

aus Dibenzyl gewonnenen Toluylen mit dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen zu heben, haben wir noch eine Reaction mit jenem angestellt, welche Limpricht, Schwanert, Brunner und Jena *) als besonders charakteristisch für Toluylen hervorheben. Sie gründet sich darauf, daß eine ätherische Lösung von Toluylen bei Zusatz von Brom augenblicklich kleine Blättchen von dem schwer

löslichen Toluylenbromid
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{-CHBr} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-CHBr} \end{array}$$
 fallen läßt. Eine Lö-

sung von Dibenzyl bleibt bei Zusatz von Brom klar. Unser Toluylen verhielt sich genau so, wie angegeben. Die erhaltene Bromverbindung schmolz bei 230 bis 235°.

Das von dem des Diphenyls so abweichende Verhalten des Dibenzyls beweist wiederum, wie sehr der Character der aromatischen Verbindungen durch den Eintritt sogenannter Seitenketten aus der Gruppe der fetten Verbindungen verändert wird.

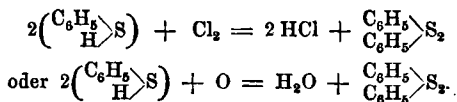
71) Notiz über Umwandlung von Thiophenol (Phenylsulfhydrat) in Phenylbisulfid;

von *Denselben*.

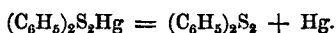
Das Thiophenol (Phenylsulfhydrat) läßt sich bekanntlich auf verschiedenen Wegen in das Phenylbisulfid umwandeln, z. B. durch Einwirkung von Chlor oder Brom, durch oxy-

*) Vgl. Limpricht und Schwanert, über einige Verbindungen der Toluolgruppe, diese Annalen CXLV, 330; L. Brunner, über Destillationsproducte des Tri- und Bibenzylamins, Inaug.-Diss., Greifswald 1869; A. W. Jena, über Toluylen und Tolan, Inaug.-Diss., Kiel 1869.

dirende Substanzen, durch Verdunstenlassen seiner ammoniakalischen Lösung in flachen Gefäßen an der Luft u. s. w.; z. B. :



Sehr leicht gelingt die Ueberführung des Sulphydrats in das Bisulfid auch durch Erhitzen seiner Quecksilberverbindung, wobei dieselbe in Hg und Bisulfid zerfällt :

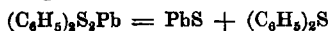


Die durch Auflösen von Quecksilberoxyd in einer heißen Lösung von Sulphydrat und Krystallisirenlassen der Lösung leicht darzustellende Quecksilberverbindung erhitzt man in trockenem Zustande in einer kleinen Retorte; bei einer gewissen Temperatur zerlegt sie sich in Quecksilber und es destillirt Phenylbisulfid über, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist leicht zu reinigen ist.

Es schmolz bei 60° und bildete kleine glänzende weiße Nadeln, die in Wasser unlöslich waren, sich in Alkohol und Aether lösten, und mit Zink und Schwefelsäure übergossen sogleich in Sulphydrat (kenntlich an seinem widrigen Geruche, der gelben Färbung, welche es auf Bleipapier hervorrief), übergeführt wurden.

Dieselbe Zersetzung erleidet die Quecksilberverbindung, wenn man sie mit Wasser in einem geschlossenen Rohre auf 180° erhitzt.

Dieses Verhalten des Quecksilberphenylsulphydrats ist um so auffallender, als Kekulé *) von der entsprechenden Bleiverbindung nachgewiesen hat, daß sie sich nach Gleichung :

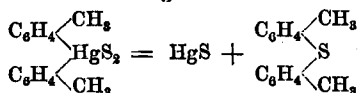


in Schwefelblei und das Sulfür zerlegt (vgl. oben S. 107).

*) Zeitschr. f. Chemie N. F. III, 193.

Es schien uns nun auch interessant, das Verhalten des nächst höheren entsprechenden Gliedes der Sulfhydratreihe unter denselben Verhältnissen kennen zu lernen.

Es wurde das durch Reduction des Chlorürs der Toluolschwefelsäure durch Zink und Schwefelsäure entstehende Toluolsulfhydrat $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{HS} \end{smallmatrix}$ (das Metabenzylsulfhydrat Märker's) *) in die von Märker schon beschriebene Quecksilberverbindung — durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd — übergeführt und diese der trockenen Destillation unterworfen. Es zeigte sich dabei, daß sie sich im Sinne folgender Gleichung :



in Toluolsulfür und Schwefelquecksilber zerlegt. Abscheidung von metallischem Quecksilber und Bildung von Bisulfür wie bei der Phenylverbindung fand nicht statt. Es verhält sich also die Quecksilberverbindung des Toluolsulfhydrats wie seine Bleiverbindung, deren Zerfall in Schwefelblei und Toluolsulfür der Eine von uns vor einiger Zeit beschrieben hat **). Das aus der Quecksilberverbindung erhaltene Toluolsulfür glich jenem vollkommen; es bildete ein dickliches Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, namentlich in Aether, von eigenthümlichem, an Toluolsulfhydrat erinnerndem Geruch.

