

171—172° schmolzen (Misch-Schmelzpunkte) und die optisch-inaktiv waren (in Benzol, Alkohol und Chloroform). Alle vier Präparate wurden analysiert.

$C_{15}H_{22}O_6$. Ber. C 65.9, H 6.4. Gef. C 66.1, 65.9, 66.0, 65.8, H 6.6, 6.5, 6.6, 6.3.

Des weitem wurden auch 5 g Pentamethyl-acacatechin mit 20 ccm der Acetylchlorid-Lösung entmethyliert. Das so gewonnene Tetramethyl-acacatechin hatte den früher¹⁴⁾ gefundenen Schmp. 135—137° (Misch-Schmp.).

Monoacetyl-tetramethyl-iso-acacatechin: Je 1 g Tetramethyl-iso-acacatechin aus Würfel-Gambir und der Substanz VI wurden mit Essigsäure-anhydrid acetyliert. Beide Präparate krystallisierten aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 157—158° schmolzen (Misch-Schmelzpunkte) und die optisch inaktiv waren (in Alkohol und Aceton).

$C_{21}H_{24}O_7$. Ber. C 64.9, H 6.2. Gef. C 64.6, 64.7, H 6.3, 6.4.

Monobenzoyl-tetramethyl-iso-acacatechin: Je 1 g Tetramethyl-iso-acacatechin aus Würfel-Gambir und der Substanz VI, in 50 ccm Pyridin gelöst, wurden mit 7.5 g Benzoylchlorid unter Eiskühlung benzoiliert. Beide Produkte wurden zuerst aus Methylalkohol und dann aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol (2:3) umkrystallisiert. Beide Substanzen krystallisierten in kleinen Nadeln, die bei 141—142° schmolzen (Misch-Schmelzpunkte) und die optisch inaktiv waren (in Benzol und Alkohol).

$C_{26}H_{26}O_7$. Ber. C 69.9, H 5.3. Gef. C 68.7, 68.8, H 5.9, 6.0.

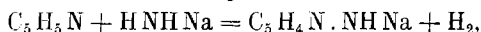
Pentamethyl-iso-acacatechin: Das synthetische Produkt, d. h. die Substanz V, wurde schon früher beschrieben¹⁵⁾. Des weitem wurden je 1 g Iso-acacatechin aus Würfel-Gambir und der Substanz VI in ätherischer Lösung mit Diazo-methan methyliert. Alle drei Produkte krystallisierten aus Alkohol in zu Sternen verwachsenen Nadeln, die bei 127° schmolzen (Misch-Schmelzpunkte).

$C_{20}H_{24}O_6$. Ber. C 66.7, H 6.7. Gef. C 66.5, H 7.0.

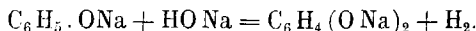
307. A. E. Tschitschibabin: Eine neue Darstellungsmethode von Oxyderivaten des Pyridins, Chinolins und ihrer Homologen.

(Eingegangen am 11. April 1923.)

Die von mir zusammen mit Hrn. Dr. O. A. Seide im Jahre 1914 entdeckte Aminierung¹⁾ Pyridin-Kerne enthaltender Verbindungen durch Natriumamid nach der Gleichung:



hat große Ähnlichkeit mit der Hydroxylierung durch die Alkali-Schmelze nach der Gleichung:



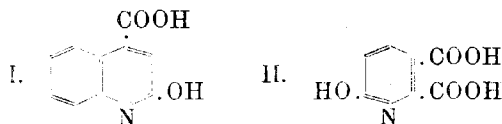
Es war von großem Interesse, festzustellen, inwieweit diese formale Analogie experimentell durchgeführt werden kann, und vor allem wollte ich untersuchen, ob man durch direkte Einwirkung von Ätzalkalien auf Pyridin, Chinolin und ihre Derivate diese Stoffe hydroxylieren kann.

