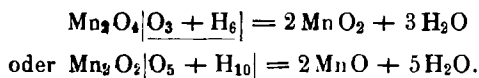


folgenden Gleichungen ausdrücken (in welchen ich statt der Uebermangansäure deren Anhydrid, als oxydirbaren Körper Wasserstoff setze):



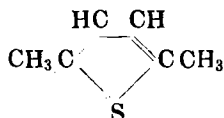
Stets wird also der Sauerstoff der Uebermangansäure, so weit er nicht in dem durch Reduction gebildeten Manganoxyle enthalten ist, vollständig von dem oxydirbaren Körper aufgenommen, während das Uebrigbleiben freien Sauerstoffs bei einer derartigen chemischen Reaction niemals beobachtet worden ist. — Ich bemerke ferner, dass, wenn die von Hrn. van't Hoff geäußerte Vermuthung zutreffend wäre — wenn also die chemische Reaction zwischen Wasserstoff und Uebermangansäure als solche zur Bildung von freiem Sauerstoff führte —, die Erscheinung auch beim ruhigen Stehen von Wasserstoffgas über einer sauren Permanganatlösung eintreten müsste. Dies ist aber, wie oben mitgetheilt, nicht der Fall. Eine solche ruhig stehende Lösung entwickelt — abgesehen von den oben beschriebenen, bei der freiwilligen Zersetzung der Uebermangansäure stets auftretenden Unregelmässigkeiten — ungefähr in gleichem Tempo Sauerstoff, gleichviel ob Wasserstoff über derselben steht und durch sie oxydirt wird, oder nicht. Dies haben wir durch besondere Parallelversuche, die gleichzeitig und unter genau denselben Bedingungen angestellt waren, ermittelt.

Victor Meyer.

481. Karl Keiser: Ueber das Theerthioxen.

(Eingegangen am 13. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Nachdem durch die Ergebnisse der Arbeit M. Kitt's »Ueber Theerthioxen«¹⁾ und meine frühere Arbeit »Ueber Orthosubstitutionsproducte in der Thiophenreihe«²⁾ festgestellt war, dass das im Steinkohlentheer sich findende Thioxen nicht, wie bisher angenommen, mit dem von Paal synthetisch dargestellten³⁾ $\alpha\alpha$ -Thioxen von der Formel



identisch ist, sondern jedenfalls ein anders constituirtes Dimethylthiophen enthält, war es von Interesse, zu untersuchen, ob nicht das

¹⁾ Diese Berichte 28, 1807.

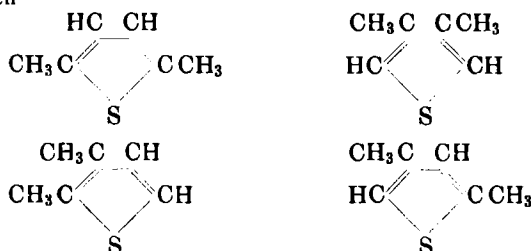
²⁾ Diese Berichte 28, 1804.

³⁾ Diese Berichte 18, 2255.

Theerthioxen gleich dem Theerxylol aus verschiedenen Isomeren besteht.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer versuchte ich, diese Frage zu lösen, und zwar in der Art, dass ich das Thioxen nach der Trennung vom Xylol in ein gut krystallisirendes und leicht rein zu erhaltendes Derivat überführte.

Ich stellte mir zu diesem Zweck auf dem unten näher beschriebenen Wege Thioxensulfamid von der Formel $C_4S(CH_3)_2HSO_2NH_2$ dar; dieser Körper konnte mir, falls das Thioxen in allen 4 möglichen Arten



im Theer sich findet, sechs Isomere liefern, die durch verschiedene Wasserlöslichkeit, die Form der Krystalle und den Schmelzpunkt wohl unterschieden werden konnten.

Das Ergebniss meiner Arbeit war folgendes: Ich erhielt mehrere Sulfamide, die sich durch Schmelzpunkt, Aussehen und Wasserlöslichkeit unterschieden. Zwei derselben konnte ich durch die Analyse als solche erkennen, ein drittes durch seine Uebereinstimmung mit einem aus synthetischem Thioxen dargestellten identificiren; leider gingen mir bei zwei weiteren durch einen unglücklichen Zufall die Analysen verloren, die ich aus Mangel an Substanz nicht wiederholen konnte, doch möchte ich ohne Bedenken auch diese beiden als Thioxensulfamide ansprechen.

