

0.2504 g Sbst.: 0.0847 g AgCl.

$C_{26}H_{17}ON_2Cl$ . Ber. Cl 8.7. Gef. Cl 8.4.

Das Nitrat scheidet sich aus der Lösung des Chlorids auf Zusatz von Salpeter in kleinen, rötlichen Krystallen aus, die bedeutend schwieriger als das Chlorid sich in Wasser lösen.

0.2290 g Sbst.: 19.2 ccm N ( $19^\circ$ , 754 mm).

$C_{26}H_{17}N_3O_4$ . Ber. N 9.6: Gef. N 9.6.

Fügte man zu einer mit Eis versetzten Lösung von 0.8 g Oxyaminodiphenylamin in verdünnter Salzsäure eine wässrige Lösung von Natriumnitrit hinzu, so scheidet sich das 4'-Oxy-2-phenylazimidobenzol in grauen Flocken (0.84 g) aus. Durch Krystallisation aus Benzol, worin es sich in der Siedehitze gut löst, erhält man fast farblose Krystalle, die bei  $170^\circ$  schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und Ligroin, werden aber gut von Alkohol und Aceton aufgenommen. Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist farblos.

0.1732 g Sbst.: 29 ccm N ( $16^\circ$ , 768 mm).

$C_{12}H_9ON_3$ . Ber. N 19.9. Gef. N 19.8.

### 111. O. Hinsberg: Über Isomeriefälle bei Disulfiden.

(Eingegangen am 20. Februar 1908.)

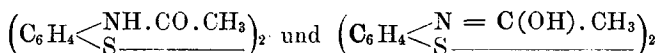
Nach einer Mitteilung in Band 39 dieser Berichte<sup>1)</sup> existiert das *p,p*-Dithioacetanilid ( $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH.CO.CH}_3 \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ ), in zwei Formen, die sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform unterscheiden, nämlich der labilen  $\alpha$ -Form vom Schmp.  $182^\circ$  und der stabileren  $\beta$ -Form vom Schmp.  $215^\circ$ .

Wie die vorliegende Abhandlung zeigt, läßt sich noch eine dritte, sehr stabile Form des Dithioacetanilids erhalten, wenn man die bei  $215^\circ$  schmelzende Modifikation in Lösung dem direkten Sonnenlicht aussetzt. Das hierbei neben anderen Verbindungen als Hauptprodukt entstehende  $\gamma$ -Dithioacetanilid enthält Krystallwasser, schmilzt relativ niedrig bei  $120$ – $122^\circ$  und zeichnet sich durch Leichtlöslichkeit in einigen organischen Lösungsmitteln vor den beiden Isomeren aus.

Bei der Reduktion geht das  $\gamma$ -Dithioacetanilid mit derselben Leichtigkeit wie die  $\beta$ -Verbindung in 2 Mol. Gewicht *p*-Acetaminothio-phenol  $C_6H_4(SH).NH.CO.CH_3$  über.

<sup>1)</sup> O. Hinsberg. Über Isomeriefälle bei aromatischen Thioverbindungen. Diese Berichte 39, 2427 [1906].

Daraus ist zu schließen, daß die neue Verbindung noch ein echtes Disulfid ist, und daß sie ferner dieselbe Strukturformel wie die  $\beta$ -Verbindung besitzt; denn nur durch diese Annahme wird die Gleichheit der Reduktionsprodukte auf einfache Weise erklärt. Daß die beiden Verbindungen nicht etwa tautomer im Sinne der Formeln



sind, geht auch aus ihrem Verhalten bei der Verseifung hervor, wobei sie zwei verschiedene Dithioaniline liefern; die beiden tautomeren Formen müßten hierbei das gleiche Verseifungsprodukt geben.