In der Literatur finden sich Angaben, daß aus Monoxyverbindungen durch die Alkali-Schmelze auch in der Pyridin- und Chinolin-Reihe Dioxy- und Trioxyver-

¹⁴⁾ Nierenstein, Soc. 119, 166 [1921]. ¹⁵⁾ Nierenstein, Soc. 121, 613 [1922].

¹⁾ H. 46, 1216 [1914].

bindungen erhalten werden können²⁾. In allen untersuchten Fällen wird dabei der Wasserstoff in α -Stellung gegen die Oxygruppe ausgetauscht. Außerdem hat Königs³⁾ gefunden, daß beim Schmelzen der Cinchoninsäure mit Ätzkali die α -Oxy-cinchoninsäure (I) und beim Schmelzen der Chinolinsäure die α -Oxy-chinolinsäure (II) entsteht.

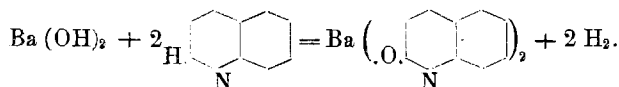


Über die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs in unsubstituierten Pyridinen und Chinolinen findet sich indessen in der Literatur keine Andeutung. Wenn in dieser Richtung Versuche gemacht worden sind, so waren sie offenbar erfolglos.

Die ersten von uns im Jahre 1915 mit Natriumhydroxyd, Pyridin und Chinolin angestellten Versuche schlugen fehl, desgleichen die ersten Versuche mit Kaliumhydroxyd. Zwei Jahre später wurden die Versuche mit Lithiumhydroxyd und Bariumhydroxyd wieder aufgenommen. Auch die letzten Versuche waren zuerst ohne Ergebnis. Da wandte ich mich dem Bariumoxyd zu, veranlaßt durch dessen besonderes Verhalten gegen Nitrobenzol bei den Versuchen von Zerewitinoff und Ostromisslensky⁴⁾.

Die Versuche zeigten, daß Chinolin bei Siedetemperatur äußerst leicht mit Bariumoxyd reagiert, wobei ein festes, dunkles Produkt sich bildet, welches beim Behandeln mit Salzsäure oder Ammoniumchlorid-Lösung viel Carbostyril gibt. Bei der Reaktion des Chinolins mit Bariumoxyd entwickelt sich immer viel gasförmiger Wasserstoff und bilden sich nicht unbedeutende Mengen von in wäßrigen Alkalien unlöslichen Produkten, deren kleinerer Teil ein zwischen 230 und 300° siedendes Öl darstellt, welches die Fichtenspan-Reaktion auf Indole gibt, während der Hauptteil ein dunkles, nicht destillierbares, dickes Harz ist.

Versuche mit verschiedenen Präparaten von Bariumoxyd zeigten, daß die besten Ausbeuten an Carbostyril mit den schlechtesten Präparaten des Bariumoxyds erhalten wurden, nämlich mit solchen, welche viel Bariumhydroxyd enthielten. Dieser Umstand brachte mich zu meiner ersten Annahme zurück, daß das Carbostyril nicht aus der Reaktion des Chinolins mit Bariumoxyd herrührt, sondern der Reaktion des Chinolins mit Bariumhydroxyd seine Entstehung verdankt, daß hingegen die Gegenwart von Bariumoxyd die Reaktion nur fördert, indem es z. B. die letzten Wasser Spuren beseitigt. In diesem Falle kann die Bildung des Carbostyrils durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



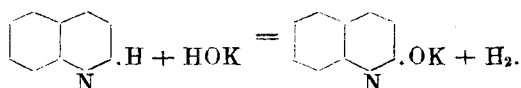
Zweifelloos reagiert aber auch noch das Bariumoxyd selbst mit Chinolin, wobei außer dem Carbostyril die oben erwähnten in Alkali unlöslichen Produkte sich bilden.

²⁾ 3,4-Dioxy-pyridin aus β -Oxy-pyridin und NaOH; Kudernatsch, M. 18, 613 [1897] (C. 1898, I 250); α -Oxy-carbostyril und Trioxy-chinolin aus α -Oxy-chinolin und NaOH; Dioxy-chinolin aus *ana*-Oxy-chinolin; Diamant, M. 16, 760 [1895]; Friedländer und Weinberg, B. 15, 2584 [1882].

