die Stickstoffbestimmungen theils volumetrisch, theils nach Varrentrapp-Will (11.3 pCt. Stickstoff) ausgeführt worden.

Ber. für $C_{10}H_6(SCN)_2$		Gefunden		
S	26.45	26.67	26.58	— pCt.
N	11.57	11.49	11.66	11.3 „

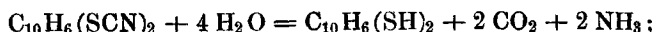
¹⁾ vergl. Billeter, diese Berichte VIII, 763.

Eine alkoholische Lösung des Dirhodanates, gemischt mit einer alkoholischen Kaliumsulfhydratlösung, giebt nach dem Verdünnen mit Wasser eine Abscheidung von Dimercaptan (identificirt durch Schmelzpunkt und Fällung von gelbem Bleidimercaptid), in Lösung bleibt Rhodankalium, nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid nachweisbar.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in geschlossenem Rohr auf 180° zersetzt sich das Dirhodanat nach dem Schema:



welche Reactionsproducte in bekannter Weise nachgewiesen werden konnten.

Ich bin augenblicklich mit weiteren Arbeiten in derselben Richtung beschäftigt und habe bereits das Disulfhydrat und Dirhodanat der sogenannten β -Naphtalindisulfosäure hergestellt, über welche ich nächstens weiter berichten werde; das Disulfhydrat ist allerdings (wie auch Grosjean l. c. findet), schwierig herzustellen, doch erhält man es ebenfalls durch Zusatz von Zinkstaub zu kochender Eisessiglösung des Dichlorides.

Selbstverständlich nehme ich von einer Ausdehnung meiner Arbeit über sonstige Derivate des α -Disulfhydrates mit Rücksicht auf die Publication des Hrn. Grosjean Abstand.

Zürich. Laboratorium der Universität.

25. Max Stuhl: Neue automatische Quecksilberluftpumpe mit Vorrichtung für selbstthätigen Betrieb mittelst Wasserdrucks¹⁾.

(Eingegangen am 2. Januar.)

Bei den verschiedenen Constructionen von Quecksilberluftpumpen hat es sich von jeher als ein grosser Uebelstand herausgestellt, dass man beim Arbeiten mit denselben durch das ständige Heben und Senken, resp. durch Hochwinden des Quecksilbergefässes viel Zeit verlieren musste, was nicht nur sehr unbequem und sehr hindernd ist, sondern auch die Arbeitskraft eines Mannes vollständig in An-

¹⁾ Deutsches Reichspatent.