Es lag nahe, die Belichtungsversuche auch auf andere Disulfide auszudehnen. Ein erster Versuch in dieser Richtung ist mit dem Benzylidisulfid gemacht worden. Dasselbe geht bei der Belichtung in eine ihm recht ähnliche, aber doch deutlich verschiedene Verbindung über, welche  $\beta$ -Benzylidisulfid genannt werden soll. Auch dieses Umlagerungsprodukt liefert bei der Reduktion mit derselben Leichtigkeit wie das Ausgangsmaterial Benzylmercaptan und ist demnach als strukturidentisch mit diesem zu bezeichnen.

Das Ergebnis der Untersuchung läßt sich dahin zusammenfassen, daß beim Dithioacetanilid zwei oder wahrscheinlicher drei<sup>1)</sup>, beim Benzylidisulfid zwei verschiedene, aber strukturidentische Formen existieren, deren Verschiedenheit sich nur durch Annahme von Raumisomerie erklären läßt. Eine Diskussion darüber, wie diese Raumformeln zu denken sind, wird sich erst empfehlen, wenn weiteres experimentelles Material gesammelt ist. Sehr wahrscheinlich wird man genötigt sein, hierbei auf die räumlichen Verhältnisse des Schwefelatoms zurückzugehen.

Die Fähigkeit, bei der Belichtung in raumisomere Formen überzugehen, scheint übrigens nach einigen vorläufigen Versuchen eine allgemeine Eigenschaft der organischen Disulfide zu sein.

#### Belichtung des $\beta$ -Dithioacetanilids.

10 g Dithioacetanilid vom Schmp. 215° werden in 800 ccm Eisessig heiß gelöst und nach dem Erkalten dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Um Oxydation durch den Luftsauerstoff zu vermeiden, ist es zweckmäßig, die Größe des Kolbens, in dem die Belichtung vor sich geht, so zu wählen, daß er nahezu ganz von der Lösung ausgefüllt

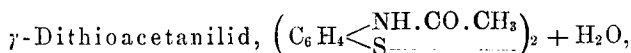
<sup>1)</sup> Die dritte Form wäre das  $\alpha$ -Dithioacetanilid. Dasselbe ist infolge seiner großen Tendenz, in die  $\beta$ -Form überzugehen, schwer zugänglich und daher noch nicht näher bezüglich seiner Struktur untersucht worden.

wird. Im Verlauf der Belichtung beobachtet man, daß sich die Flüssigkeit schwach gelb färbt, und daß das Dithioacetanilid, welches sich bei Beginn des Versuches zum Teil aus der erkalteten Lösung ausgeschieden hatte, aufgelöst wird. Nach etwa 12 Tagen<sup>1)</sup> wird die Operation unterbrochen, indem man den Kolbeninhalt in viel Wasser gießt und dann mit Kochsalz übersättigt. Das nach 2 Tagen vollständig abgeschiedene Reaktionsprodukt wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen im Exsiccator getrocknet. Man übergießt es hierauf in einem Kölbchen mit 30—40 ccm absolutem Methylalkohol und läßt 2—3 Tage lang unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen. Der durch Filtration abgetrennte ungelöste Teil enthält wesentlich das in Methylalkohol schwerlösliche Pseudodithioacetanilid und wird auf dieses verarbeitet. Im Filtrat wird sodann der in Lösung gegangene Anteil durch Eingießen in Kochsalzlösung ausgefällt und nach 2-tägigem Stehen gesammelt. Diesen leichter löslichen Anteil läßt man während drei Tagen bei 0° mit Äthylalkohol (20—40 ccm) unter öfterem Umschütteln stehen. Der hiernach ungelöst bleibende Anteil besteht wesentlich aus unverändertem  $\beta$ -Dithioacetanilid, welches in kaltem Äthylalkohol schwer löslich ist. Um dieses vollständig aus dem Filtrat abzuschcheiden, wiederholt man zweckmäßig die oben geschilderte Operation, d. h. man fällt nochmals mit Kochsalzlösung aus und behandelt den Niederschlag mit soviel eiskaltem Äthylalkohol, daß nur ein kleiner Teil ungelöst bleibt, welcher, in der Regel aus einem Gemisch von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Dithioacetanilid bestehend, nicht weiter verarbeitet wird.

