

umsetzt. Es soll darauf hin auf's Neue versucht werden, die Ureide des Furfurols darzustellen.

Für die Acetessigätherderivate des Zimmtureids und des Furfureids scheinen ebenfalls zwei Krystallmodificationen zu existiren, aber die Schmelzpunkte derselben liegen jedenfalls sehr nahe bei einander. Dagegen haben die Schmelzpunktsdifferenzen für die bereits früher beschriebenen beiden Formen des Benzuramidderivates bestimmt beobachtet werden können. Während die in glänzenden Blättern kry stallisirende stabile Form, wie früher (diese Berichte XXIV, 1318) angegeben, bei 207—208° schmilzt, schmelzen die aus der heissen alkoholischen Lösung sich zuerst ausscheidenden Nadeln bei 206—206.5°, und auch diese gehen allmählich unter der Flüssigkeit in die stabilere Form über.

Florenz. Universitätslaboratorium.

480. Josef Nuricsán: Eine neue Bildungsweise des Carbonylsulfids.

[Vorgelegt in der Sitzung der III. Klasse der ungar. Akademie der Wissenschaften am 15. December 1890 vom Klassenpräsidenten C. v. Than.]

(Eingangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Vorschlag des Hrn. Professor C. v. Than versuchte ich im vorigen Frühjahr, die dem von ihm entdeckten Carbonylsulfid¹⁾ entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen darzustellen. Indem ich trockenes Kohlenoxyd und Selendampf durch eine auf höhere Temperatur erhitzte Glasröhre leitete, erhielt ich ein Gas, aus dessen Eigenschaften ich schliessen konnte, es mit der gesuchten Verbindung zu thun zu haben. Da aber das auf solche Weise erhaltene Gas bei näherer Prüfung sich als viel Kohlenoxyd enthaltend erwies, versuchte ich es auf anderem Wege darzustellen.

Nach mehreren erfolglosen Versuchen, deren Detaillirung ich bei dieser Gelegenheit unterlassen kann, dachte ich in der Einwirkung von Carbonylchlorid auf ein Metallselenid die einfachste Darstellungsweise gefunden zu haben. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, untersuchte ich zuvor, ob sich bei der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Metallsulfide Carbonylsulfid bildet. Der Probeversuch entschied diese Frage in bejahendem Sinne, und da diese Bildungsweise

¹⁾ Akad. Értekez. 1867 und Ann. Chem. Pharm. 5, 236.

des Carbonylsulfids in der Literatur nicht erwähnt ist, beschäftigte ich mich auf Zuspruch des Hrn. Prof. Than zuerst mit der Lösung dieser Frage.

Es schien mir auffallend, dass diese Bildungsweise des Carbonylsulfids, welche a priori gefolgert werden kann, bisher unbekannt geblieben ist, trotzdem man wusste, dass Carbonylchlorid mit Oxyden erhitzt Kohlensäure giebt, und die Annahme daher nahe lag, dass Kohlenoxychlorid mit Sulfiden Carbonylsulfid geben werde. Ich glaube nicht zu irren, wenn ich den Grund davon in dem Umstande suche, dass sich seit der Entdeckung durch Than kaum ein bis zwei Forscher direct mit der Bildungsweise dieses Gases befassten, während die übrigen vielleicht nur durch Zufall auf die Bildung dieses Gases geführt wurden.

So fand Coss'a¹⁾ (1868) beim Studium der Eigenschaften des Schwefels, dass bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf siedenden Schwefel ausser Schwefligsäure auch Carbonylsulfid entstehe; ebenso beobachtete Hofmann²⁾ (1868) die Bildung dieses Gases bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Senföle. Ladenburg³⁾, der, wie es scheint, sich direct mit dieser Frage beschäftigte, hat mehrere Bildungsweisen angegeben, indem er von der Annahme ausging, dass die Bildung dieses Gases überall zu erwarten ist, wo von 2 Molekülen das eine Oxygen, das andere Schwefel abgiebt. Armstrong⁴⁾ fand bei seinen Untersuchungen über das Schwefligsäureanhydrid, dass diese Verbindung sehr leicht 1 Atom Oxygen abspaltet und erhielt, von dieser Beobachtung ausgehend, beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäureanhydrid im Wasserbade ausser Schwefeldioxyd auch Carbonylsulfid. Die übrigen Forscher, so Dewar und Cranston⁵⁾, Carnelley⁶⁾ und in neuester Zeit (1889) Gauthier⁷⁾ wiesen in den Producten, welche beim Erhitzen von Kohlenstoffdisulfid mit verschiedenen Substanzen entstehen ausser anderen auch die Bildung von Carbonylsulfid nach, ebenso Cheorier⁸⁾, als er durch ein Gemenge von Kohlenoxyd und Schwefeldampf elektrische Funken schlagen liess, welche Bildungsweise jedoch von der von Than angegebenen kaum wesentlich abweicht.

