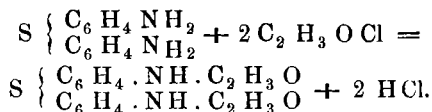
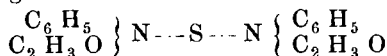


Gefunden.	Berechnet.
N 9.62	9.33
S 10.66	10.22.

Diese Verbindung ist also isomer mit dem Diacetylthioanilin von Merz und Weith (*loc. cit.*), das sie durch Einwirkung von Acetylchlorür auf Thioanilin erhielten.



Aus demselben Grunde, wie ich oben anführte, glaube ich, dass meiner Verbindung die Structur



zukommt.

Versuche dieses Derivat aus  $\text{S}_2 \text{Cl}_2$  und Acetanilid darzustellen, gaben bis jetzt keinen Erfolg.

Das Benzoylderivat wurde erhalten indem man Benzoylchlorür zu einer Lösung von Thioanilid in wasserfreiem Aether tropfen zu liess.

Es ist wenig löslich in kaltem, besser in siedendem Alkohol, und krystallisirt in Plättchen, die bei  $150^\circ$  schmelzen.

Eine Stickstoff- und eine Schwefelbestimmung stimmen genau mit der Formel

$$\left( \begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{C}_7 \text{H}_5 \text{O} \end{array} \right) \text{N} \Big)_2 \text{S}.$$

	Gefunden.	Berechnet.
N	7	6.6
S	8.5	7.54

Schliesslich spreche ich Hrn. Janse meinen freundlichen Dank aus für das Wohlwollen, womit er mich bei dieser Arbeit so eifrig unterstützt hat.

Burum, (Frierland-Holland) 24. October 1875.

#### 419. B. Tollens: Bemerkungen zu der vorläufigen Mittheilung von Linnemann und Penl: Die Oxydationsprodukte des Acroleinbromids durch Salpetersäure.

(Diese Berichte VIII, 1097.)

(Eingegangen am 9. November.)

Mit einer gewissen Gereiztheit hat sich Hr. Linnemann in einigen Abhandlungen über Arbeiten, welche von verschiedenen Thatsachen und Theorien aus der Allylgruppe handeln, geäussert<sup>1)</sup>, und

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1520; VII, 854; VIII, 1095.

zwar speziell über die Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit einigen Mitarbeitern ausgeführt habe<sup>1)</sup>.

Ich habe bisher geschwiegen, weil mir in meiner jetzigen Stellung die Zeit fehlt, weiteres, ausgedehntes, experimentelles Material über diese Gegenstände zu Tage zu fördern, und weil in Erlennmeyer's Laboratorium Versuche im Gange sind, welche entscheiden sollen, ob Linnemann's Auslassungen gegen meine Arbeiten wirklich die Berechtigung haben, welche man Angesichts der wegwerfenden Ausdrucksweise dieses Chemikers voraussetzen veranlasst wird. Ich kann mir jedoch nicht versagen, zu der letzten Publication von Linnemann und Penl schon jetzt einige Bemerkungen zu machen.

Linnemann zog aus vorläufig angestellten Versuchen in einer früheren vorläufigen Notiz<sup>2)</sup> den Schluss, dass die von ihm durch Oxydation von Acroleinbibromid erhaltene Säure weder meine  $\alpha$  noch meine  $\beta$ -Bibrompropionsäure sei, in der neuen Mittheilung<sup>3)</sup> sagt er jedoch das Gegentheil, nämlich, dass das Oxydationsprodukt wirklich  $\beta$ -Bibrompropionsäure ist, dass also aus Acrolein in der That durch Verbinden mit Brom und Oxydiren dasselbe Produkt entsteht, wie aus Allylkohol bei derselben Operation und aus Acrylsäure<sup>4)</sup> beim Verbinden mit Brom<sup>5)</sup>.