Es ist also thatsächlich festgestellt, dass das Thioxen sich gleich dem Xylol im Theer in mehreren Isomeren findet; denn kein Thioxen kann mehr als zwei isomere Sulfonsäuren liefern, während ich thatsächlich wenigstens drei sicher nachwies, von denen eine ein Derivat des synthetischen 1,4-Thioxens ist, welches nur eine Sulfosäure liefern kann.

Um zu erkennen, welche Isomere dies sind, erübrigt es noch, sich die verschiedenen Sulfamide synthetisch herzustellen und mit den aus dem Theer erhaltenen zu vergleichen. Die Einzelheiten meiner Versuche mögen jetzt kurz folgen.

Ich ging, wie bei meiner früheren Untersuchung, von einem aus Theer bereiteten Rohthioxen aus, welches Hr. Professor V. Meyer der Güte des Hrn. Dr. C. Weyl verdankte. Dasselbe zeigt ungefähr den Siedepunkt des Xylols und enthält nach der Schwefelbe-

stimmung ca. 5 pCt. Thioxen. Da das Thioxen sich durch fractionirte Sulfurirung nicht vom Xylol befreien lässt, führte ich dasselbe zunächst in Monobromthioxen über; letzteres wurde sulfurirt und die Sulfosäure entbromt. Das so erhaltene Gemisch von Sulfosäuren wurde in Amide übergeführt und letztere durch Krystallisation getrennt.

Darstellung von Monobromthioxen, $C_4(CH_3)_2SHBr$.

Dasselbe ist bisher noch nicht erhalten worden, sondern bei dahin gehenden Versuchen bildete sich stets das Dibromderivat. Ich versuchte es auf folgende Weise zu erhalten:

Die berechnete Menge Brom wurde in Wasser gelöst und mit dem so gebildeten Bromwasser das Rohöl, das etwa 5 pCt. Thioxen enthielt, geschüttelt, wobei unter Entwicklung von Bromwasserstoff die Farbe des Broms fast gänzlich verschwand.

Nachdem das Reactionsproduct einige Zeit sich selbst überlassen war, wurde es zwei- bis dreimal mit Wasserdämpfen destillirt, wobei zuerst das Xylol überging, dann erst das Bromproduct, als schweres Oel im Wasser untersinkend. Letzteres wurde isolirt, zur Zerstörung von Additionsproducten längere Zeit mit alkoholischem Kali gekocht und wiederum mit Wasserdämpfen destillirt. Dasselbe wurde alsdann getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmenge ziemlich constant zwischen $204-207^0$ überging. Ausserdem erhielt man eine ziemliche Menge Dibromthioxen.

Analyse: Ber. Procente: S 16.7, Br 41.8.

Gef. » » 14.8, » 41.1.

Die Analyse zeigte also, dass auch hier kein ganz reines Thioxen-derivat erhalten war, sondern sich nebenbei stets Monobromxylol findet, das wegen der Nähe der Siedepunkte nicht entfernt werden konnte.

Sulfuriren des Monobromthioxens.

Um in das so erhaltene Monobromthioxen eine Sulfogruppe einzuführen, arbeitete ich, den Angaben Tohls¹⁾ folgend, in dieser Weise: Das stark gekühlte Product wurde in die zehnfache Menge gleichfalls stark gekühlte schwach rauchende Schwefelsäure eingetragen und so lange damit geschüttelt, dass noch ein wenig von dem hellen Oel auf dem dunklen Reaktionsgemisch schwamm, und sich eben schweflige Säure zu entwickeln anfang. Dann wurde schnell in Eiswasser gegossen und das Ganze einige Zeit stehen gelassen. Da das gebromte Thioxen weit schneller sulfurirt wird als das Bromxylol, meinte ich auf diese Weise möglichst viel von dem letzteren als unangegriffenes Oel beseitigen zu können. Die rohe Säure wurde schliesslich zu-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2834.

nächst mit Bleicarbonat gesättigt, und das in Wasser gelöste Bleisalz durch chemisch reine Soda in das Natriumsalz übergeführt.

Entbromen der Sulfosäure.