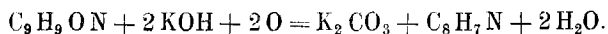
³⁾ Königs, B. 12, 99 [1879]; Königs und Körner, B. 16, 2158 [1883].

⁴⁾ B. 44, 2402 [1911].

Die obigen Beobachtungen veranlaßten mich, die Versuche mit Hydroxyden der Alkalimetalle aufs neue zu beginnen, um so mehr, als in der Literatur ein äußerst interessanter Fall der direkten Hydroxylierung der Nitro-benzole mit völlig trockenem Ätzkali von Wohl⁵⁾ beschrieben worden ist. Die neuen Versuche, welche mit sorgfältigst geglähtem und gepulvertem Ätzkali durchgeführt wurden, haben nunmehr die Richtigkeit der ursprünglichen Ansicht ergeben, daß die Aminierung durch Natriumamid der Hydroxylierung durch die Alkali-Schmelze analog ist. Es zeigte sich, daß die Reaktion des Chinolins mit trockenem Ätzkali schon bei Temperaturen etwas oberhalb 200° beginnt⁶⁾ und bei Temperaturen oberhalb 225° sehr gut verläuft. Bei diesen Temperaturen entwickelt sich etwa die theoretische Menge Wasserstoff, und es entsteht ein festes, in Wasser sehr leicht lösliches Produkt, welches beim Versetzen mit wäßrigen Säurelösungen große Mengen eines krystallinischen Produktes ausscheidet, das zum größten Teil aus Carbostyryl besteht. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt nicht weniger als 90% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser kann man das Carbostyryl rein in einer Ausbeute von nicht weniger als 80% d. Th. erhalten, nach der Gleichung:



Als Nebenprodukt bildet sich immer ein wenig Substanz, die nach Indol riecht und mit einem mit Salzsäure getränkten Fichtenspan eine starke Rotfärbung gibt. Das reine Indol konnte ich aber bis jetzt nicht isolieren; aber die Bildung von Indol beim Schmelzen von Carbostyryl mit Ätzkali ist schon im Jahre 1877 von Morgan⁷⁾ nachgewiesen worden, der seine Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt hat:



Dieser Gleichung gemäß ist zur Bildung von Indol die Teilnahme freien Sauerstoffs erforderlich. Es ist nicht ausgeschlossen, daß hierbei auch das Wasser eine gewisse Rolle (vielleicht als Katalysator) spielt. Jedenfalls waren unter den von mir gewählten Bedingungen die Ausbeuten an Indol nur winzig. Außer dem Indol wurde in allen Fällen die Bildung einer kleinen Menge von in Äther löslichen Substanzen beobachtet. Zuweilen schied der ätherische Auszug nach dem Abdampfen des Äthers Krystalle aus, welche bis jetzt noch nicht näher untersucht wurden; in anderen Fällen blieb dieses Produkt harzartig.

Die mit Natriumhydroxyd ausgeführten Versuche zeigten, daß bei den Temperaturen, wo die Reaktion mit Kaliumhydroxyd sehr leicht vor sich geht, mit Natriumhydroxyd noch keine Wasserstoff-Entwicklung beobachtet wurde. Die analoge Reaktion mit Ätznatron ist nur bei oberhalb der Siedetemperatur des Chinolins liegenden Temperaturen ausführbar.

⁵⁾ B. 32, 3486 [1899]; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 116790 [1899].

⁶⁾ Es ist bemerkenswert, daß N. Lubawin schon im Jahre 1869 die Reaktion des Chinolins mit Ätzkali beobachtete (B. 2, 400 [1869]), wobei er eine grünliche Färbung und beim Lösen in Wasser die Fällung einer amorphen, braunen Substanz bemerkte. Vielleicht rührte aber diese Reaktion von einer Beimengung unreinen Chinolins her.

⁷⁾ J. 1877, 788.