Die alkoholische Lösung enthält das Hauptreaktionsprodukt  $\gamma$ -Dithioacetanilid neben sehr kleinen Mengen der  $\beta$ - und Pseudoverbindung, sowie größeren Mengen einer gelb gefärbten amorphen Verunreinigung. Man versetzt sie mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, läßt bis zur Klärung absitzen, fügt wieder wenig Wasser hinzu, läßt abermals absitzen usw. Die ersten Abscheidungen sind meistens ölig; sobald sich feste Substanz zeigt, gießt man von den abgeschiedenen Verunreinigungen ab und fährt mit dem allmählichen Ausfällen durch Wasserzusatz fort, bis die Flüssigkeit durch Wasser nur noch schwach milchig getrübt wird. Das so abgeschiedene  $\gamma$ -Dithioacetanilid ist noch nicht ganz rein und schmilzt meistens gegen 100°. Es wird zum Schluß in kaltem absolutem Methylalkohol aufgelöst, worauf man die Lösung unter Zusatz von etwa  $\frac{1}{10}$  Vol. Wasser im Exsiccator ver-

<sup>1)</sup> Hier wie bei den späteren Angaben der Tag zu 12 Stunden (im Frühjahr und Sommer) gerechnet. Nur die Tage resp. Stunden mit voller Sonnenbeleuchtung sind in Rechnung gezogen.

dunsten läßt. Auch hierbei scheiden sich zunächst noch weniger reine Partien ab, die man verwirft. Schließlich kommt dann das



in Krusten oder als krystallinisches Pulver heraus.

Außer auf die angegebene Weise kann die Verbindung auch durch Oxydation des *p*-Acetaminothiophenols,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , mit Eisenchlorid erhalten werden. Versetzt man die 30° warme, konzentrierte, wässrige Lösung des Thiophenols mit überschüssigem Eisenchlorid und wenig Salzsäure, so erhält man einen Niederschlag, der zwischen 160—215° schmilzt<sup>1)</sup> und neben viel  $\beta$ -Dithioacetanilid nicht unbeträchtliche Mengen der  $\gamma$ -Verbindung enthält. Zur Abtrennung der letzteren krystallisiert man das Gemisch aus nicht zuviel Eisessig, trennt die Mutterlaugen von der auskrystallisierten  $\beta$ -Verbindung und fällt mit Wasser und Kochsalz. Der aus einem Gemisch von viel  $\gamma$ -mit wenig  $\beta$ -Verbindung bestehende Niederschlag läßt sich in der oben angegebenen Weise durch Behandeln mit eiskaltem Alkohol usw. leicht in reines  $\gamma$ -Dithioacetanilid überführen.

Auch aus dem Diacetyl-aminophenylmercaptan,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  läßt sich die  $\gamma$ -Form (neben anderen Produkten) erhalten, wenn man jene Verbindung in Eisessiglösung bei Gegenwart von wenig Jod dem direkten Sonnenlicht aussetzt.

$\gamma$ -Dithioacetanilid enthält, wenn es aus wasserhaltigen Lösungsmitteln herauskommt, Krystallwasser, welches über Schwefelsäure nicht entweicht, wohl aber, wenn man auf 130° erhitzt, wobei die wasserfreie Verbindung deutlich gelb gefärbt zurückbleibt<sup>2)</sup>. Erwärmt man im Schmelzröhrchen, so schmilzt die wasserhaltige Verbindung bei 120—122° zu einer dicken gelben Flüssigkeit, aus welcher sich bei ca. 130° Gasbläschen entwickeln, die von dem entweichenden Krystallwasser herrühren. Die neue Verbindung ist, im Gegensatz zu den beiden isomeren Formen, schon in kaltem Methyl-, Äthylalkohol und Eisessig reichlich löslich. Von Benzol, Chloroform usw. wird sie kaum aufgenommen.