Zu dem Zwecke wurde die etwas eingeengte Lösung des Natriumsalzes mit frisch bereitetem Natriumamalgam geschüttelt, bis letzteres längere Zeit sich in der Flüssigkeit unverändert erhielt. Um zu sehen, ob alles Brom entfernt war, wurde eine Probe mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat ausgefällt. Dann wurde vom ausgeschiedenen Bromsilber abfiltrirt, der Ueberschuss an Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt, vom Schwefelsilber abfiltrirt, Schwefelwasserstoff durch Erhitzen beseitigt und nochmals mit Amalgam geschüttelt. Erhielt man dann nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat keine Trübung mehr, so war das Brom beseitigt. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure genau neutralisirt und zur Trockne eingedampft, wobei ein Salzgemisch von Chlornatrium, Bromnatrium und thioxensulfosaurem Natrium hinterblieb.

Das Chlorid der Sulfosäure, $C_4(CH_3)_2SHSO_2Cl$.

Das Salzgemisch wurde längere Zeit im Trockenschrank scharf getrocknet, fein gepulvert und dann mit ungefähr der gleichen Menge Phosphorpentachlorid verrieben. Dabei trat starke Erwärmung ein unter Entweichen von Phosphoroxychlorid. Nach einiger Zeit wurde das Reactionsproduct in Eiswasser eingetragen, das entstandene Sulfochlorid mit Aether extrahirt und getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers blieb ein gelbliches Oel mit stechendem Geruch, ähnlich dem des Benzolsulfochlorides.

Zur Darstellung von Thioxensulfamid, $C_4(CH_3)_2SHSO_2NH_2$ wurde das Chlorid mit einem grossen Ueberschuss von Ammoncarbonat in der Kälte verrieben, wobei sich ein trocknes gelbliches Gemisch bildete, dass einige Zeit sich selbst überlassen wurde. Dann wurde es zuerst mit kaltem Wasser decantirt und ausgewaschen, und schliesslich der Rückstand in heissem Wasser gelöst. Zur Reinigung wurde alsdann einige Zeit mit Thierkohle gekocht, abfiltrirt und erkalten gelassen. Aus den erkalteten Lösungen konnten nach und nach folgende Körper erhalten werden:

1. Am wenigsten löslich war ein in langen feinen spiessigen Nadelchen sich abscheidendes Product, dessen Schmelzpunkt nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 264° lag. Die Analyse stimmte mit dem für Thioxensulfamid berechneten Werthe:

Analyse: Ber. Procente: S 33.5.

Gef. » » 33.9.

2. Etwas löslicher als das vorige war ein nach zweimaligem Umkrystallisiren in weissen, seidenglänzenden, Nadeln krystallisirender

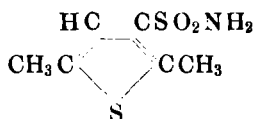
Körper, der bei 258° unter Brannfärbung scharf schmolz. Auch für ihn stimmte die Analyse.

Analyse: Ber. Procente: S 33.50.

Gef. » » 33.63.

3. Aus der etwa auf die Hälfte eingedampften Lösung schieden sich seidenglänzende, oben und unten abgestumpfte prismatische Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 225° lag. Leider konnten sie nicht analysirt werden.

4. Wurde endlich die Lösung stark eingeeengt, so schieden sich allmählich nach längerer Zeit kleine Nadelchen ab, die bei 135° schmolzen. Ihrer geringen Menge wegen konnten sie nicht umkrystallisirt und analysirt werden. Nun erhielt ich aber durch die Freundlichkeit des Hrn. M. Kitt in Wien eine kleine Menge synthetisch dargestellten *p*-Thioxens, für die ich ihm hier bestens danke. Das aus diesem dargestellte Sulfamid zeigte einen gleichen Schmelzpunkt und gleichen Habitus, wie die oben beschriebenen Krystalle, so dass dieselben als *p*-Thioxensulfamid von der Formel



anzusehen sind.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

482. Victor Meyer und G. Pavia: Ueber eine weitere Gesetzmässigkeit bei di-ortho-substituirten aromatischen Carbonylverbindungen.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 15. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Früher wurde nachgewiesen, dass aromatische Ketone der Formel



(in welchen R ein Alkoholradical bedeutet) keine Oxime und Hydrazone erzeugen; das Estergesetz sagt ferner aus, dass Säuren der analogen Formel:

