

will. Dieses Alkaloïd bildet dünne, farblose, durchsichtige, mikroskopische Prismen, ist in Wasser unlöslich, dagegen sehr löslich in Alkohol, und diese Lösung färbt, wenn auch sehr verdünnt, Curcumpapier tief roth; sie giebt mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure einen weissen, schweren Niederschlag, der nicht plötzlich ausfällt, sondern je nach dem Concentrationsgrad der Lösung sich langsamer oder schneller bildet.

Dieser Niederschlag krystallisirt in schönen durchsichtigen, farblosen, rhombischen, mikroskopischen Tafeln, ist unlöslich in Wasser und in Alkohol und giebt nach dem Lösen in wässriger Oxalsäure mit Natriumcarbonat eine in Aether lösliche Fällung.

Der Körper enthält Stickstoff, schmilzt leicht, hat einen sehr bitteren Geschmack und verbrennt vollständig auf Platinblech mit russender Flamme.

In diesem Parabuxinidin scheint ein chemisches Individuum vorzuliegen, welches ich näher zu studiren beabsichtige.¹⁾

Pisa, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

571. P. Gucci: Ueber die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf das *m*-Phenylendiamin.

(Eingegangen am 13. November.)

Bei dem Studium der Reaction zwischen Phenylendiamin und Schwefelkohlenstoff, welche viel complicirter als diejenige des Schwefelkohlenstoffs auf Anilin verläuft, bin ich zu folgendem Resultat gelangt.

Eine Lösung von 30 g ganz reinem, aus Dinitrobenzol dargestelltem Phenylendiamin (Schmp. 63°) in 90 g absolutem Alkohol, wurde mit 30 g Schwefelkohlenstoff versetzt und die Mischung in einen Kolben gethan, an welchen sich der Reihe nach ein Kühler, ein Trockenapparat und ein mit Kupfersulfatlösung gefüllter Kugelapparat schloss. Die Reaction zwischen beiden Körpern ist bei gewöhnlicher Temperatur fast unbemerkbar, erwärmt man aber auf dem Wasserbade, so färbt sich die Flüssigkeit roth, und es findet reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung statt, welche ungefähr acht Stunden andauert. Nach dieser Zeit zeigt die Flüssigkeit eine tief rothe Farbe und beginnt dünne, scharf begrenzte, carminrothe Kry-

¹⁾ In der *Gazzetta Chimica Italiana* werde ich diese beiden Arbeiten ausführlicher mittheilen.

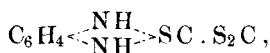
stalle abzuscheiden, während die Entwicklung des Schwefelwasserstoffes gänzlich aufhört. Als ich bemerkte, dass sich die Krystalle mit einem gelben, amorphen Pulver bedeckten, unterbrach ich die Reaktion.

Die Krystalle zeigen prismatische Form, sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol und lösen sich sehr leicht in Ammoniak mit orangegelber Farbe. Aus dieser Lösung scheiden sich die Krystalle wieder ab, wenn man vorsichtig von 50 bis 60° C. erwärmt, andernfalls zersetzt sich die Substanz vollständig in Schwefelwasserstoff und in ein gelbes, amorphes, in warmem Ammoniak wenig lösliches Pulver. Die nämliche Zersetzung erleiden die Krystalle, wenn sie feucht bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden. Im übrigen sind sie ziemlich beständig, doch werden sie vom Lichte geschwärzt.

Die bei der Elementaranalyse gefundenen Zahlen stimmen mit der Formel $C_8H_6N_2S_3$ überein:

	Berechnet für $C_8H_6N_2S_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	42.48	43.91	44.37
H	2.65	3.60	3.82
N	12.39	13.46	13.36
S	42.48	40.93	40.30
	100.00	101.90	101.85

Diese analytischen Resultate könnten nach meiner Meinung zu keiner anderen empirischen Formel als der eben angegebenen führen, welche einem Sulfocarbonylphenylendiaminsulfocarbonat (Phenylensulfocarbamidsulfocarbonat),



entspricht.

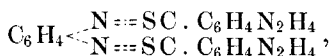
Die Instabilität der Verbindung zeigt sich an den schwankenden Werthen für Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff; vielleicht sind die Abweichungen auf die Bildung einer Verbindung $C_6H_4(NSC)_2$ zurückzuführen, welcher die Procentzahlen C = 50.03, H = 2.09, N = 14.54, S = 33.34 entsprechen.

Die rothe Mutterlauge von den Krystallen wurde von neuem in dem oben beschriebenen Apparat erwärmt: Schwefelwasserstoff entwich wiederum, und nach und nach schied sich eine gelbe, amorphe Substanz aus, welche nach dem Filtriren und Trocknen sich als in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und sogar in kaltem Ammoniak vollständig unlöslich erwies.

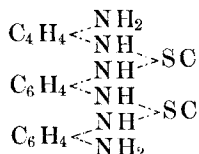
Nach wiederholtem Waschen mit Ammoniak ergab die Substanz die folgenden Zahlen, welche zur Formel $C_{20}H_{20}N_6S_2$ führen:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	58.83	58.24	58.51	58.85
H	4.91	5.27	—	5.17
N	15.68	17.00	16.39	—
S	20.58	20.82	19.42	—
	100.00	101.33	—	—

Man könnte diese Substanz also als das Additionsprodukt entweder aus einem Molekül von $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \equiv CS \\ N \equiv CS \end{smallmatrix}$ und 2 Molekülen Phenylendiamin:



oder aus 3 Molekülen Phenylendiamin mit 2 Molekülen Schwefelkohlenstoff weniger 2 Molekülen Schwefelwasserstoff betrachten und letzteren Falles mit dem Namen Disulfocarbonyltriphenylendiamin bezeichnen.



Als die Mutterlauge von vorstehender Verbindung in Wasser gegossen wurde, entstand ein reichlicher, orangegelber, amorpher, an der Luft beständiger Niederschlag, welcher, abweichend von den beiden vorher erwähnten Körpern, sich äusserst leicht in Alkohol löst. Nach Auswaschen mit warmem Wasser und bis zum constanten Gewicht über Schwefelsäure getrocknet, ergab die Substanz bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden			
	I.	II.	I.	II.	III.	IV.
C ₁₂	144	54.75	55.24	56.08	56.07	55.57
H ₁₃	13	4.94	6.65	4.56	5.23	5.04
N ₃	42	24.34	24.73	23.06	24.72	—
S ₃	64	15.97	16.08	—	—	—

Die analytischen Daten führen also zur empirischen Formel C₁₂H₁₃N₃S₂. In welchem Verhältnisse nun dieser Körper zum Phenylendiamin und zu den verschiedenen schon besprochenen Körpern steht, ist unentschieden. Doch möchte ich darauf aufmerksam machen, dass nach Maassgabe der Analysen, welche mit Substanzen verschiedener Darstellungen angestellt wurden, ein einheitlicher Körper vorzuliegen scheint.

Pisa, Chemisches Universitäts-Laboratorium des Professor G. A. Barbaglia.