

Reihe von Versuchen zu einer rationellen Erledigung der Frage begonnen, ob das über Calciumchlorid entweichende Wasser von Stilbit als hygroskopisches, im gewöhnlichen Sinne des Wortes genommen, aufzufassen ist, oder mit in die Constitution des Minerals, wofür ja Alles spricht, gehört. Darüber werde ich später berichten.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

77. Peter Kłason: Ueber den Ersatz der Amidogruppe in aromatischen Verbindungen gegen Hydrothion resp. Oxysulfuryl vermittelst Diazoverbindungen.

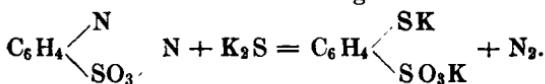
(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon längst sind die Diazoverbindungen, dank den Untersuchungen von Griess, benutzt, um die Amidogruppen in den aromatischen Verbindungen gegen Wasserstoff, Hydroxyl, Chlor, Brom, Jod, Fluor auszutauschen. In neuester Zeit hat Sandmeyer durch die Anwesenheit von Kupferchlorür bei der Reaction diese sehr wesentlich verbessert und auch die Einführung von Cyan anstatt Amid vermittelst Diazoverbindungen gelehrt. Bis jetzt kennt man noch keine Methoden um die Amidogruppen durch andere Elemente oder anorganische Gruppen zu ersetzen. Namentlich wäre es wünschenswerth, Hydrothion und Oxysulfuryl an den Platz von Amid einführen zu können. In einigen wenigen Diazoverbindungen gelingt es allerdings Oxysulfuryl mittelst schwefriger Säure einzuführen, aber die Methode ist lange nicht generell. In den Diazosulfosäuren z. B. gelingt es gar nicht. Ich habe daher Versuche angestellt, um eine Methode zum obengenannten Zweck auszufinden und erlaube mir hier eine solche kurz anzugeben. Ich habe sie bis jetzt nur geprüft bei den Amidosulfosäuren, glaube aber, dass die Reaction allgemein ist, was jedoch künftigen Untersuchungen zu bestätigen vorbehalten ist.

Lässt man Diazosulfosäuren in kleinen Portionen nach einander auf erwärmtes Kaliumsulfid in alkoholischer Lösung einwirken, so tritt bei jedem Zusatz lebhafte Gasentwickelung ein. Die Lösung färbt sich roth, was zum Theil von gebildetem Mehrfachschwefelkalium herrührt. Bis jetzt habe ich noch nicht versucht, sämmtliche Reactionsprodukte näher zu verfolgen.

Nur eines habe ich isolirt und näher untersucht. Die Reaction geht zum Theil in der Richtung, dass die Diazogruppe gegen SH vertreten wird und Thiokresolsulfosäure entsteht.

Die Reaction verläuft deutlich nach folgender Formel:



Höchstens etwa 30 p.Ct. von der Diazoverbindung unterliegt dieser Reaction. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass durch besser gewählte Bedingungen die Ausbeute sich erhöhen lässt. Ein Theil der Diazoverbindung unterliegt der Reduction, wie man aus dem gebildeten Mehrfachschwefelkalium schliessen kann. Unter die dabei entstehenden Körpern gehören jedenfalls solche, in welchen die Diazogruppe gegen Wasserstoff vertreten ist.

Die bei der Reaction gebildeten Thiophenolsulfosäuren können sehr leicht durch ammoniakalische Bleiacetatlösung von den übrigen gebildeten Verbindungen isolirt werden. Die Thiophenolsulfosäuren werden nämlich dadurch als amorphe weisse Bleisalze niedergeschlagen. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Wiederholung dieser Operationen können diese Säuren rein erhalten werden.

Werden die so erhaltenen Thiophenolsulfosäuren mit Kaliumpermanganat in der Kälte behandelt, so erhält man Toluoldisulfosäuren, in welchen Oxysulfuryl den Amidplatz der zur Reaction benutzten Amidosulfosäuren einnimmt.

Bis jetzt habe ich hauptsächlich nur mit Amidotoluolsulfosäuren gearbeitet. Die Resultate davon werden in Kürze im nächsten Aufsatz angegeben.

Zu erwähnen verdient noch, dass wahrscheinlich die Methode einen Weg bildet zur Einführung von Selen und Tellur in die aromatischen Verbindungen. Vorläufige Versuche mit Selen haben dies wenigstens bestätigt.

78. Peter Klason: Ueber die sechs isomeren Toluoldisulfosäuren.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich verlangt die Benzoltheorie die Existenz von sechs isomeren Toluoldisulfosäuren. Bis jetzt sind fünf solche dargestellt, die Constitution kennt man aber nur von zweien. Ich habe nun die noch fehlende Säure dargestellt und die Constitution sämmtlicher Toluoldisulfosäuren festgestellt und erlaube mir hier die Darstellungsmethoden