¹⁾ Diese Berichte I, 117.

²⁾ Diese Berichte I, 183.

³⁾ Diese Berichte II, 30, 53.

⁴⁾ Diese Berichte II, 712.

⁵⁾ Jahresberichte 1869, 244.

⁶⁾ Jahresberichte 1875, 258.

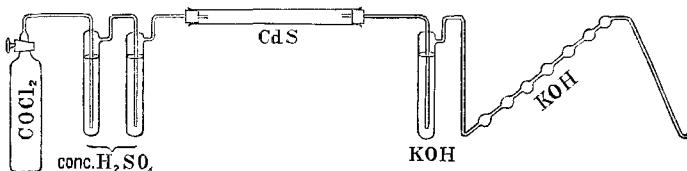
⁷⁾ Chem. Centralblatt 1889, 1, 126.

⁸⁾ Compt. rend. 69, 138.

Aus dieser kurzen Uebersicht der bisher publicirten Bildungsweisen des Kohlenoxysulfids ist ersichtlich, dass in den Bildungsweisen, welche von den erwähnten Forschern angegeben wurden, das Carbonylchlorid keine Rolle spielt; da aber, wie erwähnt, im Kohlenoxychlorid das Chlor durch Oxygen substituirt werden kann, so hätte aus der Aehnlichkeit der chemischen Eigenschaften des Oxygens und des Schwefels a priori geschlossen werden können, dass im Kohlenoxychlorid das Chlor auf geeignete Weise auch durch Schwefel ersetzbar sein wird.

Ich schicke voraus, dass ich bei meinen Versuchen mein Augenmerk auf verschiedene Sulfide richtete; da sich jedoch zeigte, dass bei Anwendung von Cadmiumsulfid die Reaction am glattesten verläuft und relativ das meiste Kohlenoxysulfid erhalten wird, so studirte ich diese Bildungsweise an diesem Metallsulfid.

Beim ersten Probeversuch leitete ich das getrocknete Kohlenoxychlorid-Gas durch eine 20 cm lange, von Flammen erhitze Glasmöhre; in welcher sich eine 0.5 cm hohe Cadmiumsulfid-Schichte befand. Zu meinen späteren Versuchen wählte ich jedoch eine 50 cm lange Glasmöhre, welche, um eine möglichst grosse Oberfläche zu erzielen, mit vorher gut ausgeglühtem und dann mit sehr fein gepulvertem Cadmiumsulfid gut bestreutem Asbest gefüllt wurde. Die so vorbereitete Glasmöhre wurde in einem Verbrennungsofen auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt.



Das Kohlenoxychlorid-Gas wurde aus tropfbarflüssigem Carbonylchlorid entwickelt und, um es vollständig zu trocknen, durch 2 Waschflaschen geleitet, welche bis zu einer Höhe von 20 cm concentrirte Schwefelsäure enthielten. Das andere Ende der mit Cadmiumsulfid gefüllten Glasmöhre war, wie in der beistehenden Zeichnung ersichtlich, mit 2 Waschgefassen verbunden, welche, um die Kohlensäure und den durch etwa vorhandene Feuchtigkeit möglicherweise in Spuren gebildeten Schwefelwasserstoff vollständig zurückzuhalten, mit 30 bis 35 procentiger Kali-Lösung gefüllt waren.

Mit dem so zusammengestellten Apparat stellte ich vor allem fest, ob das Carbonylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur auf Cadmiumsulfid einwirkt. Da jedoch das unter solchen Umständen sich entwickelnde Gas von Kali vollständig absorbiert wurde, entfernte ich diese

Theile des Apparates und leitete das Gas, um das Kohlenoxysulfid nachzuweisen, direct in folgende Lösungen.