Die Reduktion der  $\gamma$ -Verbindung verläuft genau wie die der  $\beta$ -Verbindung, d. h. man erhält als einziges Produkt Acetaminophenylmercaptan, wie aus folgendem Versuch hervorgeht.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **39**, 2431 [1906].

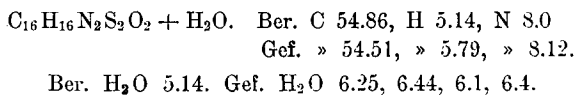
<sup>2)</sup> Diese Färbung ist aber vielleicht auf eine geringe Zersetzung zurückzuführen.

0.4 g  $\gamma$ -Dithioacetanilid wurden etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit Essigsäure, wenig Salzsäure und Aluminiumpulver gekocht<sup>1)</sup>. Sodann filtrierte man vom unverbrauchten Aluminium ab und direkt in eine konzentrierte Kochsalzlösung. Der entstehende Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und mit Kochsalzlösung ausgewaschen. Dann wurde getrocknet, gewogen, mit Methylalkohol extrahiert und das zurückbleibende Kochsalz zurückgewogen. Differenz 0.28 g. Das in der alkoholischen Lösung enthaltene Acetaminothiophenol erwies sich als nahezu rein. Die Chlornatrium-haltigen Waschwässer gaben bei der Oxydation noch einige Zentigramm des Gemisches der beiden Dithioacetanilide.

Kocht man die  $\gamma$ -Verbindung etwa eine Stunde lang mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 7$  Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ), so wird sie zu dem entsprechenden Dithioanilin verseift. Dasselbe wird als gelbliches Pulver erhalten, welches, da es schlecht krystallisiert, bisher nicht näher untersucht wurde. Die Verbindung ist sicher von dem bisher bekannten  $p, p_1$ -Dithioanilin vom Schmp.  $76-77^\circ$  verschieden.

$\gamma$ -Dithioacetanilid ist als das stabilste der drei Isomeren zu bezeichnen, denn bei den Belichtungsversuchen wird die angewandte  $\beta$ -Verbindung im Laufe der Zeit allmählich aufgezehrt, während die Menge der  $\gamma$ -Verbindung zunimmt, derart, daß nach 30-tägiger Belichtung fast kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist<sup>2)</sup>. Dementsprechend ist es auch nicht gelungen, das  $\gamma$ -Isomere durch Erhitzen, Kochen mit Alkalien etc. zurückzuverwandeln.

Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknet.



Die Bestimmung des Krystallwassers erfolgte durch  $\frac{1}{4}$ -stündiges Erhitzen auf  $130^\circ$ ; dabei erhielt man Werte, die etwa 1 % höher sind, als die Theorie es für ein Mol. Wasser verlangt. Sehr wahrscheinlich ist dies auf eine geringe Zersetzung, welche die Substanz beim Erwärmen auf  $130^\circ$  erleidet, zurückzuführen. Daß eine solche stattfindet, beweisen die Mol.-Gewichts-Bestimmungen (in Eisessiglösung) welche mit der entwässerten Substanz vorgenommen wurden. Dieselben ergaben bei verschiedenen Versuchen viel zu kleine und wechselnde Werte.

Führt man die Mol.-Gewichts-Bestimmungen nach Raoult's Methode in Eisessig mit der wasserhaltigen Substanz aus, so erhält man Zahlen, welche erkennen lassen, daß das Krystallwasser allmählich bis zur vollständigen Dissociation aus dem Molekül der Verbindung austritt.

<sup>1)</sup> Nach der Vorschrift diese Berichte **39**, 2430 [1906].

<sup>2)</sup> Es empfiehlt sich trotzdem nicht, bei der Darstellung des  $\gamma$ -Dithioacetanilids so lange zu belichten, denn die Menge der amorphen, schwer entfernbaren Nebenprodukte nimmt in diesem Falle stark zu.

(C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O). Ber. M 175  
 Gef. » 230 (direkt nach dem Einfüllen)  
 » » 150 (konstant nach 10 Minuten).