Statt nun mit seinem Irrthum zugleich auch den durch meine Formeln ausgedrückten Zusammenhang der drei Substanzen Allylkohol, Acrolein, Acrylsäure zuzugestehen, schweigt er darüber und zwar, wie es scheint, weil er, als er noch das Gegentheil gefunden zu haben glaubte, gesagt hatte<sup>6)</sup>: „dieses Resultat (die Nichtidentität der erhaltenen Bibrompropionsäuren) würde die Behauptung, dass das Acrolein zum Allylkohol nicht in dem Verhältniss steht, wie es die Tollens'schen Formeln zum Ausdruck bringen, bestätigen, denn im letzteren Falle müsste das Acroleinbibromid bei der Oxydation dieselbe Bibrompropionsäure liefern, wie das Allylkoholbromid, was, soweit die Thatsachen bis jetzt sprechen, nicht der Fall ist.“

Den Grund für seine frühere Meinung, die von ihm erhaltene Bibrompropionsäure sei nicht identisch mit meiner  $\beta$ -Säure, findet Linnemann begreiflicherweise nicht in seinen mangelhaften früheren Beobachtungen, sondern er sucht ihn darin, dass die in seiner neuesten Notiz aufgezählten Eigenschaften seiner Bibrompropionsäure aus Acroleinbromid mit den Eigenschaften, welche ich von meiner  $\beta$ -Bibrom-

1) Ann. Chem. Pharm. 156, 159; 167, 220; 167, 240.

2) Diese Berichte VII, 869.

3) Diese Berichte VIII, 1097.

4) Ann. Chem. Pharm. 167, 257.

5) Die von mir vertretenen Formeln des Allylkohols, des Acroleins und der Acrylsäure erhalten durch diese Arbeiten ihres eifrigsten Gegners eine neue Stütze.

6) Diese Berichte VII, 869.

propionsäure aus Allyalkoholbromid angegeben habe, nicht in allen Punkten übereinstimmen sollen.

Zuerst wundert sich Linnemann, dass der von ihm angegebene sogen. doppelte Schmelzpunkt der Säure mir entgangen ist, und fragt, ob ich diese Bestimmungen stets nur mit zerriebener, nicht zuvor geschmolzener Säure angestellt habe. In der That habe ich zu diesen Schmelzversuchen, da ich die Hygroscopicität der Säure kannte, nur gepresste und zerriebene Säure angewandt, welche ich über Schwefelsäure getrocknet in das Schmelzröhrchen eingefüllt habe. Diese Säuren waren jedoch vorher, obgleich sie den Schmelzpunkt  $64^{\circ}$  zeigten, vielfach umgeschmolzen, denn durch dies Umschmelzen und Pressen<sup>1)</sup> war eben das Aufrücken des Schmelzpunktes auf  $64^{\circ}$  bewirkt worden. Wenn ich erkalten liess und wieder erwärmte, habe ich in der That einige Male einen niedriger liegenden Schmelzpunkt bemerkt, jedoch nicht für nöthig gehalten, dies anzugeben, da eine solche Erniedrigung durch mannigfache Ursachen wie geringe Quantitäten beim Schmelzen entstandener Zersetzungsprodukte, angezogene Feuchtigkeit u. s. w. entstanden sein konnte.

Jetzt finde ich (s. die folg. Abhandlg.), dass bei vorsichtigem Erhitzen der trocken in's Schmelzröhrchen gebrachten Säure auf  $64-66^{\circ}$  und Vermeidung von Ueberhitzung der Schmelzpunkt nach dem Erstarren, wobei die Probe rasch wieder fest wird, fast immer  $64-65^{\circ}$  bleibt, dass er jedoch bei weniger vorsichtigem Erhitzen auf  $70-100^{\circ}$ , wobei die erkaltete Säure zuweilen lange flüssig bleibt, herabgedrückt wird, und es ist klar, dass bei Linnemann's Verfahren der Aufsaugung der vorher geschmolzenen Säure in Capillarröhrchen ein vorgängiges Erwärmen der Säure über ihren Schmelzpunkt leicht vorkommen kann, und man auf die Linnemann'sche Weise nur bei grosser Vorsicht und unvollständigem Schmelzen der ursprünglichen  $\beta$ -Bibrompropionsäure den normalen Schmelzpunkt  $64^{\circ}$  findet.

Dass die  $\beta$ -Säure verschiedene Krystallformen zeigt, welche durch Berührung mit Proben der entsprechenden Form willkürlich hervorgerufen werden können, haben Münder<sup>2)</sup>, Wagner<sup>3)</sup> und ich bereits angegeben, und es steht die von Linnemann beobachtete „Doppelschmelzigkeit“ mit dieser von uns beobachteten Eigenschaft der Säure in genauem Zusammenhang. (S. d. folg. Artikel.)

Uebrigens kann Linnemann nicht läugnen, dass ihm die Uebereinstimmung des von ihm und mir gefundenen Schmelzpunktes  $64^{\circ}$  „bedenklich auffallend“ erschien.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 167, 227. Zur Beschleunigung des Krystallisirens habe ich zuweilen den Inhalt der Schalen mit etwas zurückbehaltener  $\beta$ -Bibrompropionsäure in Berührung gebracht.

<sup>2)</sup> Diese Ber. IV, 806. Ann. Chem. Pharm. 167, 227.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 171, 341.

Linnemann wendet sich ferner gegen die von mir gewählte Bezeichnung „rhombische Tafeln“ und legt hier hinein den Begriff „Tafeln des rhombischen Systems“. Ob eine solche Auslegung dieser allgemein gebräuchlichen Benennung für verschobene Vierecke oder Rauten<sup>1)</sup> zulässig ist, überlasse ich dem Urtheil Anderer; ich habe mich keineswegs über das Krystallsystem der  $\beta$ -Bibrompropionsäure geäußert, im Gegentheil<sup>2)</sup> angegeben, dass wir nicht wissen, ob die zwei erhaltenen Formen verschiedenen Systemen angehören, und gesagt, dass die rhombischen Tafeln an Chloralhydrat<sup>3)</sup> erinnern, und finde deshalb Linnemann's Bemerkung: „wir durften die krystallographischen Beobachtungen des Hrn. Tollens mit Beruhigung bei Seite legen“, nicht am Platz.

Linnemann monirt weiter, dass ich die von ihm (aus Wasser, Aether oder Schwefelkohlenstoff) erhaltenen Abstumpfungsf lächen an den spitzen Seitenecken der Krystalle nicht erwähne; hierzu muss ich bemerken, dass mir solche Abstumpfungsf lächen an reiner Säure nach dem Schmelzen mit oder ohne Wasser, sowie auch an Krystallen, welche sich aus der rohen Oxydationsflüssigkeit abgesetzt hatten, mikro- und makroskopisch nicht vorgekommen sind. An unreiner  $\beta$ -Bibrompropionsäure habe ich dagegen gelegentlich solche Abstumpfungen an den beiden spitzen Ecken oder meist nur an einer Ecke des Rhombus bemerkt, so dass Sechs- oder Fünfecke entstanden waren. Darüber, ob man Rhombentafeln, selbst wenn die übrigen Winkel schief sind, mit dem Anlegegoniometer (mit einer Latitude von einigen Graden) messen kann, überlasse ich Mineralogen, das voraussichtlich bejahende Urtheil zu fällen.

Nach Linnemann besteht noch ein Unterschied zwischen der von ihm dargestellten  $\beta$ -Bibrompropionsäure und meiner Beschreibung darin, dass seine Säure „in Wasser in allen Verhältnissen löslich“<sup>4)</sup> ist, während Münder<sup>5)</sup> und ich fanden, dass „von unserer Säure bei 11<sup>o</sup> 19½ Theile in 1 Theil Wasser löslich sind.“ Man kann von einem Körper, von dem beinahe 20 Theile in einem Theile Wasser sich lösen, allenfalls sagen, dass er fast in allen Verhältnissen in Wasser löslich sei, dass aber die Säure, wie Linnemann behauptet, als fester Körper in allen Verhältnissen sich in Wasser löst, ist einfach unmöglich.