1. In mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung entstand ein weisser Niederschlag (von unverändert gebliebenem Kohlenoxychlorid herrührendes Silberchlorid), welcher sich nicht bräunte; die mit starkem Ammoniak gemengte Lösung hingegen wurde zuerst gebräunt und setzte später einen bräunlichschwarzen Niederschlag ab.

2. In Bleiacetatlösung brachte das Gas eine anfänglich ebenfalls weisse Trübung ($PbCl_2$, $PbCO_3$) hervor; nach $\frac{1}{4}$ Stunde nahm der Niederschlag eine dunkelbraune Farbe an.

3. Angesäuerte Cadmiumsulfat-Lösung wurde nicht getrübt, die mit Ammoniak versetzte Cadmiumsulfat-Lösung gab hingegen nach kurzer Zeit einen gelben Niederschlag.

4. Die blaue Farbe der Jodstärkelösung wurde erst violett, dann roth, nach einigen Minuten trat gänzliche Entfärbung ein¹⁾.

Zum Zwecke der Controlle setzte ich den in 1, 2 und 3 erwähnten Lösungen 1 bis 2 Tropfen frisches Schwefelwasserstoffwasser zu; die Reaction trat überall sofort ein.

Aus diesen Versuchen folgt daher, dass sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlenoxysulfid entwickelt, während die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff — welcher natürlich störend gewirkt hätte — gänzlich ausgeschlossen ist.

In zweiter Linie war zu untersuchen, ob sich nicht bei höherer Temperatur aus den Sulfiden durch die Einwirkung des Kohlenoxychlorids irgend eine Chlorverbindung des Schwefels bilde, welche den Nachweis des Kohlenoxysulfids ebenfalls störend beeinflusst hätte. Zu diesem Zwecke erhitzte ich die Cadmiumsulfid enthaltenden Glasröhren auf verschiedene Temperaturen und leitete das sich langsam entwickelnde Gas durch zwei geeignete lange Glasröhren, welche sorgfältig mit Eis gekühlt wurden.

Die beiden Glasröhren waren selbst nach 2 Stunden vollkommen rein; hätte sich eine Chlorverbindung des Schwefels gebildet, so hätte sich wenigstens ein Theil derselben hier condensirt, da dieselben bekanntlich leicht verflüssigt werden.

Nach den erwähnten Versuchen wurde die Glasröhre abermals mit frisch mit Cadmiumsulfid präparirtem Asbest gefüllt und durch Flammen auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Das sich entwickelnde Gas durchstrich in langsamem Strome die mit Kali gefüllten Röhren und wurde so von der Kohlensäure vollständig befreit.

Ich halte es für überflüssig, in Einzelheiten darüber einzugehen, wie hoch die Temperatur der Glasröhre war, und beschränke mich

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 36, (1887), 73.

darauf, anzugeben, dass nach meinen Versuchen verhältnissmässig das meiste Kohlenoxysulfid erhalten wurde, als die Temperatur der mit Cadmiumsulfid gefüllten Röhre $260 - 280^{\circ}$ C. betrug, welche Temperatur an einem zwischen dem Asbest befindlichen Thermometer abgelesen werden konnte.

Das so entwickelte Gas wurde über trockenem Quecksilber in einem grösseren Bunsen'schen Gasometer aufgefangen, und wurden damit folgende Reactionen ausgeführt:

1. In gesättigtes Barytwasser geleitet, brachte es nicht sogleich, sondern erst nach kurzer Zeit eine Trübung hervor.

2. Bleiacetatlösung veränderte es anfangs nicht, nach einigen Minuten jedoch zeigte die Lösung eine schwache Trübung, nahm eine schmutzige Farbe an und endlich wurde der sich langsam bildende Niederschlag bräunlich.

3. Mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitrat-Lösung wurde selbst während einer halben Minute nicht gebräunt, während dieselbe Lösung beim Schütteln mit überschüssigem Ammoniak sogleich einen schwarzen Niederschlag gab.

4. Das in einer Eprouvette aufgefangene Gas brannte mit bläulicher Flamme und schied an der Wand der Eprouvette Schwefel aus.

