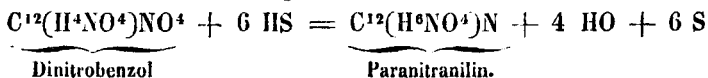


ich nur eine ziemlich unbedeutende Quantität desselben zu meiner Verfügung hatte. Auch stellte ich diese Verbindung eigentlich in der Absicht dar, um zu erfahren, ob sie, gleich wie das Pyrotartaronitril, Veranlassung zur Entstehung des Nitrilanilins geben könnte; ich habe aber in dieser Hinsicht eine entschieden verneinende Antwort erhalten. Beim Kochen mit einer Sodalösung, welche auch caustisches Natron enthielt, wurde die Nitroverbindung leicht aufgelöst, erlitt aber sonst keine Veränderung.

Ueber die Einwirkung des Schwefelammoniums auf das Paranitrilanilin; von *Demselben*.

Der Reductionsproceß, wobei das Dinitrobenzol in das von Muspratt und Hofmann entdeckte Nitrilanilin, für welche Verbindung ich die Benennung Paranitrilanilin gebraucht habe, übergeführt wird, beruht bekanntlich auf einer Zersetzung des Schwefelwasserstoffs, bei welcher Schwefel abgeschieden und Wasser neben der neuen Base gebildet wird. Derselbe wird durch folgendes Schema veranschaulicht :

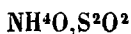


Indessen zeigten sich bei meinen Versuchen, die Muspratt-Hofmann'sche Basis zu bereiten, einige Erscheinungen, welche vermuthen ließen, daß der wirkliche Verlauf bei ihrer Bildung nicht ganz genau mit dieser theoretischen Voraussetzung übereinstimmen möchte.

Ich habe geglaubt, jene Erscheinungen etwas genauer verfolgen zu müssen, zumal das reducirende Vermögen des

Schwefelammoniums von allgemeinerer Bedeutung für die Bildung organischer Basen ist.

1) Löst man Dinitrobenzol in Alkohol auf, sättigt diese Lösung mit Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff in dieselbe, so fangen nach einiger Zeit, wenn das Ammoniak nahe gesättigt ist, krystallinische Schuppen sich abzuscheiden an, welche in der rothgefärbten Auflösung möglicherweise mit Schwefel verwechselt werden könnten, die aber auf einem Filtrum gesammelt und mit Alkohol gewaschen ganz weifs werden, in Wasser sich äufserst leicht auflösen und als *unterschwefligsaures Ammoniumoxyd* erkannt werden können. Ich habe dieselben im hiesigen Laboratorium analysiren lassen und gefunden, dafs sie nach der Formel



zusammengesetzt sind, eine Verbindung, die meines Wissens bis jetzt nicht untersucht worden ist, denn Rammelsberg's Analyse *) bezieht sich auf ein wasserhaltiges Salz.

2) Wird die von den Krystallen abfiltrirte, rothgefärbte Auflösung abgedampft, so scheidet sich viel Schwefel ab; wird die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so erhält man bei fortgesetzter Abdampfung wieder einen schwefelgelben, krystallinischen Niederschlag, der aber nicht, wie man angenommen hat, aus reinem Schwefel besteht, sondern neben diesem Körper eine bedeutende Menge einer organischen Schwefelverbindung enthält, welche in gewisser Hinsicht als eine schwache Base betrachtet werden kann. Sie löst sich nämlich, wiewohl äufserst schwierig, in Chlorwasserstoffsäure auf und wird von den Alkalien aus dieser Auflösung niedergeschlagen. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit gelingt es aber nicht, dieselbe aus der schwefelhaltigen Masse auszuziehen; ich habe defshalb zu ihrer Abscheidung einen

*) Gmelin, Handb. I, 864; 4. Aufl.

andern Weg eingeschlagen und die Masse mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Der freie Schwefel wurde dabei ausgezogen, während ein gelbes Pulver ungelöst zurückblieb. Dasselbe wurde zu wiederholten Malen mit Schwefelkohlenstoff behandelt, dann mit Alkohol und Wasser ausgewaschen.