Die Reaktion des Chinolins mit Ätzkali bei Temperaturen unter 250° geht, wie es scheint, nur bis zur Bildung des Carbestyrls, da die Menge des entstandenen gasförmigen Wasserstoffs nicht mehr ist als 1 Mol. (auf 1 Mol. Chinolin)

Jedoch bei Temperaturen, welche über 300° liegen, entwickelt sich viel mehr als 1 Mol. Wasserstoff. Nach dem Auflösen des Produktes in Wasser fällen Säuren eine Substanz von den Eigenschaften des α, γ -Dioxy-chinolins aus. Übrigens stellt das Rohprodukt, wie es scheint, ein Gemisch mehrerer Oxy-chinoline vor; deswegen kann man auch annehmen, daß das zweite Hydroxyl in den Benzol-Kern des Chinolins eingetreten ist.

Ob das Carbestyrl das einzige Monoxy-chinolin ist, welches sich bei der Reaktion des Chinolins mit Ätzkali bildet, ist noch nicht endgültig erwiesen. Wenn das Carbestyrl auch dabei in vortrefflicher Ausbeute erhalten wird, so ist doch das rohe Carbestyrl, wie es durch Fällung mit Säuren aus den alkalischen Lösungen des Produktes erhalten wird, nie völlig rein. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch hier, wie bei der Reaktion mit Natriumamid, neben viel α -Derivat auch ein wenig γ -Derivat (γ -Oxy-chinolin oder Kynurin) entsteht.

Bis jetzt gelang es aber nicht, das Kynurin aus dem Reaktionsprodukt zu isolieren. Auch aus dem Chinaldin konnte ich bei der Reaktion mit Ätzkali das γ -Oxy-chinaldin nicht erhalten. Das Chinaldin reagiert zwar mit Ätzkali, doch bildet sich bei dieser Reaktion kein Wasserstoff. Dem gegenüber reagiert das Lepidin mit Ätzkali unter Wasserstoff-Entwicklung.

Die beiden Naphthochinoline reagieren mit Ätzkali unter Wasserstoff-Entwicklung, wobei Naphthocarbestyrls mit guter Ausbeute erhalten werden können (nach Versuchen von J. G. Bylinkin).

Versuche über die Einwirkung von Ätzalkalien und von Bariumoxyd auf das Pyridin zeigten, daß die Reaktion mit dem Pyridin bei den Temperaturen noch nicht eintritt, bei denen sie mit dem Chinolin äußerst leicht verläuft. Leitet man aber Pyridindämpfe über Ätzkalipulver bei $300-320^{\circ}$, so tritt auch hier die Reaktion unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung des α -Oxy-pyridins (α -Pyridons) ein.

Auf diese Weise ist es also völlig bewiesen, daß die Hydroxylierung von Pyridin-Kerne enthaltenden Verbindungen durch Ätzalkalien für diese Klasse der Verbindungen eine ebenso allgemeine Reaktion vorstellt wie die Aminierung durch Natriumamid. Die große Ähnlichkeit der beiden Reaktionen besteht darin, daß sich die Reaktion in beiden Fällen zwischen den Metallderivaten der Wasserstoffmetalloid-Verbindungen (des Stickstoffs bzw. Sauerstoffs) abspielt, wobei sich der Wasserstoff des Pyridin-Kernes (vorwiegend aus α -Stellung) und der des Metalloidwasserstoff-Restes (NH_2 , OH) in freiem Zustande ausscheiden.

In der nächsten Zeit beabsichtige ich, durch ausführliches Studium der Reaktion ihren Mechanismus möglichst aufzuklären und ihre Anwendbarkeit in allen Gebieten der heterocyclischen Verbindungen zu untersuchen. Wir wollen auch zu erforschen versuchen, ob noch andere analoge anorganische Verbindungen, wie z. B. NaSH , mit Pyridin- und Chinolinbasen reagieren können.

