

XXI.

Einwirkung des Schwefelammoniums auf
Paranitränilin.

Die Entstehung des Paranitralidins (Nitralidins von Hofmann und Muspratt, s. Arppe dies. Journ. LXV, 239) aus Dinitrobenzol und Schwefelwasserstoff ist bekanntlich ein Reductionsprocess, in welchem Sauerstoff dem Dinitrobenzol entzogen wird. Dieser Process ist aber, wie Arppe (Ann. der Chem. u. Pharm. XCVI, 113) beobachtet hat, nicht so einfach, wie man ihn sonst durch die Gleichung $C_{12}H_4(NO_2)_2$ und $6HS = C_{12}H_6O_4N_2, 4H$ und $6S$ auszudrücken pflegt, sondern er hat mehrere Phasen. Unter diesen ist die erste die Bildung der unterschwefligen Säure.

Wenn man nämlich alkoholische Lösung von Dinitrobenzol mit Ammoniak sättigt und Schwefelwasserstoff einleitet, so scheiden sich nach einiger Zeit in der rothen Lösung krystallinische Schuppen aus, die mit Alkohol gewaschen farblos sind und aus wasserfreiem unterschwefligsauren Ammoniak, $NH_4\ddot{S}$, bestehen.

Wird das rothe Filtrat davon mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich bei fortgesetztem Abdampfen neben Schwefel ein krystallinischer gelber Körper aus, welcher eine organische Schwefelverbindung mit schwach basischen Eigenschaften ist. Dieselbe löst sich nur schwer in Salzsäure oder andern Lösungsmitteln, nur in viel concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Man reinigt sie daher am besten, indem man zuerst den beigemengten Schwefel mittelst Schwefelkohlenstoff auszieht und dann die Lösung der Substanz in Schwefelsäure durch Asbest filtrirt und hierauf mit Wasser vermischt. Dabei scheidet sich die Verbindung wieder aus, lässt sich rein von Schwefelsäure waschen, aber nicht mit Alkohol oder Wasser kochen, ohne sich zu zersetzen. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen für Schwefel, Kohlenstoff, Wasserstoff

und Stickstoff führten zu keiner einfachen Formel, der Schwefelgehalt betrug 51 p. C.

Da muthmasslich nicht das Dinitrobenzol, sondern erst das daraus entstandene Paranitranilin Anlass zur Bildung des schwefelhaltigen Körpers gegeben, so sättigte der Verf. eine ammoniakalische Lösung der letztern Base mit Schwefelwasserstoff und die Muthmassung bestätigte sich. Als die Lösung eine Zeitlang in einer verkorkten Flasche gestanden, schied sich zuerst das unterschwefligsaure Ammoniak aus, hierauf beim Verdampfen jener schwefelgelbe Körper, vermengt mit Schwefel und einer harzartigen in warmem Alkohol löslichen Substanz. Durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff dann mit Alkohol und endlich mit Wasser wurden die fremden Beimengungen entfernt und es blieb die reine Verbindung, welche der Verf. *Nithialin* nennt, zurück.

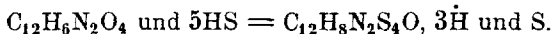
Das Nithialin ist ein gelbes glanzloses amorphes Pulver, in Wasser, Aether und Chloroform fast gänzlich unlöslich, in Alkohol nur sehr wenig löslich, kann bis 150° ohne Zersetzung erhitzt werden, bei 200° aber zersetzt es sich schnell, brennt angezündet mit Flamme unter Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle und Verbreitung des Geruchs nach schwefliger Säure. Die Lösung in Schwefelsäure wird durch Wasser und Alkalien zerlegt und giebt mit Platinchlorid einen rothbraunen Niederschlag, der bald sich schwärzt und 40 p. C. Platin enthält.

Die Analyse der Substanz, welche auf die gewöhnliche Weise mit der für schwefelhaltige Substanzen üblichen Vorsicht bewerkstelligt wurde, gab nachstehende Resultate in 100 Th.:

Berechnet nach der Formel		
$C_{12}H_8N_2S_4O$.		
C	40,27	40,00
H	4,34	4,45
S	35,45	35,56
N	—	15,55
O	—	4,44

Der Schwefel wurde durch Glühen der Substanz mit Salpeter und kohlensaurem Baryt, der Stickstoff gar nicht bestimmt.

Die Entstehung des Nithialins lässt sich so erklären:



Aber dabei wird keine Rechenschaft über die Bildung der unterschweifigen Säure und der harzartigen Substanz gegeben.

Concentrirte kochende Kalilauge löst das Nithialin, zersetzt es aber auch. In der Lösung verursacht Salzsäure einen gelben, im Ueberschuss der Säure löslichen Niederschlag, der durch Ammoniak wieder entsteht und an der Luft sich leicht grün färbt.

Das vom Verfasser entdeckte Nitranilin erleidet bei gleicher Behandlung, wie oben vom Paranitranilin angeführt wurde, keine Veränderung, eben so wenig Nitronaphtalose und Nitronaphthalese, welche letztere beide nur Schwefel absetzen.

XXII.

Die Anilidverbindungen der Aepfelsäure.

In Anschluss an seine früheren Untersuchungen über die Anilidverbindungen der Weinsäure und Brenzweinsäure (s. dies. Journ. LXIII, 83 und LXV, 241) hat A. E. Arppe auch die der Aepfelsäure untersucht.

Wenn 2 Aeq. Anilin mit 3 Aeq. Aepfelsäure ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5$) geschmolzen und ein Paar Stunden im Sieden erhalten werden, so bildet sich ein brauner, beim Erkalten erstarrender Syrup, der sowohl das Anil als auch das Anilid der Säure enthält. Behandelt man die Masse mit kochendem Wasser, so enthält das farblose Filtrat

das *Malanil*, welches durch Abdampfen in körnigen Krystallen gewonnen wird. Diese löst man noch einmal, wobei das etwa vorhandene Malanilid zurückbleibt, reinigt durch Thierkohle und verdampft die Lösung, aus welcher sich dann das reine Malanil entweder in Nadeln, oder perl-