Pseudo-dithioacetanilid, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Der in Methylalkohol unlösliche Teil des belichteten  $\beta$ -Dithioacetanilids enthält, wie oben angeführt wurde, ein Nebenprodukt der Reaktion, welches Pseudodithioacetanilid genannt werden soll. Man erhält die Verbindung rein durch mehrfaches Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Äthylalkohol und Eisessig. Sie krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadelchen vom Schmp. 160°, aus Eisessig ebenfalls in feinen Nadeln vom Schmp. 162°. Beide Präparate enthalten Krystallalkohol resp. Krystalleisessig, welche entweichen, wenn man auf 130° erhitzt. Die hierbei erhaltene wasserfreie Substanz ist deutlich gelb gefärbt.

Pseudodithioacetanilid ist schwerlöslich in Methylalkohol und Eisessig, etwas leichter löslich in Äthylalkohol; von Wasser, Äther und Benzol wird die Verbindung nur in Spuren aufgenommen.

Charakteristisch ist ihr Verhalten beim Behandeln mit Essigsäure, Aluminiumpulver und wenig Salzsäure. Sie wird dabei nicht, wie das Ausgangsmaterial, in *p*-Acetaminothiophenol übergeführt, sondern in ein auch in heißem Wasser schwerlösliches Mercaptan, das sich in Natronlauge auflöst und in verdünnter alkoholischer Lösung mit Bleiacetat eine gelbe Fällung gibt. Die Reduktion erfolgt, im Gegensatz zu der des  $\beta$ -Dithioacetanilids, schwierig und langsam. Beim mehrstündigen Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3 Vol. H<sub>2</sub>O) wird Pseudodithioacetanilid zu einer stark gelb gefärbten Base verseift, die ein gut krystallisierendes farbloses Sulfat gibt.

Leider sind die Ausbeuten an Pseudodithioacetanilid so gering, daß diese Umwandlungsprodukte bisher nicht näher untersucht werden konnten. Jedenfalls zeigen dieselben aber bereits deutlich, daß die Pseudoverbindung zum  $\beta$ -Dithioacetanilid in keiner allzu nahen Beziehung mehr steht.

Auffallend ist, daß die Ausbeuten ziemlich stark wechseln. So wurden bei einem Versuch aus 5 g  $\beta$ -Dithioacetanilid 0.8 g reine Pseudoverbindung gewonnen; diese relativ hohe Ausbeute bildet aber nur eine Ausnahme; bei einem zweiten Versuch ergaben 10 g Ausgangsprodukt nur 0.2 g Pseudoverbindung, und bei weiteren Versuchen wurden ähnliche Zahlen erhalten. Die Ursache dieser Schwankungen konnte bisher nicht mit Sicherheit ermittelt werden<sup>1)</sup>. Nur soviel steht fest, daß eine Verunreinigung des verwendeten  $\beta$ -Dithioacetanilids nicht im Spiele ist, denn auch sorgfältig gereinigte Prä-

<sup>1)</sup> Vielleicht sind kleine Mengen Jod von Einfluß, die bei einigen Belichtungsversuchen zugesetzt wurden.

parate ergaben nach der Belichtung kleine Mengen der Pseudoverbindung. Zur Analyse wurde die aus Essigsäure krystallisierte Substanz über Schwefelsäure getrocknet. Die Bestimmung des Krystalleisessigs geschah bei 130°.

$C_{16}H_{16}N_2S_2O_2 + CH_3 \cdot COOH$ . Ber. C 55.1, H 5.10,  $CH_3 \cdot COOH$  15.31.  
Gef. » 55.06 » 5.09, » 15.10.

Belichtung von Benzyldisulfid bei Gegenwart von Jod.

9 g Benzyldisulfid werden in der 10-fachen Menge Eisessig gelöst und unter Zusatz von soviel Jod, daß die Flüssigkeit kräftig braun gefärbt erscheint, etwa 20 Tage lang belichtet.