Hinsichtlich der Zerfliesslichkeit der Säure<sup>5)</sup> wäre vielleicht anzuführen, dass sie unter einer Glocke neben einem Gefäss mit Wasser zerfliesst, dass jedoch eine Menge von circa 12 Grm. sich in einer durch eine lose übergedeckte Glocke vor Staub geschützten Schale

1) S. d. Figur Ann. Chem. Pharm. 167, 241.

2) Ann. Chem. Pharm. 167, 227.

3) Nach P. Groth (diese Ber. V, 676) krystallisirt dies monoklin.

4) Trotzdem hat Linnemann diese Säure aus Wasser krystallisirt erhalten.

5) Ann. Chem. Pharm. 167, 228.

schon länger als zwei Jahre fest erhalten hat, und dass man das Zerfliessen und Wiederkrystallisiren mikroskopischer Präparate derselben (ohne Deckglas), je nachdem der Athem des Beobachtenden sie trifft, oder durch ein Blatt Papier davon abgehalten wird, sehr bequem und rasch beobachten kann.

Zu Linnemann's Hydrat bemerke ich, dass Münder und ich die Abscheidung der  $\beta$ -Säure durch Salpetersäure und Chlorcalcium ebenfalls schon vor 2 Jahren beschrieben<sup>1)</sup> haben. Die Säure scheidet sich ölförmig aus, wird jedoch nach einiger Zeit (bei Anwendung von Salpetersäure nach Einwerfung eines Körnchens von  $\beta$ -Bibrompropionsäure) unter der Flüssigkeit fest.

Aus Linnemann's neuester vorläufigen Mittheilung scheint mir hervorzugehen, dass er meine Beobachtungen bestätigt und nur hier und da eine neue Beobachtung gemacht hat, wie es bei wiederholungen ähnlicher Arbeiten mit Benutzung der vom Vorgänger gelieferten Thatsachen kaum anders möglich ist. Ferner aber, dass es nur an Linnemann gelegen hat, dass er die aus Acroleinbromid erhaltene Säure nicht gleich als  $\beta$ -Bibrompropionsäure erkannt hat.

#### 420. B. Tollens: Ueber den Schmelzpunkt der $\beta$ -Bibrompropionsäure.

(Eingegangen am 9. November.)

Es sei erlaubt, einige von mir kürzlich gemachte Beobachtungen über  $\beta$ -Bibrompropionsäure, welche ich seit 2 Jahren von zwei verschiedenen Darstellungen aufbewahrt habe, mitzutheilen; sie stimmen einigermaassen zu Linnemann's Mittheilungen und sind conform den von Münder und mir früher angegebenen und eine Erweiterung der letzteren.

Die Säuren zeigen nach wiederholtem Umschmelzen und Pressen constant den Schmelzpunkt  $64\text{--}65^\circ$ , falls ich den Schmelzversuch anstelle, wie es die Vorsicht erfordert, und wie wir ihn immer ausgeführt haben; nämlich, falls ich das Becherglas mit Wasser und den  $1\frac{1}{2}$ — $2^{\text{mm}}$  weiten Röhrchen, in welche die gepulverte Substanz gegeben ist, langsam auf die gewünschte Temperatur und nicht viel höher kommen lasse, also z. B. bei  $59\text{--}61^\circ$  die Flamme lösche, so dass durch die Hitze des unter dem Becherglase befindlichen Sandbades die Hitze auf ca.  $65^\circ$  steigt. Lasse ich jetzt rasch oder langsam erkalten, so zeigt sich fast ohne Ausnahme wieder der Schmelzpunkt  $64^\circ$ , falls ich dagegen höher oder gar bis zum Sieden des Wassers

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 167, 228.