

Sublimat schwefelfreier Nadelchen von Bittermandelölgeruch, Schmelzpunkt 156—157°.

m-Toluylensenöl lieferte bei der gleichen Behandlung einen Körper von ganz ähnlichen Eigenschaften der bei 140—141° schmilzt. Zu einer Analyse reichten die erhaltenen Mengen nicht aus. Wahrscheinlich lag das Nitril der β -Xyliidinsäure vor.

In dem Vorstehenden wurde für die Thiourethane die von Liebermann³⁾ wenigstens für deren Derivate aufgestellte allgemeine Constitutionsformel angenommen.

Ein neuer Beitrag zur Lösung dieser Constitutionsfrage könnte geleistet werden, wenn es gelänge, Verbindungen darzustellen, welche unzweifelhaft von einem Urethan sich ableiteten, dem die gewöhnlich angenommene Formel C $\text{S}^{\text{OC}_2\text{H}_5}$ NR.H zukäme und welche mit den Thiourethanestern Liebermann's isomer wären.

Es sind Versuche im Gange, welche dieses Ziel verfolgen: Thiocarbonylchlorid liefert mit Aethylanilin ein schön krystallisirendes

Harnstoffchlorid C S^{Cl} $\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, von welchem ausgehend die Auf-

gabe zu lösen sein dürfte. Die Verbindung setzt sich leicht mit Alkohol um, jedoch, wie es scheint, in nicht ganz einfacher Weise, indem eine theilweise Abspaltung von Aethylanilin stattfindet.

Ich hoffe in Bälde über den Erfolg der begonnenen Versuche berichten zu können.

Neuchâtel. Chemisches Laboratorium der Akademie.

56. A. Goske: Carbazol aus Thiodiphenylamin.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Nach Mittheilungen von Berndsen²⁾ bleibt das Thiodiphenylamin beim Destilliren über glühenden Zinkstaub theilweise unverändert, theilweise verwandelt es sich in Diphenylamin. Carbazol scheint unter solchen Umständen nicht zu entstehen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 142 ff.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 85.

Dagegen geht, nach Resultaten des Hrn. Chr. Ris¹⁾ im hiesigen Laboratorium, das Thio- β -dinaphthylamin beim Erhitzen mit überschüssigem Kupfer in das β -Dinaphthylcarbazol über.

Mr. Prof. Merz veranlasste mich, die Entschwefelung auch des Thiodiphenylamins mit Kupfer, behufs der Gewinnung von Carbazol, zu versuchen.

Das von mir angewandte Thiodiphenylamin zeigte den normalen Schmelzpunkt 180—181°. Es wurde mit frisch reducirtem Kupfer in grossem Ueberschuss vermischt und dann eine Zeit lang am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man operirt am besten in einer aufrechtstehenden Glasbirne, durch die ein langsamer Strom von Leuchtgas gebildet wird. Für 10 g der Thioverbindung waren etwa zwei Stunden zur vollständigen Entschwefelung hinreichend, und selbst schon nach einstündigem Kochen enthielt der flüchtige Theil der Reactionsmasse nur sehr wenig Schwefel. Ich habe das flüssige Product vom Kupfer und Schwefelkupfer abdestillirt; seine Menge betrug constant 60 pCt. vom Gewichte des Thiodiphenylamins anstatt theoretisch verlangter 84 pCt. Das Destillat wurde zum Zwecke der Reinigung nochmals destillirt, wobei es fast vollständig in den Grenzen von 335—340° überging; in der Retorte fand sich wenig Kohle.

Das so erhaltene Präparat, ein gelblichgrauer, krystallinischer Körper, dessen Quantität etwa 60 pCt. der theoretischen Ausbeute betrug, lieferte schon bei einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol eine analysesreine Substanz. Sie bestand aus weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 238° des Carbazols.

Auch ergab ihre Verbrennung folgende auf diesen Körper, C₁₂H₉N, stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	86.23	86.45 pCt.
Wasserstoff	5.39	5.58 >

Dass Carbazol vorlag, bewies auch die Pikrinsäureverbindung, welche ich nach dem Vorgange von Graebe und Glaser²⁾ durch Lösen des Körpers mit Pikrinsäure in einem Gemenge von Toluol und Xylol dargestellt habe; sie zeigte die charakteristischen rothen Nadeln der Carbazol-Pikrinsäure, sowie den angegebenen Schmelzpunkt (181°).

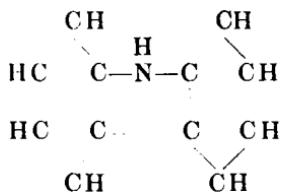
Somit steht fest, dass bei der Entschwefelung des Thiodiphenylamins durch Kupfer Carbazol gebildet wird.

Diese Bildungsweise hat ein um so erheblicheres Interesse, als Bernthsen das Thiodiphenylamin in jüngster Zeit aus Brenzcatechin

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2242.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 345.

und *o*-Amidophenylmercaptan dargestellt hat¹⁾), und sich nunmehr zuverlässig ergiebt, dass auch das Carbazol den Orthoverbindungen angehört, im Sinne nachstehender Formel:



Ob nicht das Thiodiphenylamin seinen Schwefel gegen andere Elemente oder geeignete Radicale auszutauschen vermag, soll noch untersucht werden.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

57. F. Urech: Bemerkungen zur Formulirung des Einflusses der Reactionsproducte auf die Reactionsgeschwindigkeits-constante.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Bis jetzt ist der Einfluss von einem Reactionssystem zum Voraus zugesetzten nicht chemisch eingreifenden Substanzen auf die Geschwindigkeitsconstante genauer bestimmt und formulirt worden, z. B. von Salz- und vermehrtem Säurezusatz bei der Inversion von Biosen (Spohr). Dass nun ebensogut wie zugesetzte Substanzen auch die im Verlaufe der Reaction entstehenden Producte in manchen Fällen influiren können, ist einleuchtend, hier muss dann aber der beschleunigende Einfluss ein successive zunehmender, entsprechend der successiven Zunahme der Producte sein. Ein Beispiel hierfür bietet die Bromirungsgeschwindigkeit der Fettsäuren²⁾, deren serielle numerischen Versuchswerte sich nicht der hier zunächst angezeigten Normalgeschwindigkeitsformel

$$k = \log \text{nat.} \left(\frac{u, v}{v_0, u} \right) t^{\frac{1}{2}}$$

fügen, der Einwirkungscoefficient wächst im Verlaufe der ganzen Reaction. Combinirt man hingegen diese Formel mit dem Ausdrucke

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3255.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 531.