

Bei der Darstellung der Kieselsäuren in den Lösungsmitteln der Tabelle D beobachtet man bei fortschreitender Reaktion zunehmende Gelbfärbung des Lösungsmittels, die sehr wahrscheinlich auf der durch das Lösungsmittel begünstigten Überführung von Triphenyl-chlor-methan in den Salzzustand, zum Teil bedingt durch Anlagerung von Chlorwasserstoff in statu nascendi, beruht. In diesen Fällen sind die ausfallenden Hydrate mehr oder weniger gelb gefärbt, und es bedarf gründlicher Waschung mit absol. Äther, um ein einwandfreies Präparat zu bekommen, wodurch die Werte beeinträchtigt werden können. Diese und andere Schwierigkeiten der Reinigung werden in höher siedenden Lösungsmitteln, wie Ligroin, Toluol, Chlor-benzol, Dioxan, so groß, daß wir auf Wiedergabe einschlägiger Versuche verzichten.

Diese Untersuchungsmethode soll nach verschiedenen Seiten erweitert werden. Leider kann sie nicht zur Bearbeitung der Hydrate der Tonerde, der Zinn- und Zirkonsäuren benutzt werden, da die entsprechenden Halogenide mit Triphenyl-chlor-methan tieffarbige, schwerlösliche Salze bilden.

Nach Niederschrift dieser Abhandlung erhielten wir Kenntnis von der Arbeit: „Über die einfachsten Kieselsäuren“ von Willstätter, Kraut und Lobinger<sup>13)</sup>, in welcher das molekulare Anwachsen der Kieselsäuren ebenfalls durch intermolekulare Anhydrisierung konstitutiv aufgefaßt wird.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft danken wir für die Gewährung eines Stipendiums, Hrn. Dr. W. Alfuß für die Ausführung einiger Versuche bei Fertigstellung dieser Arbeit.

## 2. Robert Schwarz und Hartmut Richter: Zur Kenntnis der Kieselsäuren (V. Mitteilung).

[Aus d. Anorgan. Abtlg. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 15. November 1928.)

Die prinzipielle Frage, ob überhaupt Hydrate des Siliciumdioxyds existieren, ist durch einige eigne Untersuchungen<sup>1)</sup>, sowie insbesondere durch Arbeiten von W. Biltz<sup>2)</sup> in bejahendem Sinne entschieden worden. Die Lösung des Problems gelang, indem man bewußt den bisher stets zum Studium der Frage herangezogenen Kieselsäure-Gelen aus dem Wege ging und statt ihrer auf topochemischem Wege gewonnene Spezialpräparate verwendete.

Diese aus krystallisierten Alkalisilikaten gewonnenen Kieselsäuren erwiesen sich zwar geeignet zur Entscheidung über Bestehen oder Nicht-bestehen von Hydraten — ja sie ermöglichen darüber hinaus, daß W. Biltz unter Anwendung eines neuartigen Trocknungsverfahrens mit flüssigem Ammoniak eine schärfere Charakterisierung der Hydrate vornehmen, genaue Angaben über die Mindest-Molekulargröße machen und einen von uns früher begangenen Irrtum betreffs der sog. Granat- und Tri-

<sup>1)</sup> B. 61, 2280 [1928].

<sup>2)</sup> R. Schwarz und Mitarbeiter, B. 57, 477 [1924], 58, 73 [1925], 60, 1111, 2263 [1927]; Zement 17, 930 [1928].

<sup>2)</sup> W. Biltz, Ztschr. Elektrochem. 33, 491 [1927]; W. Biltz und H. Rahlf, Ztschr. anorgan. Chem. 172, 273 [1928].

okieselsäure richtigstellen konnte<sup>3)</sup>), es wurde aber durch die Beschäftigung mit ihnen nicht die Frage gelöst, ob auch die Kieselsäure in ihrer landläufigen Form, d. h. das Kieselsäure-Gel, Hydrate enthält oder nicht.

Dank seiner kolloidchemischen Eigenschaften ist ein solches Gel einer Untersuchung nach der exaktesten, sozusagen klassischen Methode der Dampfdruck-Isothermen nicht zugänglich; man ist genötigt, ein Entwässerungs-Verfahren zu verwenden, bei welchem auf präparativem Wege, ohne das Hydrat-Wasser zu berühren, das nicht chemisch gebundene Wasser aus den Hohlräumen und Capillaren herausgewaschen wird. Außer Aceton, das von Willstätter und Kraut<sup>3a)</sup>, oder Äthylalkohol, das von uns<sup>4)</sup> für diesen Zweck ursprünglich benützt wurde, hat sich ferner flüssiges Ammoniak in den Händen von W. Biltz als geeignet erwiesen.

Die Ergebnisse, welche wir nach der Methode der Aceton-Trocknung bei Gelen aus Natrium-meta- und -disilicat-Lösungen erzielten, wurden bereits früher<sup>5)</sup> mitgeteilt; wir kamen zu dem Schluß, daß in solchen Präparaten das Hydrat [ $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] enthalten sei. Mit Hilfe des genannten Ammoniak-Verfahrens untersuchten W. Biltz und H. Rahlf<sup>6)</sup> Gele, die aus Alkalisilicat-Lösungen und durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid gewonnen waren. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß der Wasser-Gehalt, den die Ammoniak-Extraktion in den Präparaten zurückließ, keinen stöchiometrischen Zahlen entspricht. Da jedoch verflüssigtes Ammoniak ein stärkeres Dehydrationsmittel als Aceton ist, stellen sie die Möglichkeit, daß in den Hydrogelen sehr lockere Hydrate vorliegen, nicht in Abrede.

Von der Überzeugung ausgehend, daß eine Vermehrung des experimentellen Materials zur weiteren Klärung des in Rede stehenden Problems nützlich sein würde, haben wir die aus den Siliciumhalogeniden entstehenden Gele erneut untersucht, indem wir die Entwässerung sowohl mit organischen Flüssigkeiten, als auch mit flüssigem Ammoniak durchführten.

Sollen derartige Versuche eindeutig beweisend wirken, so ist zu fordern, daß die Entwässerung auch bei Verwendung verschiedener organischer Extraktionsmittel gleichartig vor sich gehen muß<sup>7)</sup>. Da diese Forderung, wie weiter unten gezeigt wird, durchaus erfüllt ist, kann an der Realität der gewonnenen Resultate kaum ein Zweifel mehr herrschen.

Eine einfache Überlegung ergibt, daß bei der Hydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  Ortho- oder, falls diese wegen der Häufung der Hydroxylgruppen nicht existenzfähig sein sollte, Metakieselsäure gebildet wird. Während bei Gelen aus Alkalisisilicat-Lösungen wegen der im wesentlichen vorhandenen  $\text{Si}_2\text{O}_5^{''-}$ -Ionen die Dikieselsäure zu erwarten ist und auch nach unseren früheren Untersuchungen in der Tat vorliegt, müßte also in jenen Gelen

<sup>3)</sup> Betreffs der geschichtlichen Entwicklung dieser Frage vergleiche man die Darstellung, die Hr. W. Biltz (l. c., S. 274) gibt. Der von ihm beanstandete Ausdruck „Bestätigung“ bedeutete keine Prioritäts-Forderung meinerseits; er brachte lediglich zum Ausdruck, daß in dem Zeitpunkt, als Hr. Biltz seinen Vortrag vor der Bunsen-Gesellschaft hielt, unsere eigenen Untersuchungen betreffs der vermeintlichen Hydrate das gleiche Ergebnis gezeigt hatten.

R. Schwarz.

<sup>3a)</sup> Willstätter und Kraut, B. 57, 1082 [1924].

<sup>4)</sup> Schwarz und Menner, B. 57, 1479 [1924].

<sup>5)</sup> B. 60, 2265 [1927]; eine weitere vorläufige Mitteilung über Versuche mit Gelen aus  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiF}_4$  findet sich in Zement 17, 933 [1928]. <sup>6)</sup> l. c., S. 284.

<sup>7)</sup> Auf diesen Gesichtspunkt wurde gelegentlich einer mündlichen Besprechung von Hrn. W. Biltz hingewiesen.

das Ortho- oder Meta-Hydrat das chemische Individuum darstellen. Die in Tabelle I zusammengestellten Zahlen zeigen nun, daß bei Verwendung sowohl von Aceton als auch von Äthyl- und Methylalkohol als Extraktionsmittel die Gele aus bei  $0^\circ$  hydrolysiertem Siliciumtetrachlorid und -fluorid ihr Wasser bis auf rund 23 Proz. abgeben, mithin einen Wassergehalt zurückbehalten, welcher dem Hydrat  $[\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}]_x$ , der Polymetakieselsäure, entspricht.

Die Darstellung der Gele geschah in folgender Weise: In 100 ccm stark gerührtes Wasser von  $0^\circ$  wurden aus einem Tropftrichter etwa 15 g Siliciumtetrachlorid im Verlaufe einer halben Stunde tropfenweise eingetragen. Durch starke Außenkühlung wurde die Temperatur während der Zersetzung unter  $0^\circ$  gehalten. Es entstand zunächst eine fast klare Lösung, die gegen Ende der Zugabe des Siliciumchlorids spontan zu einer steifen Gallerte koagulierte. Diese wurde in 5 l eiskaltem Wassers eingetragen, durch lebhaftes Turbinieren in der Flüssigkeit verteilt, absitzen lassen, dekantiert und in gleicher Weise noch weitere 4-mal bis zur Chlor-Freiheit gewaschen. Zur Abtrennung des Geles vom letzten Waschwasser bewährte sich die Anwendung von Filterkerzen. Das auf diese Weise isolierte kompakte Gel wurde nun den verschiedenen Trocknungsverfahren unterworfen, wobei man bei dem Willstätterschen Verfahren die früher mitgeteilte Vorschrift<sup>8)</sup> innehielt, bei der Biltzschen Methode unter Benützung der von diesem Autor angegebenen Apparatur und Arbeitsweise verfuhr. Bei allen Versuchen wurde peinlich darauf geachtet, daß in keinem Stadium des Prozesses das Präparat sich über  $+2^\circ$  erwärmen konnte. Auch die letzte Behandlung, die Entfernung des Petroläthers oder Ammoniaks im Vakuum, erfolgte bei  $0^\circ$ .

Spricht an sich die Tatsache, daß auch bei diesen Gelen wieder stöchiometrische Verhältnisse zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  obwalten, schon mit hoher Wahrscheinlichkeit für ein Hydrat, so wird dessen Existenz umso mehr als bewiesen gelten müssen, als bei vollkommen gleicher Behandlungsart zweier in kolloidchemischem Sinne kaum verschiedener Gele (derjenigen aus Silicatlösungen und denen aus Siliciumhalogeniden) zwei verschiedene Hydratstufen in Erscheinung treten, und zwar gerade die beiden, welche vom rein chemischen Gesichtspunkt aus den Ausgangsstoffen am ehesten zu erwarten sind. Wir kommen also zu dem Schluß, daß Kieselsäure-Gele, die aus Siliciumtetrahalogeniden durch Hydrolyse bei  $0^\circ$  entstehen, das Hydrat  $[\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}]$  enthalten.

Im Zusammenhang mit diesem Ergebnis mögen hier einige Versuche Erwähnung finden, die wir mit Titandioxyd-hydrat-Gelen, erhalten durch Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  bei  $0^\circ$ , ausführten. Sie verfolgten den Zweck, einmal die Zuverlässigkeit der Methode an einem anderen Gel zu überprüfen, dann aber auch zu ermitteln, ob beim Titan im Gegensatz zum Silicium das Ortho-Hydrat realisierbar wäre. Diese Frage interessierte uns besonders im Hinblick auf eine kürzlich erschienene Untersuchung von Schwarz und Giese<sup>9)</sup> über die Peroxydhydrate der Elemente der vierten Nebengruppe. Bei ihr ergab sich, daß diese Verbindungen als Derivate der Ortho-Hydrate, als  $\text{Me}(\text{OH})_3 \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$  zu formulieren sind, und aus diesem Grund war zu erwarten, daß z. B. beim Titan auch das nicht peroxydierte Hydrat der Zusammensetzung  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  entsprechen würde. Es wurden nun in der

<sup>8)</sup> B. 60, 2266 [1927].

<sup>9)</sup> R. Schwarz und H. Giese, Ztschr. anorgan. Chem. 176, 209 [1928].

Tat bei der Aceton-Entwässerung eines Titansäure-Gels die Werte 32.4 und 32.5% H<sub>2</sub>O (TiO<sub>2</sub>, 2·16H<sub>2</sub>O) erhalten — ein Wasser-Gehalt, der dem für TiO<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O geforderten von 31.0 hinreichend nahe kommt.

Die Entwässerung der Kieselsäure-Gele nach dem Ammoniak-Extraktionsverfahren von Biltz ergab Werte (Tabelle 2), die von den Ergebnissen von H. Biltz und W. Rahlf's nicht wesentlich abweichen. Das Molverhältnis SiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub> beträgt bei uns 6:2.95—3.5:1.7—2.14, während die genannten Autoren 6:2.13:1.99 fanden. Da die Gele ursprünglich, wie das Aceton-Verfahren zeigte, die polymere Metasäure enthalten, wird also durch flüssiges Ammoniak eine sekundäre Änderung bewirkt, die wenigstens auf Grund unserer Zahlen als eine Anhydrisierung bis zur Stufe der Disäure aufgefaßt werden kann. Daß dies Hydrat sich im Verhalten gegenüber Ammoniak anders als das krystalline pulvige Produkt verhält — es lagert NH<sub>3</sub> nicht an, sondern hält es, wie die Abbaukurven von Biltz und Rahlf's gezeigt haben, adsorptiv fest — erscheint uns bei Berücksichtigung der durchaus verschiedenen Feinstruktur verständlich. Im ersten Fall bewirken Gitterkräfte Addition bzw. Substitution, im zweiten treten die Capillarkräfte des Gels in Funktion.

Wenn die Ergebnisse der Ammoniak-Extraktion mit denen des Aceton-Verfahrens im vorliegenden Fall nicht übereinstimmen, so ist der Grund hierfür zweifellos in dem schon von Biltz erwähnten starken Entwässerungs-Vermögen des flüssigen Ammoniaks zu sehen. Einen Beweis gegen die Existenz eines Hydrates möchten wir jedoch in dieser Unstimmigkeit nicht erblicken. Vielmehr legen die erhaltenen Daten den Schluß nahe, daß das ursprünglich im Gel vorhandene Hydrat [SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O]<sub>x</sub> unter der Einwirkung des flüssigen Ammoniaks eine nachträgliche Veränderung im Sinne einer partiellen Anhydrisierung erfährt und so in eine wasser-ärzmere Kieselsäure [SiO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>]<sub>x</sub> — x/2 H<sub>2</sub>O übergeht. Mit dieser Interpretation schließen wir uns der Auffassung R. Willstätters<sup>10)</sup> an, die dieser in einer soeben erschienenen Abhandlung ausgesprochen hat. Und zwar erscheint uns für den vorliegenden Fall, in dem ein fertiges hochpolymeres Gebilde mit verhältnismäßig großer Leichtigkeit eine Dehydratation erfährt, der von R. Willstätter angegebene Mechanismus der innermolekularen Anhydrisierung einer auf dem Wege der Verkettung entstandenen Poly-kiesel-säure besonders verständlich.

Während wir bei der Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid in Wasser von 0° und Weiterbehandlung des Gels bei gleicher Temperatur die Polymetasäure erhielten, gelangten R. Willstätter, H. Kraut und K. Lübinger nach der soeben genannten Arbeit bei etwas abweichenden Versuchsbedingungen (Zersetzung durch konz. Salzsäure oder wäßriges Ammoniak) zu Werten, die unter dieser Stufe liegen und den Hydraten 3 SiO<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O bis 3 SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O entsprechen.

Auch wir erhielten wasser-ärzmere Kieselsäuren unter anderen Umständen, und zwar dann, wenn wir die Temperatur bei der Hydrolyse bis

<sup>10)</sup> B. 61, 2280 [1928], u. zw. S. 2290. — Was die in dieser Abhandlung angeschnittene Frage der Nomenklatur betrifft, so müssen Bezeichnungen wie Meta- und Dikieselsäure nach der nunmehr sichergestellten Existenz der Monokieselsäure und der ihr nahestehenden niedrigmolekularen Stufen für diese Verbindungen freigehalten werden. Wir schlagen vor, die Polysäuren mit gleicher Summenformel, für die man bisher der Einfachheit halber solche Namen gebrauchte, durch Hinzufügen des Wortes „Poly-“ zu kennzeichnen, z. B. also die in Gelen aus Alkaljisilikat-Lösungen vorliegende Verbindung Poly-dikieselsäure zu nennen.

auf 100° steigerten (Tabelle 3). Im letzten Falle wird der kleinste, auf das Hydrat  $3 \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  stimmende Wert erzielt. Bemerkenswert ist, daß hier die Ammoniak-Extraktion fast die gleichen Zahlen wie das Aceton-Verfahren liefert, und daß die Menge des absorbierten Ammoniaks ungewöhnlich gering wird. Daß dies 100°-Gel ein so kleines Absorptions-Vermögen besitzt und der dehydratisierenden Wirkung des flüssigen Ammoniaks so viel besser als die bei tiefer Temperatur entstandenen Gele widersteht, muß offenbar auf seinen eigenartigen, durch die hohe Entstehungs-Temperatur bedingten Bau zurückgeführt werden. Die das Kieselsäure-Hydrat darstellenden kolloiden Teilchen sind hier vermutlich dicht gepackt zu größeren Sekundärteilchen vereinigt, und die Hauptmenge des Gelwassers befindet sich zwischen letzteren. Bei dieser Anordnung wird das Extraktionsmittel die Moleküle bzw. Molekül-Aggregate nur am Rande des Haufwerkes berühren und verändern können; die gegenseitig sich schützenden Moleküle bleiben in der Hauptsache unzugänglich und daher unverändert.

Tabelle 1.

Nr.	Präparat	Trocknungsmittel	Wasser-Gehalt in %	Formel
1	A <sub>1</sub>	Aceton	23.6	$\text{SiO}_2 \cdot 1.03 \text{H}_2\text{O}$
2*)	B <sub>1</sub>	"	23.2	$\text{SiO}_2 \cdot 1.01 \text{H}_2\text{O}$
3	A <sub>4</sub>	"	25.4	$\text{SiO}_2 \cdot 1.13 \text{H}_2\text{O}$
4	A <sub>5</sub>	"	23.6	$\text{SiO}_2 \cdot 1.03 \text{H}_2\text{O}$
5	A <sub>8</sub>	Äthylalkohol	24.2	$\text{SiO}_2 \cdot 1.06 \text{H}_2\text{O}$
6	A <sub>3</sub>	"	23.4	$\text{SiO}_2 \cdot 1.02 \text{H}_2\text{O}$
7	A <sub>4</sub>	Methylalkohol	23.3	$\text{SiO}_2 \cdot 1.01 \text{H}_2\text{O}$
8	A <sub>5</sub>	"	26.2	$\text{SiO}_2 \cdot 1.18 \text{H}_2\text{O}$
9	A <sub>8</sub>	"	23.0	$\text{SiO}_2 \cdot 0.99 \text{H}_2\text{O}$

\*) Ausgangsstoff  $\text{SiF}_4$ .

Tabelle 2.

Nr.	Präparat	Zusammensetzung	Behandlung nach der $\text{NH}_3$ -Extraktion
1	A <sub>5</sub>	$3 \text{SiO}_2 \cdot 1.50 \text{H}_2\text{O}, 1.07 \text{NH}_3$	4 Std. bei 0° im Vakuum
2	A <sub>6</sub>	$3 \text{SiO}_2 \cdot 1.48 \text{H}_2\text{O}, 0.85 \text{NH}_3$	2 " " 0° "
3	A <sub>6</sub>	$3 \text{SiO}_2 \cdot 1.75 \text{H}_2\text{O}, 1.00 \text{NH}_3$	1/2 Stde. bei -20° im Vakuum

Tabelle 3.

Nr.	Präparat	Temperatur der Entstehung	Wasser- Gehalt	Formel	Trocknungs- mittel
1	A <sub>2</sub>	100°	16.5	$3 \text{SiO}_2 \cdot 1.97 \text{H}_2\text{O}$	Aceton
2	A <sub>3</sub>	100°	15.0	$3 \text{SiO}_2 \cdot 1.77 \text{H}_2\text{O}$	"
3	A <sub>3</sub>	100°	16.2	$3 \text{SiO}_2 \cdot 1.93 \text{H}_2\text{O}$	Äthylalkohol
4	A <sub>7</sub>	100°	—	$3 \text{SiO}_2 \cdot 1.86 \text{H}_2\text{O}, 0.3 \text{NH}_3$	flüssiges $\text{NH}_3$
5	A <sub>3</sub>	100°	17.7	$3 \text{SiO}_2 \cdot 2.07 \text{H}_2\text{O}$	Methylalkohol
6	A <sub>10</sub>	60°	22.0	$3 \text{SiO}_2 \cdot 2.82 \text{H}_2\text{O}$	Aceton
7	A <sub>11</sub>	60°	20.6	$3 \text{SiO}_2 \cdot 2.59 \text{H}_2\text{O}$	"
8	A <sub>10</sub>	60°	—	$3 \text{SiO}_2 \cdot 1.59 \text{H}_2\text{O}, 0.56 \text{NH}_3$	flüss. $\text{NH}_3$
9	A <sub>11</sub>	60°	—	$3 \text{SiO}_2 \cdot 1.60 \text{H}_2\text{O}, 0.41 \text{NH}_3$	" "
10	A <sub>9</sub>	30°	20.6	$3 \text{SiO}_2 \cdot 2.59 \text{H}_2\text{O}$	Aceton
II	A <sub>12</sub>	30°	22.6	$3 \text{SiO}_2 \cdot 2.92 \text{H}_2\text{O}$	"
12	A <sub>9</sub>	30°	—	$3 \text{SiO}_2 \cdot 1.62 \text{H}_2\text{O}, 0.39 \text{NH}_3$	flüss. Ammoniak