Die von mir entdeckte neue Reaktion des Pyridins, Chinolins und ihrer Homologen, die eine sehr bequeme Darstellungsmethode von Oxyderivaten der Pyridin- und Chinolin-Verbindungen ist, kann auch einen gewissen praktischen Wert haben, da das α -Pyridon und besonders das

Carbostyryl als Ausgangsprodukte zur Darstellung einiger praktisch wertvollen Stoffe dienen können. Besonders interessant in dieser Hinsicht sind Übergänge von Carbostyrylen zu Indol-Derivaten.

Beschreibung der Versuche.

Der Erfolg der Reaktion des Chinolins mit Ätzkali hängt in hohem Maße von der Sorgfalt ab, mit welcher das Ätzkali entwässert ist, zum Teil auch von seinem Zerkleinerungsgrad. Die Reaktion wurde in einem Rundkolben aus hochschmelzendem Glas unter einem mit Chlorcalcium-Rohr verschlossenen Rückflußkühler ausgeführt. Der Kolben wurde auf einem mit Thermometer versehenen Metallbade erwärmt. Der bei der Reaktion sich bildende Wasserstoff wurde im Gasometer gesammelt.

Zu 8 g über Bariumoxyd getrocknetem Chinolin wurden 13 g sorgfältig in einem warmen Porzellanmörser gepulvertes Ätzkali in kleinen Portionen zugesetzt. Dabei bildete sich eine gallertartige Masse. Bei 225° begann das Chinolin, sich rot zu färben, dann wurde es dunkel, und bald begann die Wasserstoff-Entwicklung. Während 3 Stdn. bildeten sich etwa 1.21 (Theorie: 1.371) Wasserstoff, dann wurde die Wasserstoff-Entwicklung sehr gering. Die halbfüssige Masse wurde allmählich fest. Nach dem Erkalten wurde das Produkt mit Wasser behandelt. Alles löste sich auf. Beim Neutralisieren mit einem kleinen Überschuß von Salzsäure fiel eine große Menge eines krystallinischen Pulvers aus. Das Pulver, welches rohes Carbostyryl ist, wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (8.3 g).

Beim Umkrystallisieren des rohen Carbostyryls aus heißem Wasser blieb nur eine kleine Menge eines in Wasser unlöslichen Harzes zurück. Bei der ersten Krystallisation des rohen Carbostyryls enthält die Lösung noch ein wenig einer verunreinigenden Beimischung, da die Lösung beim Erkalten erst trübe wird und schon beim weiteren Erkalten anfängt, das Carbostyryl in großen Nadeln auszuscheiden. Die zweite Krystallisation gab schon reines Carbostyryl vom Schmp. 199—200° (7 g).

Das nach dem Abfiltrieren des rohen Carbostyryls erhaltene Produkt wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers gebliebene kleine Rückstand war ein Gemisch einer dicken Flüssigkeit mit Krystallen. Die abgesogenen und aus Wasser umkrystallisierten Krystalle sind weiße Nadeln, die, wie ihr Schmelzpunkt zeigte, noch nicht einheitlich waren (sie schmolzen zwischen 155° und 185° zu einer roten Flüssigkeit).

Nach dem Extrahieren der salzsauren Lösung mit Äther wurde die wäßrige Lösung mit Ammoniak übersättigt und nochmals mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung ließ nach dem Abdampfen des Äthers nur eine kleine Menge Harz zurück.

Einwirkung von Ätzkali auf Pyridin.

Die Reaktion mit Pyridin wurde in demselben Apparat wie die mit Chinolin, nur mit folgenden Änderungen der Reaktionsbedingungen ausgeführt. In den Kolben wurde Ätzkalipulver eingetragen und mit einigen Tropfen Pyridin angefeuchtet. Dann wurde das Ölbad bis 280° erwärmt und die Temperatur langsam bis 320° erhöht. Von Zeit zu Zeit wurden durch einen Tropftrichter 2—3 Tropfen trocknes Pyridin zugegeben. Bei der angegebenen Temperatur wird eine langsame Wasserstoff-Entwicklung beobachtet.

Nach dem Erkalten wurde das Produkt in Wasser aufgelöst, mit Kohlensäure übersättigt, die Lösung auf einem Wasserbade bis zur Trockne

eingedampft und der Rückstand mit Chloroform extrahiert. Die Chloroform-Lösung wurde mit Pottasche getrocknet, und dann das Chloroform abdestilliert. Es hinterblieben Krystalle nicht ganz reinen Pyridons (Schmp. 98—105°). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol war das Pyridon völlig rein und schmolz bei 106°.

Einwirkung von Bariumoxyd auf Chinolin.

Wie schon oben angegeben, reagiert Bariumoxyd mit Chinolin sehr leicht schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen. Aus den Reaktionsprodukten konnte immer eine gewisse Menge Carbostyryl ausgeschieden werden, aber die Ausbeute an Carbostyryl war immer kleiner als mit Ätzkali, und auch der gasförmige Wasserstoff bildete sich in viel kleineren Mengen als 1 Mol. (auf 1 Mol. Chinolin). Die besten Ausbeuten an Carbostyryl und die stärkste Wasserstoff-Entwicklung wurden mit dem Bariumoxyd erzielt, welches schon in Pulver zerfallen war und also viel Bariumhydroxyd enthielt.

Die anderen Reaktionsprodukte sind noch wenig untersucht. Bisweilen konnten wir die Bildung von Indol-Derivaten nachweisen, und außerdem konnte immer die Bildung des gewöhnlichen Dichinolyls d. h. des α , β -Isomeren nachgewiesen werden, welches auch bei der Einwirkung von Natriumamid auf Chinolin erhalten wird.

Als Beispiel beschreibe ich nur einen aus vielen von mir ausgeführten Versuchen. In einen Kolben wurden 32,2 g trocknes Chinolin und 25 g gutes, sorgfältig gepulvertes Bariumoxyd eingetragen. Das Gemisch wurde erst bei 150° und dann bei 175° — im ganzen 5 Stdn. — erwärmt. Die Reaktion begann bei 150°, vielleicht auch schon bei etwas tieferer Temperatur. Es entwickelten sich je 500 ccm Wasserstoff. Das Reaktionsprodukt, bei 175° ein halbfester Brei, erstarrte beim Erkalten fast völlig. Es wurde mit einer kochenden Lösung von 25 g Ammoniumchlorid versetzt, wobei sich die Masse erwärmte. Es schieden sich Krystalle und ein Öl aus. Beim Versetzen mit Äther schieden sich noch weitere Krystalle aus. Alle Krystalle wurden abgesogen, mit Äther und Wasser gewaschen und getrocknet. Sie sind rohes Carbostyryl (5,8 g). Aus der ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Es wurde ein Öl abdestilliert, welches mit Äther extrahiert wurde. Aus der ätherischen Lösung wurde nach dem Trocknen mit Pottasche der Äther abdestilliert, und der Rückstand im Wurtz'schen Kolben fraktioniert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden.

I. 220—230°: 2 g; II. 230—235°: 11,8 g; III. 235—240°: 6,6 g.

Die letzte Fraktion erstarrte zum Teil krystallinisch und gab mit einem mit Salzsäure getränkten Fichtenspan eine starke Reaktion auf Indol. Der mit Wasserdämpfen nicht übergehende Teil wurde nochmals mit Äther behandelt. Es blieb nur ein wenig Harz unaufgelöst, und eine kleine Menge von Carbostyryl-Krystallen schied sich aus. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet, abfiltriert und der Äther abdestilliert. Schon beim Abdampfen des Äthers begannen sich kleine Krystalle abzuschneiden. Der halbfeste Rückstand schied beim Erkalten noch ziemlich viele Krystalle aus. Er wurde mit Aceton versetzt, worin die Krystalle schwer löslich sind, und die Krystalle wurden abgesogen. Beim Umkrystallisieren der Krystalle aus heißem Alkohol unter Zusatz von ein wenig Knochenkohle schieden sich 1,7 g blättrige Krystalle vom Schmp. 175° aus.

