

415. E. Fromm: Zur Geschichte der Thioacetaldehyde.

[Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des Univ.-Lab. Freiburg i. Bg.]
(Eingeg. am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Auf S. 2194 dieses Jahrganges der Berichte erhebt H. Klinger unter obigem Titel eine Prioritätsreclamation gegenüber einem Citat von Autenrieth und Wolff. Mit dieser Reclamation ist Klinger ohne Zweifel im Recht. Klinger hat die beiden isomeren Trithioacetaldehyde zuerst rein dargestellt, sie analysirt und ihre Dampfdichte bestimmt, Klinger hat auch auf Grund dieser Bestimmungen für die Trithioacetaldehyde die cyclische Formel aufgestellt, welche später von E. Baumann und mir angenommen worden ist.

Wenn nun aber die Priorität der Entdeckung und Formulirung Klinger ohne Einschränkung zugestanden werden darf, so ist dies leider mit dem, was dieser Autor nach der Reclamation vorbringt, nicht der Fall. Klinger sagt nämlich: »Wirklich neue Beweise für den chemischen Bau dieser Körper sind auch von Baumann und seinen Schülern meiner Ansicht nach nicht erbracht worden; denn wer etwa von dem Bau der Trisulfone auf den der Trithioaldehyde schliesst, bewegt sich im Zirkel.«

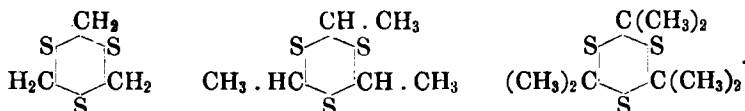
In der That ist aber der einzige experimentelle Beweis des cyclischen Baues der Trithioaldehyde und Trithioketone von Baumann und mir und zwar gerade durch die Oxydation zu Trisulfonen erbracht worden. Klinger hat bei der Oxydation der Trithioaldehyde mittels Salpetersäure¹⁾ überhaupt keine Sulfone, sondern nur Spaltungsproducte erhalten. Erst Guareschi gelang es²⁾, Sulfone aus dem Thioacetaldehyd darzustellen; das höchste Oxydationsproduct, das dieser Forscher analysirte, enthielt indessen nur 5 Sauerstoff- auf 3 Schwefel-Atome. Wir haben endlich gezeigt³⁾, dass Oxydationsproducte mit dem ungefähren Verhältniss von 5 O : 3 S sowohl aus Trithioformaldehyd, als auch aus Trithioaceton, als auch endlich aus den Trithioacetaldehyden entstehen, dass aber diese Producte nur Gemenge sind von Disulfonsulfiden (4O : 3S) und Trisulfonen (6O : 3S). Die Trithioaldehyde und Trithioketone der Fettreihe ergeben also bei der Oxydation mit Permanganat als Endproducte Trisulfone und dieses Resultat ist beweisend für ihre ringförmige Constitution. Eine Sulfongruppe bildet sich nämlich bei der Oxydation stets nur da, wo die Atomverkettung .C.S.C. vorliegt. Schwefel in anderer Bindung wird entweder zu einem Sulfonsäurerest oxydirt, oder in irgend einer Form bei der Oxydation abgespalten. Bei der Entstehung eines Tri-

¹⁾ Diese Berichte 11, 1026.

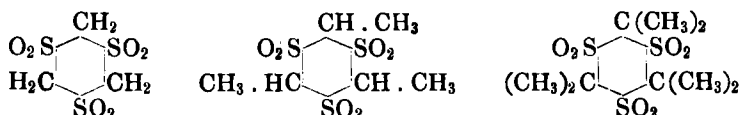
²⁾ Ann. d. Chem. 222, 301.