Unter den vielen Körpern, mit welchen ich diese Substanz behandelt habe, giebt es nur einen, welcher sie vollständig und ohne Anwendung erhöhter Temperatur auflöst: es ist die concentrirte Schwefelsäure; doch muß auch diese, um wirksam zu sein, in großem Ueberschuß zugefügt werden. Man erhält eine gelbliche Auflösung, welche schon von einer geringen Menge Wasser unter Abscheidung eines voluminösen gelben Niederschlages zersetzt wird. Ich habe versucht, dieses Verhalten zur mechanischen Reinigung der fraglichen Substanz zu benutzen. Nachdem nämlich der Schwefel auf oben angeführte Weise entfernt worden war, wurde das gelbe Pulver in Schwefelsäure gelöst, die Lösung durch Asbest filtrirt und mit Wasser niedergeschlagen. Der Niederschlag liefs sich ohne Schwierigkeit von Schwefelsäure befreien. Derselbe wurde sowohl mit Alkohol als Wasser ausgekocht, schien aber bei dieser Behandlung zersetzt zu werden. Denn die bei der Analyse gefundenen Quantitäten von Schwefel, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff liefsen sich auf keine wahrscheinliche Formel zurückführen. Der Schwefelgehalt wurde zu 51 pC. gefunden.

3) Da die Vermuthung sehr nahe lag, daß der untersuchte Körper ein Verwandlungsproduct des Paranitranilins war und nicht, wie ich erst angenommen hatte, gleichzeitig mit diesem aus dem Dinitrobenzol gebildet wurde, versuchte ich die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine mit Ammoniak gesättigte Auflösung von reinem Paranitranilin. Das Resultat entsprach der Voraussetzung vollständig. Nachdem nämlich die so behandelte Flüssigkeit einige Zeit in einer

verkorkten Flasche gestanden, schied sich das unterschwefligsaure Ammoniak allnählig aus; beim Verdampfen der Lösung wurde ein gelber Körper niedergeschlagen, welcher, von der nur einen geringen festen Rückstand hinterlassenden Mutterlauge getrennt, mit Schwefelkohlenstoff sorgfältig behandelt wurde. Der unlösliche Rückstand war von einer harzigen Substanz, die mit warmem Alkohol ausgezogen wurde, begleitet und wurde zur vollständigen Entfernung des unterschwefligsauren Salzes zuletzt mit Wasser ausgewaschen. Ich habe diesen Körper bei meinen Versuchen *Nithialin* benannt.

Der Schwefelgehalt desselben wurde durch Glühen in einer Glasröhre mit einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Baryt und Berechnung aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde gefunden; der Kohlen- und Wasserstoff wurde auf gewöhnliche Weise mit Beachtung der Vorsichtsmaßregel, welche der Schwefelgehalt erheischte, durch Verbrennung mit Kupferoxyd ermittelt. Die Stickstoffbestimmung konnte leider aus Mangel an Material nicht vorgenommen werden.

1) 0,282 Grm. gaben 0,728 schwefelsauren Baryt, entsprechend 35,45 pC. Schwefel.

2) 0,405 Grm. gaben 0,598 Kohlensäure und 0,158 Wasser, entsprechend 40,27 pC. Kohlenstoff und 4,34 pC. Wasserstoff.