Hierauf gießt man die Lösung in viel Wasser, dem etwas Schwefligsäure zugesetzt ist und übersättigt mit festem Kochsalz. Die nach zwei Tagen vollständig abgeschiedene und in der üblichen Weise isolierte feste Substanz wird nun in einem Kölbchen dreimal mit 80, 70 und 50 ccm Alkohol bei Zimmertemperatur ausgelaugt, wobei man das Lösungsmittel jedesmal 1—2 Tage lang unter öfterem Umschütteln mit dem Niederschlag in Berührung läßt. Der hiernach verbleibende Rückstand besteht im wesentlichen aus unverändertem Ausgangsmaterial, welches sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht in reiner Form herstellen läßt (3.5 g Reinprodukt).

Die vereinigten alkoholischen Lösungen geben beim Eingießen in gesättigte Kochsalzlösung das rohe  $\beta$ -Benzyldisulfid in fester Form ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wird dieses Rohprodukt zunächst dreimal aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert, wobei der Schmp. auf 67—69° steigt. Der so erhaltene Körper wird, da er anscheinend noch unverändertes Ausgangsmaterial enthält, in soviel heißem Eisessig gelöst, daß beim Erkalten etwa die Hälfte auskrystallisiert. Diese schwerer lösliche Partie wird verworfen. Fällt man den in Eisessig gelöst gebliebenen Anteil mit Wasser und Kochsalz und krystallisiert ihn dann aus Methylalkohol um, so erhält man das

### $\beta$ -Benzyldisulfid

in reinem Zustand. Die Verbindung schmilzt bei 69—70°. Sie krystallisiert aus Methyl- oder Äthylalkohol in sehr kleinen farblosen Blättchen, aus Essigsäure in Nadeln oder zugespitzten Prismen. In Alkohol und Eisessig ist sie etwas leichter löslich als das bisher bekannte Benzyldisulfid (welches ich von jetzt ab als  $\alpha$ -Verbindung bezeichne). Wie dieses, wird  $\beta$ -Benzyldisulfid beim Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure zu Benzylmercaptan reduziert.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, sind die beiden Modifikationen des Benzyldisulfids einander sehr ähnlich:  $\alpha$ -Benzyldisulfid schmilzt bei 71—72° und krystallisiert aus Alkohol in langgestreckten Prismen, welche bei langsamer Abscheidung mehrere mm lang werden, aus Essig-

säure ebenfalls in dünnen Prismen. Es liegt nahe, die Differenz zwischen beiden Produkten auf einen geringeren Reinheitsgrad des hier neu beschriebenen Körpers zurückzuführen d. h. das  $\beta$ -Benzylidisulfid als verunreinigte  $\alpha$ -Verbindung zu betrachten.

Ein solcher geringerer Reinheitsgrad macht sich aber bei den Analysen nicht bemerkbar, auch läßt sich das  $\beta$ -Benzylidisulfid durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr verändern. Ich stehe daher nicht an, die Verbindung als ein neues chemisches Individuum anzusprechen, wobei ich mir eine nochmalige Untersuchung in größerem Maßstabe vorbehalte.

Durch kurzes Erwärmen mit Alkohol und Natronlauge wird  $\beta$ -Benzylidisulfid in die  $\alpha$ -Verbindung umgewandelt.

Recht eigentümlich ist das Verhalten der neuen Modifikation während des Reinigungsverfahrens. Krystallisiert man den in Alkohol leicht löslichen Anteil des belichteten  $\alpha$ -Benzylidisulfids, wie er durch Auslaugen desselben mit Alkohol und Fällen der erhaltenen Lösung mit Wasser und Kochsalz erhalten wird, einmal aus absolutem Methylalkohol um, so bekommt man ein Produkt, welches bei etwa 60° schmilzt und neben viel  $\beta$ - und wenig  $\alpha$ -Benzylidisulfid noch kleine Mengen — schätzungsweise einige Prozent — niedriger schmelzender Verbindungen als Verunreinigung enthält. Dieses Produkt nun enthält Krystallalkohol, dessen Menge sich ermitteln läßt, wenn man die der methylalkoholischen Lösung entnommenen Krystalle an der Luft auf einer Tonplatte liegen läßt, bis der mechanisch anhaftende Alkohol verschwunden ist<sup>1)</sup> und die abgewogenen Krystalle dann fein zerreibt und über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz stehen läßt.