Das Gas bestand daher unzweifelhaft hauptsächlich aus Kohlenoxysulfid und konnte nach Versuch 1 und 2 weder Kohlensäure noch Schwefelwasserstoff enthalten.

Um die Menge des Kohlenoxysulfids zu bestimmen, wurden zwei Absorptionsröhren mit dem Gase gefüllt und nach dem Einführen concentrirter Kali-Lösung (40 pCt.) so lange stehen gelassen, bis sich das Volum des Gases nicht mehr änderte. Es wurden folgende Daten erhalten.

Zahl des Versuches	Volum des aufgefangenen Gases	Volum des gebliebenen Gases	Volum des gebliebenen Gases in Procenten
I.	66.4 ccm	3.6 ccm	5.42 pCt.
II.	66.0 >	3.2 >	4.84 >

Nach dem Mittelwerth dieser beiden Versuche enthält das Gas daher 5.13 pCt. fremdes Gas.

Nach diesem Versuche führte ich in den Bunsen'schen Gasometer circa 100 ccm concentrirte (40 proc.) Kali-Lösung ein und liess das Gas damit 2 Tage stehen. Die Zahlenergebnisse zweier nach der Bunsen'schen Methode ausgeführten Analysen sind in der folgenden Tabelle enthalten:

	<i>V</i>		<i>t</i>		<i>P</i>		<i>V_o</i>	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Ursprüngliche Gasmenge	41.87	39.84	20°	19.6°	367.6	357.3	18.87	17.47
Nach Einführung d. Oxygens	76.24	68.71	19.6°	19.8°	552.7	516.4	51.73	43.53
Nach der Explosion . .	69.97	62.32	20.1°	19.9°	518.6	480.2	44.47	36.70
Nach der Absorption . .	53.18	46.16	19.2°	20°	456.3	408.5	29.83	23.12

In den beiden Versuchen ist die aus der Absorption berechnete und die gefundene Contraction, die letztere in Procenten ausgedrückt:

Zahl des Versuches	Contraction berechnet	Contraction gefunden	Gefundene Con- traction in Procenten
I.	7.32	7.26	38.47 pCt.
II.	6.79	6.83	39.06 »

Mittelwerth: 38.76 pCt.

In den beiden Versuchen ist die aus der Contraction berechnete, und die gefundene Absorption, die letztere in Procenten ausgedrückt:

Zahl des Versuches	Absorption berechnet	Absorption gefunden	Gefundene Ab- sorption in Procenten
I.	14.52	14.64	77.58 pCt.
II.	13.66	13.58	77.73 »

Mittelwerth: 77.65 pCt.

Das analysirte fremde Gas enthält daher 77.65 pCt. Koblenoxyd.

Aus den letzteren zwei Tabellen ist ersichtlich, dass die berechnete und die durch den Versuch gefundene Contraction und Absorption nahezu übereinstimmen, doch prüfe ich, um jeden Irrthum zu vermeiden, die im Eudiometer befindliche Flüssigkeit auf Schwefigsäure, indem ich sie in eine Eprouvette goss, in welcher sich aus Zink und verdünnter Salzsäure Wasserstoff entwickelte. Die Farbe eines darüber gehaltenen, mit Bleiacetatlösung getränkten Papiers änderte sich nicht, während in einem gleichzeitig mit zwei Tropfen verdünnter Schwefigsäure-Lösung ausgeführten Versuche der Papierstreifen augenscheinlich gebräunt wurde. — Auch dieser Versuch beweist daher, dass das Gas keinen Schwefel enthielt. Nach der Analyse enthält daher das entwickelte Gas

94.87 pCt. COS
 3.98 » CO
 1.15 » unbekanntes Gas.