³⁾ Diese Berichte 22, 2597 u. 2600. Baumann und Camps, diese Berichte 23, 70.

sulfones muss also die Atomgruppe .C.S.C. dreimal vorliegen und demgemäss im Molekül der Trithioaldehyde und Trithioketone dreimal vorkommen. Versucht man, unter dieser Voraussetzung die Formeln für Trithioformaldehyd, die Trithioacetaldehyde und Trithioacetone zu construiren, so sind andere als die folgenden cyclischen garnicht möglich:



Die Oxydirbarkeit der Trithio-Aldehyde und -Ketone zu Trisulfonen ist also ein directer Beweis für die ringförmige Constitution der ersteren. Wäre das Molekül der Trithio-Aldehyde und -Ketone eine offene Kette, so würden Sulfonsäuren oder Spaltungsproducte bei der Oxydation entstehen. Ein Beweis für die ringförmige Constitution der Trisulfone:



und somit ohne Zweifel auch ein Beweis für die ringförmige Constitution der zugehörigen Sulfide lässt sich aus dem Verhalten der Trisulfone ableiten. Ausführliche Untersuchungen im hiesigen Laboratorium haben gezeigt¹⁾, dass das Sulfon aus Trithioformaldehyd 6 gleichzeitig durch Halogen, oder nach einander durch Alkalimetall oder Alkyl leicht substituierbare Wasserstoffatome enthält. Das Sulfon aus Trithioacetaldehyd enthält nur 3, das aus Trithioacetone kein solches Wasserstoffatom mehr. Dieselben Untersuchungen haben ergeben, dass die Trisulfone aus Trithioformaldehyd und Trithioacetaldehyd durch erschöpfende Methylierung in das Sulfon aus Trithioacetone übergehen. Wie ich früher gezeigt habe²⁾, kommen so leicht bewegliche Wasserstoffatome bei Sulfonen stets da vor, wo Methylen- oder Methin-Wasserstoff sich zwischen zwei oder mehr Sulfongruppen befindet. Demnach muss das Trimethylentrisulfon dreimal die Gruppe .SO₂.CH₂.SO₂., das Trimethyltrimethylentrisulfon dreimal die Gruppe .SO₂.CH(CH₃).SO₂. enthalten und das Hexamethyltrimethylentrisulfon analog constituirt sein, Bedingungen, denen wieder nur durch die cyclische Formel genügt werden kann.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2608. Baumann und Camps, diese Berichte 23, 71. Baumann, diese Berichte 23, 1874. Camps: Ueber die Oxydationsproducte des Trithioformaldehyds. Inaug.-Diss. Rostock 1891. Lomnitz: Zur Kenntniss des Trimethyltrimethylentrisulfons. Inaug.-Diss. Rostock 1894. ²⁾ Ann. d. Chem. 253, 135.

Zur Erklärung der Isomerie der Trithioaldehyde hat Klinger schon 1878 die »Energieverhältnisse im Molekül« zu verwerthen gesucht ¹⁾ und schlägt jetzt für diese Art der Isomerie den Namen »Alloergatie« vor ²⁾. Wir haben dagegen geglaubt, die Isomerie der Trithioaldehyde auf die Lagerung der Atome im Raume, also auf Stereoisomerie, zurückführen zu müssen. So lange eine Theorie nicht durch stricte Beweise zum Lehrsatz geworden ist, ist man wohl darauf angewiesen, ihren Werth an ihren Erfolgen und an ihrer Fruchtbarkeit zu messen. Wir haben nun seiner Zeit ausführlich auseinander gesetzt ³⁾, dass nach der Theorie von der Lagerung der Atome im Raume nur je ein Trithioformaldehyd und Trithioaceton, dagegen stets zwei Trithioderivate der Aldehyde $R \cdot CHO$ möglich sind.

Mit dieser Forderung der Stereochemie befinden sich die Resultate unserer Versuche durchaus im Einklang. Trotz eigens darauf gerichteter Versuche ist nie ein zweites Trithioaceton ⁴⁾ oder ein zweites Trithiomethylen ⁵⁾ entdeckt worden. Dagegen ist es bei zahlreichen Aldehyden $R \cdot CHO$ gelungen, die zwei isomeren Trithioderivate aufzufinden ⁶⁾; ja mehr noch, Marckwald hatte einen dritten Trithioacetaldehyd beschrieben ⁷⁾, welcher, in Widerspruch mit der stereochemischen Theorie stehend, dieselbe hätte zu Fall bringen müssen, wenn es uns nicht gelungen wäre ⁸⁾, durch eine ausführlichere Untersuchung der Substanz Marckwald's darzuthun, dass dieser dritte sogenannte γ -Trithioacetaldehyd identisch mit der von Klinger beschriebenen α -Modification ist. Alle Voraussagungen der Stereochemie haben sich also an den Trithio-Aldehyden und -Ketonen bewährt und diese Theorie hat sich demnach an dieser Stelle als ausserordentlich fruchtbar erwiesen. Etwas Aehnliches von der Alloergatie Klinger's zu sagen, ist nicht möglich; es ist nicht recht ersichtlich, wie viel Trithio-Aldehyde und -Ketone vorhanden sein müssen, um der »Alloergatie« zu genügen, auch hat Klinger nicht aus einander gesetzt, ob das Vorkommen von nur je einem Trithioaceton und Trithioformaldehyd und von je zwei Trithioacetaldehyden, Trithiobenzaldehyden u. s. w. den Forderungen der Alloergatie entspricht.