Der Gehalt an Stickstoff entspricht dem des Dichinolyls. Mit Pikrinsäure bildet die Substanz (das α , β' -Dichinoly) ein schwer lösliches Pikrat.

Nach Abdestillieren des Acetons aus der Mutterlösung des Carbestyrls hinterblieb ein dickes Harz. Ein Teil dieses Harzes wurde über Zinkstaub destilliert. Das flüssige Destillat schied beim Erkalten ein wenig Krystalle aus. Beim Destillieren im Wurtzschem Kolben ging es zum Teil bis 280° über. Dieser Teil gab eine scharfe Reaktion auf Indol, aber er enthält vermutlich noch Chinolin. Der andere über 300° siedende Teil liefert beim Erkalten ein dickes Öl.

Aus dem Gesagten folgt, daß die Reaktion des Chinolins mit Bariumoxyd Derivate des Indols und des Chinolins gibt, aber sie verläuft, wenigstens unter den oben beschriebenen Bedingungen, sehr verwickelt.

Die Untersuchung der Hydroxylierungsreaktion wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

308. Fritz Ephraim: Über Nickelsulfid.

(Eingegangen am 19. Juni 1923.)

Die HHrn. W. Gluud und W. Mühlendyck haben kürzlich¹⁾ die interessante Beobachtung gemacht, daß Luftsauerstoff aus in Ammoniak befindlichem Kupfer- oder Nickelsulfid sämtlichen Schwefel in elementarer Form abspaltet, während die Sulfide des Cadmiums, Zinks, Mangans und Kobalts diese Spaltung nicht erleiden. Hierdurch veranlaßt, möchte ich Beobachtungen mitteilen, die gleichfalls die Sonderstellung der Sulfide des Kupfers und Nickels gegenüber denen der anderen erwähnten Metalle dartun und die möglicherweise mit dem Phänomen von Gluud und Mühlendyck in engerem Zusammenhange stehen.

Der Analytiker kennt die Erscheinung, daß bei Ausfällung der Metalle der Schwefelammonium-Gruppe ein Teil des Nickels leicht in »kolloider Lösung« bleibt. Das Filtrat des Schwefelammonium-Niederschlages ist in diesem Falle tief braunschwarz. Ich konnte nun feststellen, daß diese Erscheinung nur dann eintritt, wenn das angewandte Ammoniumsulfid gelb war; farbloses Ammoniumsulfid bewirkt immer völlige Ausfällung des Nickels. Andererseits löst sich gefälltes Nickelsulfid in schwefelreichem Ammoniumsulfid mit großer Leichtigkeit. Da nun bekanntlich Kupfersulfid gleichfalls in gelbem, nicht aber in farblosem Schwefelammonium löslich ist — aus dieser Lösung läßt sich die prächtig rot gefärbte Verbindung $(\text{NH}_4)\text{CuS}_4$ erhalten²⁾ —, so glaubte ich, die zur Darstellung der Alkali-kupfer-polysulfide gesammelten Erfahrungen auf das Nickelsulfid übertragen zu sollen.

120 ccm NH_3 (D. 1.90) werden mit H_2S gesättigt. Die Hälfte der erhaltenen Flüssigkeit wird bei 40° mit 30 g Schwefelblumen digeriert und dann mit der anderen Hälfte vereinigt. Zu dieser Lösung wird eine solche von 10 g kristallisiertem Nickelsulfat in 100 g Wasser gesetzt. Der sofort ausfallende schwarze Niederschlag löst sich beim Umschwenken unter Luftabschluß rasch größtenteils wieder auf. Die schnell von einigem Rückstand filtrierte, tief braunschwarze Flüssigkeit wird in einem fast bis zum Rand gefüllten Erlenmeyer-Kolben, der mit Gummistopfen luftdicht verschlossen ist, mehrere Tage aufgehoben. Schon nach einigen Stunden

¹⁾ B. 55, 952 [1922], 56, 899 [1923].

²⁾ vergl. H. Biltz und P. Herms, B. 40, 976 [1907].