

0.2142 g Sbst.: 0.5199 g CO₂, 0.0941 g H₂O.

C₁₅H₁₃NO₄. Ber. C 66.42, H 4.80.

Gef. > 66.19, > 4.88.

Die Säure löst sich etwa in der zehnfachen Menge siedendem Alkohol, ähnlich in Eisessig und Aceton, etwas schwerer in Nitrobenzol, Toluol und Aether. In Chloroform ist sie schwer löslich, in Wasser und besonders in Ligroin fast unlöslich. Das Silber- und Kupfer-Salz bilden farblose, bzw. grüne, rechteckige Blättchen, das Bleisalz kurze Prismen. Das Baryumsalz, welches von den genannten Salzen am leichtesten löslich ist, krystallisiert in feinen Nadeln.

503. R. Pschorr und C. Sumuleanu: Ueber *o*-Nitrovanillin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. November; vorgetragen in der Sitzung am 18. November von Hrn. R. Pschorr.)

Von Nitroderivaten des Vanillins, C₆H₅(CHO)(OCH₃)(OH) [1 : 3 : 4], ist bisher nur eins, das 5-Nitro-Vanillin, bekannt. Dasselbe wurde von W. Vogl¹⁾ erhalten bei der Einwirkung von concentrirter, mit salpetriger Säure gesättigter Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Vanillin. Eine Nitrirung des Vanillins durch Lösen der Substanz in concentrirter Salpetersäure gelingt nicht, da Vanillin hierbei, wie Tiemann gezeigt hat, zu Oxalsäure oxydiert wird. Wir konnten jedoch auf andere Weise zu neuen Nitroderivaten dieses Aldehyds gelangen, indem wir an Stelle des Vanillins die von Tiemann bereits dargestellten Derivate desselben, Acetvanillin²⁾ und Vanillinmethyläther³⁾, in Salpetersäure lösten und die Nitroprodukte durch Aufkochen mit Wasser isolierten.

Um zunächst zu entscheiden, ob bei der Nitrirung der beiden genannten Vanillinderivate das gleiche Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt sei, wurde das Acetnitrovanillin verseift und das entstandene Nitrovanillin methylirt. Der entstandene Nitrovanillinmethyläther erwies sich in seinen physikalischen Eigenschaften völlig verschieden von dem durch Nitrirung von Vanillinmethyläther gebildeten Product.

Vanillin zeigt hierin das gleiche Verhalten wie Vanillinsäure, C₆H₅(COOH)(OCH₃)(OH) [1 : 3 : 4]. Denn nach den Versuchen von Tiemann⁴⁾ wird auch Letztere durch Salpetersäure völlig oxydiert, während sich Acet- und Methyl-Vanillinsäure direct nitrieren lassen.

¹⁾ Monatsh. 20, 383.

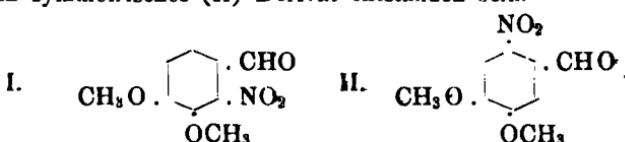
²⁾ Diese Berichte 11, 647.

³⁾ Diese Berichte 8, 1185.

⁴⁾ Diese Berichte 9, 945.

Auch hier konnten Tiemann und Matsumoto feststellen, dass die Nitrogruppe in den beiden Fällen in eine verschiedene Stellung eintrat. Denn in analoger Weise, wie von uns 2 verschiedene Nitrovanillinmethyläther, wurden von ihnen 2 Nitroveratrumsäuren erhalten.

Für die Aufklärung der Constitution der Nitro-Vanillinderivate lagen bei den Aldehyden die Umstände günstiger, als bei den entsprechenden Säuren. So könnte in erster Linie durch die Indigo-reaction festgestellt werden, dass bei beiden Nitro-Vanillinmethyläthern die Nitrogruppe in die *o*-Stellung zur Aldehydgruppe getreten war. Es musste also im einen Fall ein vicinales (I), im anderen Fall ein symmetrisches (II) Derivat entstanden sein.



Durch Oxydation wurden die beiden Aldehyde in die entsprechenden Nitroveratrumsäuren,

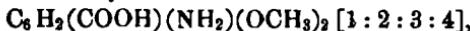


übergeführt. Da dieselben identisch waren mit den vorerwähnten von Tiemann und Matsumoto dargestellten Nitrosäuren, so gilt auch für Letztere die *o*-Stellung der Nitrogruppe zum Carboxyl.