Man erhält so Zahlen, welche sehr annähernd für 1 Mol. Krystallalkohol stimmen unter der Voraussetzung, daß reines Benzylidisulfid vorliegt. Offenbar ist also das Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzylidisulfid der Träger dieses Krystallalkohols. Nach weiterem drei- bis viermaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol ist die Erscheinung verschwunden, gleichzeitig mit den niedrig schmelzenden Verunreinigungen; letztere haben demnach nur als eine Art von Bindemittel gedient, welches das Entweichen des Alkohols verhinderte.

Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{14}H_{14}S_2$ . Ber. C 68.29, H 5.68.  
Gef. » 67.72, 68.06, » 5.83, 5.59.

$C_{14}H_{14}S_2 + CH_3.OH$ . Ber.  $CH_3.OH$  11.51.  
Gef. » 11.07, 11.09.

<sup>1)</sup> d. h. 3—4 Stunden lang: beim langen Liegen an der Luft verwittern die Krystalle allmählich.



## Belichtung bei Abwesenheit von Jod.

Als Lösungsmittel für das  $\alpha$ -Benzyl-disulfid wurde auch in diesem Falle Eisessig gewählt. Die Konzentration der Lösungen war bei den verschiedenen Versuchen 1:10, 1:40 und 1:60. Die Dauer der Belichtung betrug in allen Fällen ca. 20 Tage.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah ganz in der bei dem vorhergehenden Versuch angegebenen Weise. Genauer untersucht wurde die in Alkohol leichter lösliche Fraktion; dieselbe ergab nach dem häufigen Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Essigsäure ein Präparat, das sich äußerlich nur wenig von dem  $\beta$ -Benzyl-disulfid des vorigen Versuchs unterschied. Da aber bei der Analyse keine scharf stimmenden Zahlen erhalten werden konnten, wurden die Versuche schließlich abgebrochen.

Erwähnenswert ist, daß auch hier nur die mit kleinen Mengen niedrig schmelzender Substanz verunreinigten Präparate die Tendenz zeigten, nach der Krystallisation aus Methylalkohol annähernd 1 Mol. Krystallalkohol zurückzuhalten.

$C_{14}H_{14}S_2$ . Ber. C 68.29, H 5.68, S 26.02.

Gef. » 66.51, 66.23, » 5.87, 5.47, » 26.97.

$C_{13}H_{14}S_2 + CH_3.OH$ . Ber.  $CH_3.OH$  11.51.

Gef. » 10.53, 11.82.

Freiburg i. B.

## 112. J. Popovici: Über die Fluoride des Gadoliniums, Neodyms und Praseodyms.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 24. Februar 1908.)

Die Gadoliniumsalze sind näher von C. Benedicks untersucht und beschrieben worden<sup>1)</sup>. Das noch nicht beschriebene Gadolinium-fluorid habe ich durch Fällen einer konzentrierten Gadolinium-sulfatlösung mit Fluorwasserstoffsäure erhalten. Das als Ausgangsmaterial dienende Nitrat wurde durch Umsetzung in das schwerer lösliche Sulfat, welches eine größere Krystallisationsfähigkeit besitzt, übergeführt. Eine konzentrierte wäßrige Sulfatlösung gibt beim Versetzen mit Fluorwasserstoffsäure einen farblosen, gelatinösen Niederschlag. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade setzt sich der Niederschlag als weißes, körniges Pulver ab; dasselbe wird abfiltriert und

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. **22**, 393 [1900].