Inwieweit Gele derartiger Zusammensetzung ein einheitliches Hydrat darstellen, bleibt naturgemäß unentschieden, da die rein präparative Trocknungs-Methode keine Handhabe zur Entscheidung in den Fällen liefert, wo kompliziertere stöchiometrische Zahlenverhältnisse auftreten. Methoden, welche sonst bei einer solchen Frage zum Ziele führen, versagen hier infolge der durch die Kolloidnatur bedingten Eigenheiten des Objektes. Es bleibt vorerst nur zu hoffen übrig, daß in Zukunft eine Methode gefunden wird, die diese wichtige Frage einwandfrei zu beantworten imstande ist.

### 3. F. Arndt und B. Eistert: Über Thiochromon-diole.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. November 1928.)

Beim Kochen von 2,2-Dichlor-thiochromonol (I) ( $R = H$ ) mit Wasser entstehen nebeneinander das Thionaphthen-chinon (III) und ein farbloser Stoff von sauren Eigenschaften. Dieser letztere wurde schon vor 3 Jahren in einer kurzen Notiz<sup>1)</sup> als 2,3-Dioxy-thiochromon („Thiochromon-diol“, IV) angesprochen. Die Untersuchung, auf die sich diese Konstitutions-Auffassung gründet, wurde dann in der gedruckten Dissertation des einen von uns<sup>2)</sup> eingehend beschrieben. Eine abgekürzte Veröffentlichung an dieser Stelle erfolgt jetzt, weil die Erfahrungen an den Thiochromon-diolen und ihren Derivaten Anhaltspunkte geben zur Beurteilung des 2,3-Dioxy-chinolins, welches in der nachstehenden Mitteilung eine Rolle spielt. Die vorliegende Untersuchung wurde vorwiegend in der 6-Methyl-Reihe ( $R = CH_3$ ) ausgeführt; das „6-Methyl“ ist im Folgenden in den Namen der Stoffe fortgelassen, in den Bruttoformeln aber berücksichtigt.

F. Krollpfeiffer und Sommermeyer<sup>3)</sup>, die sich mit der eingangs erwähnten Reaktion vorübergehend beschäftigten, wiesen darauf hin, daß der Schwefelgehalt des farblosen Produktes einem 2,3,4-Trioxo-thiochroman (II),  $C_{10}H_8O_3S$ , entsprechen würde. Dies würde eine einfache Hydrolyse von I bedeuten. Die Gesamtanalyse stimmt aber besser auf  $C_{10}H_8O_3S^3$ ). Ferner würde Formel II Farbigkeit erwarten lassen, und das gleichzeitige Auftreten von III könnte dann nur durch eine sekundäre Weiterzersetzung von II unter Abspaltung von Kohlenoxyd erklärt werden. In Wirklichkeit wird der farblose Stoff durch Wasser nicht verändert, und es treten bei der Umsetzung von I mit Wasser stets die beiden Umwand-

<sup>1)</sup> F. Arndt, B. 58, 2702 [1925].

<sup>2)</sup> B. Eistert, Untersuchungen in der Thiochromon-Reihe. Dissertat., Breslau 1927. Betreffs vieler Einzelheiten, u. a. Analysendaten, sei auf diese Dissertation verwiesen.

<sup>3)</sup> Krollpfeiffer, Schultze und Sommermeyer, B. 58, 2698 [1925]. In der Dissertation von Sommermeyer, Marburg 1927, wird die richtige Bruttoformel  $C_{10}H_8O_3S$  angegeben, aber als entsprechende Konstitutionsformel nur die des 6-Methyl-thiochromonol-sulfoxids angeführt, wobei mit Recht darauf hingewiesen wird, daß dessen Bildung aus I kaum verständlich sei. Die daraus gezogene Schlußfolgerung, daß die Konstitution I einer Nachprüfung bedürfe, ist nach den obigen Ausführungen hinfällig.