In seiner Arbeit über die Ursachen der Isomerie der Fumarsäure und Maleinsäure sagt Tanatar ⁹⁾: »Es ist wohl möglich, dass zwei Umstände, wie Verschiedenheit in der Lagerung der Atome und die

¹⁾ Diese Berichte 11, 1027.

²⁾ Diese Berichte 32, 2195.

³⁾ Diese Berichte 24, 1427.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 2596.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 1469.

⁶⁾ Diese Berichte 24, 1419, 1431, 1441, 3591 und E. Wörner: Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Trithioaldehyde. Inaug.-Diss. Rostock 1895.

⁷⁾ Diese Berichte 19, 1826 und 2378.

⁸⁾ Diese Berichte 24, 1457.

⁹⁾ Ann. d. Chem. 273, 55.

Verschiedenheit im dynamischen Zustande, sich gegenseitig bedingen und begleiten.« Diese Möglichkeit darf man wohl ohne Weiteres zugeben, man darf aber deshalb doch nicht die Verschiedenheit des dynamischen Zustandes allein zur Erklärung der fraglichen Isomeren heranziehen, zumal da die Folgerungen der Stereochemie bisher vollständig auch zur Erklärung der Isomerie der Fumar- und Maleinsäure ausgereicht haben.

416. W. Muthmann und L. Stützel:
Beiträge zur Spectralanalyse von Neodym und Praseodym.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

(Eingegangen am 4. October.)

Durch eine Reihe von langwierigen Untersuchungen ist in den letzten Jahrzehnten unsere Kenntniss über die gefärbten Erden des Cerits wesentlich gefördert worden. Insbesondere gilt dies von Praseodym, welches durch die eigenartig grüne Färbung seiner Salze, sowie durch ein relativ einfaches, aus nur fünf Bändern bestehendes Absorptionsspectrum im sichtbaren Theile des Spectrums ausgezeichnet, verhältnissmässig am leichtesten in reinem Zustande erhalten werden kann. Es beweisen dies von Shapleigh und von Schele¹⁾ hergestellte Präparate. Der Erstere erhielt im Laboratorium der Welsbach Light Compagny in Gloucester durch oftmals wiederholtes Umkrystallisiren der Ammoniumdoppelnitrate grosse Quantitäten von Praseodymmaterial, welches als Verunreinigung nur Lanthan, aber kein Neodym und Samarium enthielt; dieses Shapleigh'sche Material hat gedient zu Atomgewichtsbestimmungen von Brauner²⁾ und von Jones³⁾, sowie zu Untersuchungen von Muthmann und Roelig⁴⁾. v. Schele hat sein Material selbst aus 100 kg Monazitsand dargestellt und ebenfalls ein reines, von Neodym und Samarium freies Praseodym erhalten. Die zuverlässigste Atomgewichtsbestimmung dürfte von v. Schele ausgeführt worden sein, welcher 140.4 erhielt; gut damit überein stimmt der Werth von H. C. Jones mit 140.45,

¹⁾ C. v. Schele, Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 310 und 18, 352 (1898) und diese Berichte 32, 409 (1899).

²⁾ Brauner, Journ. Chem. Soc. 191, 70.

³⁾ H. C. Jones, Amer. Chem. Journ. 20, 345.

⁴⁾ Muthmann und Roelig, Zeitschr. f. anorg. Chem. 16, 450 und diese Berichte 31, 1718.