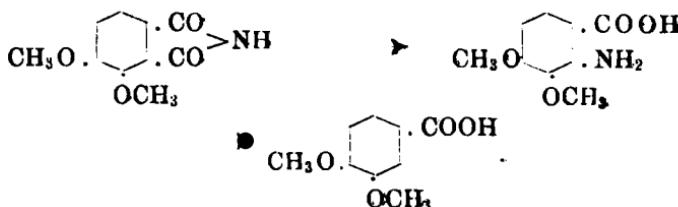
Tiemann und Matsumoto hatten beim Versuch, diese Nitroveratrumsäuren in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren, keine Aminoverbindungen isolieren können, es gelang ihnen dies nur bei der Verarbeitung der veresterten Säuren.

Dagegen erhielten wir bei Anwendung von Eisenoxydulhydrat und Ammoniak als Reduktionsmittel aus der vom Acetnitrovanillin abgeleiteten Nitromethylvanillinsäure eine farblose, gut krystallisirende Aminoveratrumsäure.

Eine 3,4-Dimethoxyanthranilsäure von der Constitution,



ist auf anderem Wege von Kuhn¹⁾ dargestellt worden. Ihre Constitution ergibt sich einerseits aus dem Uebergang des Hemipinimids in diesen Körper, andererseits aus der Umwandlung des Letzteren in Veratrumsäure:



¹⁾ Diese Berichte 28, 810.

Ein eingehender Vergleich unserer Aminovertatumsäure mit der von Kühn dargestellten 3,4-Dimethoxyanthranilsäure ergab, dass beide identisch waren. Ausserdem gelang es uns, diese Amidosäure in Hemipinsäure, $C_6H_2(COOH_2)(OCH_3)_2$ [1:2:3:4] überzuführen.

Es ist somit für das Acetnitrovanillin die vicinale Structur erwiesen, für den durch Nitrieren von Vanillinmethyläther dargestellten Nitrovanillinmethyläther kann als *o*-Nitroaldehyd nur die symmetrische Formel in Betracht kommen. Da ein Gleiches für die Derivate gilt, und aus Acetvanillin und Acetvanillinsäure einerseits, aus Vanillinmethyläther und Methylvanillinsäure andererseits gleiche Nitroveratrumsäuren sich ableiten, so ist auch für die von Tiemann und Matsmoto dargestellten Nitrovanillinsäuren die Constitution festgestellt.

Vorliegende Versuche wurden unternommen, da die *o*-Nitroderivate des Vanillins von dem Einen von uns als Ausgangsmaterial für synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe verwandt wurden.

Experimentelles.



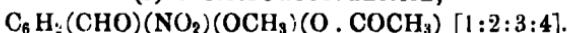
Es gelang uns, die Darstellung des Acetvanillins bedeutend einfacher zu gestalten, als sie Tiemann und Nagai¹⁾ angegeben haben. Anstatt eine ätherische Lösung von Essigsäureanhydrid auf bei 100° getrocknetes Vanillinnatrium längere Zeit einwirken zu lassen, wird Vanillin in berechneter Menge Normalkalilauge gelöst und mit der ätherischen Lösung von wenig mehr, als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid einige Male durchgeschüttelt. Hierbei verschwindet die rothbraune Färbung der wässrigen Schicht, und es scheidet sich das Acetvanillin zum Theil in farblosen Krystallen ab. Diese bringt man durch Ätherzusatz in Lösung und dampft Letzteren, nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat ein. Das Acetvanillin hinterbleibt als fast farblose, krystallinische Masse, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird.

Die Ausbeute beträgt ca. 95 pCt. der Theorie. In seinen Eigenschaften stimmt das so gewonnene Acetvanillin mit dem von Tiemann und Nagai erhaltenen völlig überein.

0.2114 g Sbst.: 0.4774 g CO₂, 0.1005 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.85, H 5.15.

Gef. » 61.60, » 5.28.



Gut getrocknetes Acetvanillin wird unter Eiskühlung und Röhren in die 4-fache Menge rother, rauchender Salpetersäure in kleinen-

¹⁾ Diese Berichte 11, 647.

Portionen langsam eingetragen, sodass die Temperatur der Flüssigkeit $+6^{\circ}$ nicht übersteigt. Die Substanz löst sich unter starker Wärmeentwicklung mit dunkelrother Farbe auf.

Giesst man die Reactionsmasse in Eiswasser, so scheidet sich das Nitroproduct als anfangs öliger, bald fest werdender Niederschlag ab. Derselbe wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten fällt auf vorsichtigen Zusatz von Wasser und unter Reiben mit dem Glasstab das Nitroacetvanillin in farblosen, lanzettförmigen, flachen Nadeln aus, die bei $85-87^{\circ}$ schmelzen und am Licht rasch eine gelbe Färbung annehmen. Die Ausbeute beträgt 70-75 pCt. der Theorie.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in den meisten, gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, weniger löslich in heissem Ligroin, Petroläther oder Wasser, schwer löslich in diesen Solventien in der Kälte. Aus heissem Ligroin krystallisiert der Aldehyd in kleinen, derben, zu Ketten vereinigten Prismen.

0.1871 g Sbst.: 0.3441 g CO₂, 0.0692 g H₂O.

0.2044 g Sbst.: 10.5 ccm N (15°, 761 mm).

C₁₀H₉NO₅. Ber. C 50.21, H 3.77, N 5.86.

Gef. » 50.16, » 4.13, » 6.02.

Das in essigsaurer Lösung dargestellte Phenylhydrazon des o-Nitroacetvanillins krystallisiert in rothbraunen, dünnen, meist sechseckigen Blättchen. Dieselben schmelzen bei 154° (corr.) und sind leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Essigester, heissem Alkohol und Eisessig.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz.

0.1374 g Sbst.: 0.2930 g CO₂, 0.0576 g H₂O.

0.1358 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 767 mm).

C₁₆H₁₅N₃O₅. Ber. C 58.35, H 4.55, N 12.77.

Gef. » 58.16, » 4.66, » 12.81.

(v)-o-Nitrovanillin, C₈H₂(CHO)(NO₂)(OCH₃)(OH) [1 : 2 : 3 : 4].

1 Theil Nitroacetvanillin wird in 10 Theilen Wasser suspendirt und nach Zugabe von 2-3 Theilen 33-prozentiger Natronlauge erwärmt, bis völlige Lösung eintritt. Das durch verdünnte Salzsäure aus der dunkelrot gefärbten Lösung krystallinisch gefallte Nitrovanillin wird aus der 40-fachen Menge heissem Wasser umkrystallisiert. Aus stark concentrirter wässriger Lösung, wie 1 : 20, fällt die Substanz anfangs ölig aus. Das Nitrovanillin ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Essigester, schwerer löslich in heissem Chloroform, Benzol oder Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, heissem Toluol, Ligroin und Petroläther. Es krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 137° (corr.) schmelzen und sich am Licht rasch braun färben.

0.2310 g Sbst.: 0.3984 g CO₂, 0.0780 g H₂O.

0.1935 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 762 mm).

C₈H₇O₅N. Ber. C 48.83, H 3.55, N 7.10.

Gef. • 49.16, • 3.67, • 7.06.

Das Phenylhydrazon des *v*-o-Nitrovanillins wurde aus essigsaurer Lösung in ziegelrothen Prismen erhalten, die bei 161—162° schmolzen.

0.1709 g Sbst.: 0.3658 g CO₂, 0.0682 g H₂O.

0.1485 g Sbst.: 19.2 ccm N (21°, 764 mm).

C₁₁H₁₁N₃O₄. Ber. C 58.54, H 4.53, N 14.63.

Gef. • 58.88, » 4.43. • 14.76.

(*v*)-o-Nitrovanillinmethyläther,
C₈H₂(CHO)(NO₂)(OCH₃)₂ [1 : 2 : 3 : 4].

o-Nitrovanillin wird in der berechneten Menge Normalkalilauge gelöst und in Druckflaschen unter Schütteln mit etwas mehr, als der berechneten Menge Jodmethyl 2—3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach beendeter Reaction entzieht man der Flüssigkeit den als Oel suspendirten Nitrovanillinmethyläther durch Aether, schüttelt die ätherische Lösung einige Male mit verdünnter Natronlauge durch und trocknet sie über Kaliumcarbonat. Die Substanz hinterbleibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels als bald krystallisirendes Oel. Rein erhält man das Product durch Lösen in der doppelten Menge Alkohol und Fällen mit der vierfachen Menge Wasser. Es krystallisiert in länglichen Prismen, die sich am Licht langsam gelb färben. Der Nitrovanillinmethyläther ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther. In letzteren Solventien ist er fast unlöslich, in heißem Wasser schwer löslich.

0.2006 g Sbst.: 0.3767 g CO₂, 0.0781 g H₂O.

0.1444 g Sbst.: 7.8 ccm N (9°, 768 mm).

C₉H₉NO₅. Ber. C. 51.18, H 4.26, N 6.63.

Gef. • 51.21, » 4.33, » 6.57.

Das Phenylhydrazon des (*v*)-o-Nitrovanillinmethyläthers krystallisiert aus Eisessig in safrangelben, vielfach auf einander gelagerten Tafeln, welche bei 194° (corr.) schmelzen.

0.1928 g Sbst.: 23.8 ccm N (24°, 760 mm).

C₁₅H₁₅N₃O₄. Ber. N 13.95. Gef. N 13.85.

(*v*)-o-Nitroveratrumsäure,
C₆H₂(COOH)(NO₂)(OCH₃)₂ [1 : 2 : 3 : 4].

Diese Säure wird erhalten, wenn man (*v*)-o-Nitrovanillinmethyläther in der berechneten Menge Normalkalilauge löst und bei Wasserbadtemperatur mit wenig überschüssigem Kaliumpermanganat oxydirt. Etwa unveränderter Aldehyd lässt sich durch Ausäthern der filtrirten,

gelbgefärbten, alkalischen Lösung entfernen. Aus dieser wird beim Ansäuern die Nitrosäure in farblosen Nadeln erhalten, die, aus heißem Wasser umkristallisiert, den gleichen Schmelzpunkt 200—202°(202—204°[corr.]) zeigen, wie die von Matsumoto dargestellte Dimethylätherisonitro-protocatechusäure¹⁾. Die Identität der beiden Säuren lässt sich ferner durch Vergleich der Methylester feststellen. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure erhält man den in Nadeln krystallisierenden Ester, welcher, wie gefordert, bei 127—128° schmilzt.

Die (*v*)-*o*-Nitroveratrumsäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, heißem Eisessig, Toluol, schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Ligroin und Petroläther.

0.1736 g Subst.: 0.3016 g CO₂, 0.0636 g H₂O.

0.1174 g Subst.: 6.4 ccm N (22° 754 mm)

C₉H₉NO₆. Ber. C 47.58, H 3.96, N 6.17.
Gef. » 47.38, » 4.07, » 6.13.

(*v*)-*o*-Aminoveratrumsäure
C₆H₅(COOH)(NH₂)(OCH₃)₂ [1 : 2 : 3 : 4].

Wie Matsumoto²⁾ gezeigt hat, gelingt die Reduction von Nitroveratrumsäure nicht mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Dagegen lässt sich die (*v*)-*o*-Aminoveratrumsäure bei Anwendung von Eisenoxydulhydrat als Reduktionsmittel gewinnen. Zu diesem Zweck werden 180 g Eisensulfat in 450 g Wasser gelöst und mit überschüssigem concentrirtem Ammoniak gefällt. In das auf 92° erhitzte Gemenge trägt man die ammonikalische Lösung von 20 g Nitroveratrumsäure in kleinen Portionen ein und hält die Mischung noch circa 1/4 Stunde lang im Sieden. Aus der heißen filtrirten Lösung fällt nach dem Erkalten beim Ansäuern die Amidosäure krystallinisch nieder. Zweckmäßig ist es, zur Reinigung die ausgeschiedene Amidosäure durch einen Ueberschuss an Salzsäure wieder zu lösen, die Lösung zu filtriren und aus derselben durch Zusatz von Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction die Amidosäure wieder abzuscheiden. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Einengen und Ausäthern weitere Mengen der Dimethoxyanthranilsäure gewinnen. Die Ausbeute beträgt circa 85 pCt. der Theorie. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer löslich in heißem Wasser (ca. 1:200), heißem Ligroin oder Petroläther. In Uebereinstimmung mit den Angaben Kühn's³⁾ wurde der Schmelzpunkt dieser Aminoveratrumsäure bei 182° (184°[corr.]) gefunden.

¹⁾ Diese Berichte 11, 134.

²⁾ Diese Berichte 11, 135.

³⁾ Diese Berichte 28, 810.

0.1749 g Sbst.: 0.3477 g CO₂, 0.0889 g H₂O.

0.1694 g Sbst.: 10.9 ccm N (24°, 754 mm).

C₉H₁₁NO₄. Ber. C 54.82, H 5.58, N 7.11.

Gef. • 54.22, » 5.65, » 7.15.

Zum weiteren Vergleich der von uns erhaltenen Aminoveratrum-säure mit der von Kühn aus dem Hemipinimid gewonnenen Dime-thoxyanthranilsäure wurde die

(*n*)-*o*-Acetaminoveratrum-säure,

C₆H₅(COOH)(NH·COCH₃)(OCH₃)₂ [1 : 2 : 3 : 4],

nach der Vorschrift von Kühn¹⁾ dargestellt. Aus Aceton krystallisiert dieselbe in farblosen Nadeln, welche den von Kühn angegebenen Schmp. 189° (191° [corr.]) besitzen.

0.1702 g Sbst.: 0.3442 g CO₂, 0.0870 g H₂O.

0.1440 g Sbst.: 7.1 ccm N, (14°, 760 mm).

C₁₁H₁₃NO₅. Ber. C 55.23, H 5.44, N 5.86.

Gef. » 55.16, » 5.68, » 5.80.

Um jeden Zweifel an der Constitution der von uns aus Acet-nitrovanillin abgeleiteten Amidoveratrum-säure anzuschliessen, wurde dieselbe in

Hemipinsäure C₆H₄(COOH)₂(OCH₃)₂ [1 : 2 : 3 : 4],

übergeführt. Die salzaure Diazolösung der Aminoveratrum-säure fügt man unter Umschütteln allmählich zu einer warmen wässrigen Lösung der berechneten Menge Kupfercyanür und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Aus dem ausgeschiedenen Niederschlag liess sich eben-sowenig wie aus der Flüssigkeit das gebildete Nitril frei von anorgani-schen Beimengen erhalten. Die ganze Reactionsmasse wurde daher mit verdünnter Salzsäure gekocht, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden war. Das Nitril wird hierdurch zu Hemipinsäure verseift, welche durch Ausäthern gewonnen werden kann.

Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt dieselbe nach dem Trocknen bei 100°, rasch erhitzt bei 175° (177° [corr.]), bei langsamen Erhitzen gegen 165°.

0.1712 g Sbst.: 0.3316 g CO₂, 0.0695 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₆. Ber. C 53.09, H 4.42.

Gef. » 52.83, » 4.51.

0.3492 g neutr. hemipins. Silber gaben 0.1711 g Ag.

C₁₀H₈O₆Ag₂. Ber. Ag 49.0, Gef. Ag 48.99.

Nach der Vorschrift von Wegscheider²⁾ wurde durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die warme alkoholische Lösung der Hemipinsäure neben wenig Diäthylester als Hauptproduct Mono-äthylester gewonnen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 810.

²⁾ Monatsh. für Chem. 16, 38.

(s)-o-Nitrovanillinmethyläther,
 $C_8H_8(CHO)(OCH_3)_2(NO_2)$ [1 : 3 : 4 : 6].

Der zur Nitrirung verwendete Vanillinmethyläther wird aus Vanilliun, ebenso wie in methylalkoholischer Lösung nach der Vorschrift von Tiemann¹⁾, auch in wässriger Lösung erhalten. Die Methylierung erfolgt dann unter den gleichen Bedingungen, wie dies bereits oben bei der Methylierung des Nitrovanillins angegeben wurde.

Die Nitrirung des Vanillinmethyläthers wird durch Eintragen des Aldehyds in die doppelte Menge concentrirter Salpetersäure bewirkt, wenn man dabei eine Temperatur von 5—10° innehält. Das Reactionsproduct lässt sich durch Eiswasser aus der rothen Flüssigkeit als gelbe Krystallmasse fällen, die aus Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält so feine, gelbe Nadeln, die bei 132—133° (corr.) schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, heissem Alkohol, schwer löslich in Wasser oder Ligroin.

Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie. Geringer ist die Ausbeute an *(s)-o-Nitrovanillinmethyläther*, wenn die Nitrirung durch Lösen von Vanillinmethyläther in heißer, verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.16) erfolgt.

0.2005 g Sbst.: 0.3760 g CO_2 , 0.0808 g H_2O .

0.1140 g Sbst.: 6.4 ccm N (9°, 758 mm).