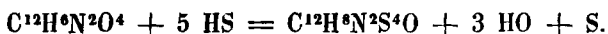
Nach diesen Bestimmungen habe ich für das Nithialin die Formel



berechnet, welche mit denselben ohne bedeutendere Abweichungen, wie folgende Zusammenstellung darthut, übereinstimmt:

			Gefunden.
C^{12}	72	40,00	40,27
H^8	8	4,45	4,34
N^2	28	15,55	—
S^4	64	35,56	35,45
O	8	4,44	—
	<hr/>	<hr/>	
	180	100,00	

Diese Formel, die ich unter eine mehr wissenschaftliche Gestalt nicht bringen kann, läßt sich leicht aus der des Paranitranilins herleiten, wenn man annimmt, daß 1 Aeq. von diesem und 5 Aeq. Schwefelwasserstoff in der Art zersetzt wurden, daß 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Wasser ausgetreten sind, während die übrigen Bestandtheile das Nithialin gebildet haben.



Durch diese Gleichung ist allerdings nicht das Auftreten des unterschwefligsauren Salzes erklärt; es ist aber auch in derselben weder für die Entstehung des harzigen Körpers, noch für den Sauerstoffgehalt des Alkohols, welche wohl den Proceß⁴ bedeutend modificiren könnten, Rechnung getragen.

Was übrigens die Eigenschaften des Nithialins betrifft, so werde ich sie in folgender Beschreibung zusammenfassen: Es bildet ein gelbes, glanzloses, amorphes Pulver; kann ungefähr bis 150° erhitzt werden ohne eine Zersetzung zu erleiden; bei 200° dagegen wird es schon rasch zerstört; angezündet brennt es mit Flamme, riecht dabei anfangs nach schwefeliger Säure und hinterläßt eine schwerverbrennliche Kohle; schmelzendes Kalium entzündet sich beim Erhitzen in Berührung mit demselben; die geglühte Masse reagirt auf Kohlensäure und Schwefel und hinterläßt mit Säure behandelt einen braunen flockigen Rückstand ungelöst.

In Wasser ist das Nithialin fast ganz unlöslich, auch Alkohol nimmt nur eine äußerst geringe Quantität davon auf, doch wird er beim Kochen damit deutlich gelb gefärbt; Aether und Chloroform sind fast ohne Wirkung. Das Verhalten zu den Säuren wurde schon oben angedeutet; es ist in denselben sehr schwer löslich, mit Ausnahme der Schwefelsäure, worin man ohne Schwierigkeit auch größere Mengen Nithialin auflösen kann. Die Auflösung wird von Wasser und vollständiger von Alkalien zerlegt; Platinchlorid giebt in derselben

einen rothbraunen Niederschlag, der bald fast schwarz wird und ungefähr 40 pC. Platin enthält.

Concentrirtes Kali wirkt beim Kochen auflösend, zugleich aber auch zersetzend ein; in der alkalischen Auflösung erzeugt Chlorwasserstoffsäure einen gelben, im Ueberschuß der Säure löslichen Niederschlag, der bei Zusatz von Ammoniak wieder entsteht und an der Luft leicht eine grüne Farbe annimmt.

Das hier abgehandelte Metamorphosenproduct scheint dem Paranitranilin eigenthümlich zu sein; ich habe mich wenigstens überzeugt, daß weder aus dem Nitranilin, noch aus der Nitronaphtalose oder Nitronaphtalèse entsprechende Verbindungen erhalten werden können. Die letztgenannten Verbindungen setzen bei ihrer Verwandlung in die von Zinin entdeckten Basen nur reinen Schwefel ab, wogegen das Nitranilin durch Schwefelammonium keine Veränderung erleidet.

Ueber das Phloretin;

von Dr. *Heinrich Hlasiwetz.*

(Briefliche Mittheilung.)

Durch Behandlung des Phloretins mit Aetzkali habe ich zwei neue Zersetzungsproducte erhalten, eine Säure und einen indifferenten Körper, beide krystallisirt und von ausgesprochenem chemischem Character, welche, wie ich glaube, über die Natur dieses Körpers aufzuklären sehr geeignet sind.

Die folgende Methode der Darstellung hat sich mir nach vielfachen Versuchen am besten empfohlen; es ist leicht, sich nach derselben in kurzer Zeit eine ansehnliche Menge der beiden interessanten Körper zu bereiten.