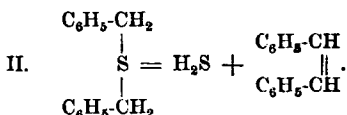
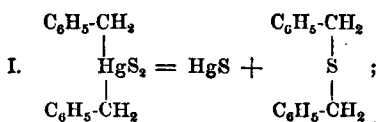
Wir waren Anfangs, ehe wir das Verhalten der Quecksilberverbindung des Toluolsulfhydrats kennen gelernt hatten, geneigt, anzunehmen, daß das abweichende Verhalten der Quecksilberverbindung des Thiophenols in der geringeren Affinität des Schwefels zu dem Quecksilber seinen Grund habe. Da aber die Quecksilberverbindung des Toluolsulf-

*) Diese Annalen CXXXVI, 79; CXL, 87.

**) Dasselbst CXLIX, 101 : Ueber *Toluolbisulforyd* und *Toluolsulfür*; von Otto, Gruber und Löwenthal.

hydrats in ganz analoger Weise, wie die Bleiverbindungen, bei der Destillation Schwefelquecksilber liefert, so kann hierin der Grund nicht liegen. Es scheint uns deshalb wahrscheinlicher, anzunehmen, daß die Zersetzung des Quecksilberthiophenols schon bei einer Temperatur stattfindet, bei welcher die Affinität des Quecksilbers zu dem Schwefel noch nicht zur Geltung kommt, so daß Bisulfid und metallisches Quecksilber auftreten können, während umgekehrt die Zersetzung der homologen Toluolverbindung erst bei so hoher Temperatur erfolgt, daß Schwefel und Quecksilber sich zu Schwefelquecksilber vereinigen und so nur Sulfür entsteht.

Ganz eben so verhielten sich die aus dem isomeren Benzylsulphydrat dargestellten Quecksilber- und Bleiverbindung. Beide zersetzten sich bei der Destillation in Schwefelquecksilber resp. Schwefelblei; da aber bekanntlich, wie Märker (a. a. O.) zuerst nachgewiesen hat, das Benzylsulfür bei der Destillation unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Toluylen und andere Körper (Toluol, Thionessal und Tolallylsulfür) zerfällt, so konnte selbstverständlich unter den Destillationsproducten der Quecksilberverbindung des Benzylsulphydrats kein Benzylsulfür sondern nur dessen Zersetzungsproducte enthalten sein; die Bildung von Benzylsulfür und die weitere Entstehung von Toluylen aus demselben demonstrieren die folgenden Gleichungen :



Aus den Destillationsproducten der Blei- und der Quecksilberverbindung wurde das Toluylen mit Weingeist ausgezogen, an seinem Schmelzpunkt (120°), seiner Krystallform und der schwer löslichen, bei 230 bis 235° schmelzenden

Bromverbindung $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{-CHBr} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-CHBr} \end{array}$ erkannt, welche sich aus seiner ätherischen Lösung bei Zusatz von Brom augenblicklich ausschied.

Das zu den Versuchen dienende Benzylsulfhydrat war durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Bromtoluol dargestellt worden.

Greifswald, Anfang August 1869.

72) Ueber zwei isomere Pentachlorbenzole und Bichlorbenzolchlorid; von *Robert Otto*.

In einer früheren Arbeit „über die Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid *)“ habe ich unter anderen einige chlorhaltige Derivate des Benzols beschrieben, die ich durch Behandlung des Sulfobenzids im Sonnenlichte mit Chlor und durch Zersetzung des dabei unter Austritt von SO_2 als Sulfurylchlorür entstehenden ölförmigen Productes — in jener Abhandlung mit A bezeichnet — mit Kali erhalten hatte. Diese Chlorsubstitute waren insofern interessant, weil sie mit den gleich zusammengesetzten, von Jungfleisch**) direct aus Benzol durch Behandlung desselben mit Chlor (nach

*) Diese Annalen CXLI, 93.

**) Compt. rend. LXII, 635; im Auszug Zeitschrift f. Chemie N. F. I, 672; II, 221.