$C_9H_9NO_5$. Ber. C 51.18, H 4.26, N 6.63.

Gef. » 51.14, » 4.47, » 6.73.

In essigsaurer Lösung erhält man das Phenylhydrazon des *(s)-o-Nitrovanillinmethyläthers* als kupferglänzende, rothbraune, meist vierseitige Plättchen, welche bei 216—218° (corr.) schmelzen.

0.1731 g Sbst.: 21.6 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{15}H_{15}N_3O_4$. Ber. N 13.95. Gef. N 13.93.

(s)-o-Nitroveratrumsäure,
 $C_8H_2(COOH)(OCH_3)_2(NO_2)$ [1 : 3 : 4 : 6].

Zur Darstellung dieser Säure verfährt man in gleicher Weise, wie dies bei der *(v)-o-Nitroveratrumsäure* angegeben ist. Die Ausbeute beträgt ca. 55 pCt. der Theorie. Die symmetrische Säure krystallisiert in gelblichen, bei 186—188° (188—190° corr.) schmelzenden Nadeln und unterscheidet sich von der vicinalen durch ihre grössere Löslichkeit in heissem Wasser. Dieselbe beträgt ungefähr 1 : 25. Leicht löslich ist die Säure ferner in Aether, Alkohol, Aceton, heissem Toluol oder Benzol, dagegen unlöslich in Ligroin.

0.1908 g Sbst.: 0.3317 g CO_2 , 0.0721 g H_2O .

0.1762 g Sbst.: 9.8 ccm N (26°, 768 mm).

$C_9H_9NO_6$. Ber. C 47.58, H 3.96, N 6.17.

Gef. » 47.41, » 4.19, » 6.24.

¹⁾ Diese Berichte 8, 1135.

Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure erhält man den Nitroveratrumsäuremethylester vom Schmp. 143—144°.

Die von uns aus Nitrovanillinmethyläther dargestellte Nitroveratrumsäure erwies sich somit identisch mit jener, welche Tiemann und Matsumoto durch Nitriren von Veratrumsäure erhalten haben.

504. W. Muthmann und L. Stützel: Eine einfache Methode zur Darstellung der Schwefel-, Chlor- und Brom-Verbindungen der Ceritmetalle.

(Eingegangen am 30. November.)

1. Sulfide.

Die Literatur über die Schwefelverbindungen der seltenen Erden ist eine recht dürftige. Zwar liegt eine Anzahl von Angaben verschiedener Forscher über diese Körper vor, doch dürfte keiner der selben sie in einigermaßen reinem Zustande bis jetzt dargestellt haben. Die alten Versuche von Mosander und Berzelius¹⁾ bedürfen schon deshalb einer Revision, weil damals die Trennungsmethoden noch nicht gut ausgearbeitet waren und die Genannten bei ihren Versuchen wohl zweifellos von Erdgemischen ausgingen; ein Gleiches gilt von den Angaben von Frerichs und Smith²⁾, sowie von Lange³⁾.

Die sorgfältigsten Versuche über unsere Körper sind wohl von Didier⁴⁾ ausgeführt worden. Derselbe erhielt Cerdioxyd resp. Lanthanoxyd im Schwefelwasserstoffstrom auf ca. 600° und erhielt auf diese Weise Producte, welche nach seiner Angabe sauerstofffrei waren. Doch geht die Umsetzung, wie wir uns überzeugt haben, nur sehr langsam vor sich; besonders das Cerdioxyd verwandelt sich nur dann einigermaßen vollständig in Cersulfid, wenn es als äußerst feines Pulver verwendet wird. Ein ganz sauerstofffreies Präparat konnte der Eine von uns, der schon vor 2 Jahren sich mit der Frage beschäftigte, nach Didier's Methode überhaupt nicht erhalten.

Wir haben nun eine äußerst bequeme und einfache Methode zur Herstellung der Sulfide benutzt, welche auf Umsetzung der wasserfreien Sulfate im Schwefelwasserstoffstrom beruht. Da man, wie später näher gezeigt werden soll, die Sulfide sehr leicht und quantitativ in wasserfreie Chloride und Bromide überführen kann, so ist damit

¹⁾ Berzelius, Lehrb., 5. Aufl. 2, 793.

²⁾ Ann. d. Chem. 19¹, 359.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 82, 132.

⁴⁾ Compt. rend. 100, 1462.