Nach der ersten Analyse hätte die aus der gefundenen Kohlenoxydmenge (14.64) berechnete Contraction 7.32, nach der zweiten Analyse hingegen (13.58) 6.79 betragen müssen. Im ersten Falle war daher die gefundene Contraction kleiner (um 0.06), im zweiten grösser (um 0.04). Diese geringe Abweichung muss als Versuchsfehler betrachtet werden. Die Annahme ist daher berechtigt, dass in dem analysirten Gase kein Wasserstoff enthaltendes Gas vorhanden sein kann, da in diesem Falle die Contraction grösser gewesen wäre, als dem durch die Analyse gefundenen Kohlenoxyd entspricht. Die noch fehlenden 1.15 pCt. Gas können daher kaum aus anderem, als Luft bestehen, und dies ist der Grund, weshalb ich, auf strenge Genauigkeit verzichtend, die Luft mittelst kalihaltiger Pyrogallollösung bestimmte. Der Versuch gab folgende Zahlen:

	V	t°	P	V_o
Ursprüngliche Gasmenge	41.14	20°	364.6	18.39
Nach der Absorption	40.03	20.8°	359.1	17.57

18.39 ccm Gas enthalten daher 0.82 ccm Oxygen; in dem mittelst Cadmiumsulfid entwickelten Gase beträgt also das Oxygen 0.22 ccm (19.41 pCt.), was ungefähr mit der aus der Zusammensetzung der Luft berechneten Oxygenmenge übereinstimmt.

Die Analyse des entwickelten Gases ergiebt daher:

COS	94.87 pCt.
CO	3.98 »
Luft	1.15 »

Summe 100.00

Wie oben erwähnt, war die 20 cm lange Glasküvette beim ersten Probeversuch mit einer 0.5 cm hohen Cadmiumsulfidschicht gefüllt. Beim Auseinandernehmen des Apparates fand ich in der Röhre sehr schöne diamantglänzende Krystalle, welche sorgfältig gesammelt und analysirt wurden. Sie bestanden aus Cadmiumchlorid.

Alles dies zusammenfassend und abgesehen von der geringen Menge Kohlenoxyd, welche wahrscheinlich durch Zersetzung des Kohlenoxysulfids entstand, und der geringen Menge Luft, — kann als bewiesen angesehen werden, dass die Bildung des Carbonylsulfids bei der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Sulfide nach folgender Gleichung geschieht:



Indem ich zum Schluss bemerke, dass ich die Resultate meiner auf die Darstellung der dem Carbonylsulfid entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen bezüglichen Versuche seinerzeit vorlegen werde, — kann ich nicht versäumen, Herrn Prof. v. Than meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen für seine werthvollen Ratbschläge, welche den Erfolg meiner Arbeit ermöglichten.

481. Michael Senkowski: Ueber die molekulare Umsetzung bei den Synthesen der aromatischen Amine und Phenole.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die höheren Homologen des Anilins werden am leichtesten erhalten, wenn man entweder mit Alkyl substituirtes Anilin im Rohr auf ca. 300 erhitzt oder den entsprechenden Alkohol auf Anilinchlorhydrat oder Chlorzinkanilin bei 230—280° einwirken lässt. Es wurde bestätigt, dass sich bei dieser Reaction immer Paraverbindungen bilden, doch niemand hat die Versuche in der Richtung angestellt, um festzustellen, ob die Alkoholradicale nicht dieselbe molekulare Umsetzung erleiden, wie es bei den Synthesen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Chloraluminium der Fall ist. Dasselbe betrifft auch die höheren Homologen des Phenols, die durch die Einwirkung des Chlorzinks auf eine Mischung von Phenol mit dem entsprechenden Alkohol entstehen.

Um mich der eventuellen molekularen Umsetzung zu vergewissern, habe ich die entsprechenden Verbindungen dargestellt und sie entweder mit den auf dem anderen Wege dargestellten Aminen und Phenolen verglichen oder aus ihnen die Kohlenwasserstoffe erhalten, welche mit den schon bekannten Kohlenwasserstoffen verglichen werden konnten.

I. Isobutylverbindungen.

a) Isobutylphenol. Dasselbe wurde vermittels der von Liebmann angegebenen Methode, nämlich durch Einwirkung von Isobutylalkohol und Chlorzink auf Phenol erhalten¹⁾. Es siedete bei 238—239°, schmolz bei 98.5° und erwies sich mit dem von mir aus dem tertiären Butylbenzole dargestellten Phenol²⁾, das auch den Sdp. 238—239° und Schmp. 98.5° bei der Benutzung derselben Apparate und Thermometer besass, vollkommen identisch. Die beiden Phenole ergaben dieselbe Dinitroverbindung vom Schmp. 93°.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1842, ibid. XV, 150.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2418.