

**232. Ira Remsen: Bemerkung zu der Abhandlung: „Ueber das Chlorcymol aus Thymol und damit in naher Verbindung stehende Körper.“**

(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer unter obigem Titel im 4. Hefte dieser Berichte (1878) veröffentlichten Abhandlung erhebt Herr v. Gerichten einen Einwand gegen den Gedankengang der die Unterlage einer Untersuchung bildet, welche gegenwärtig von Hrn. H. N. Morse und mir ausgeführt wird. Ich möchte mir nun erlauben Hrn. v. Gerichten auf einen wesentlichen Fehler in seiner eigenen Argumentation aufmerksam zu machen.

Wir haben ein Bromatom in p-Aethyltoluol eingeführt und durch Oxydation des Produktes die bekannte Bromparatoluylsäure erhalten. Daraus zogen wir den Schluss, dass das Bromatom einen beschützenden Einfluss auf eine Methylgruppe in dem Körper ausübt. Wir liessen aber die Frage noch offen, ob das Methyl, welches offenbar geschützt wurde, das in der Verbindung ursprüngliche vorhandene, oder eines aus dem Aethyl entstanden war, indem wir sagten S. 227: „die  $\text{CH}_3$  könnte in  $\text{COOH}$ , und die Gruppe  $\text{C}_2\text{H}_5$  durch die zersetzende Wirkung des Oxydationsgemisches in  $\text{CH}_3$  verwandelt worden. . . . Durch Oxydation des Bromparadiäthylbenzols können wir leicht Aufschluss über diesen Punkt erreichen u. s. w.“. Herr v. Gerichten aber bestreitet unseren Beweis, dass durch die Gegenwart eines Bromatoms das Methyl geschützt wird, indem er sagt: „denn im p-Aethylmethylbenzol, wie im Cymol, wird ja auch der kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffrest zuerst carboxylirt ohne dass irgend ein negatives Atom das Methyl vor gleichzeitiger Oxydation bewahrt.“

Den Unterschied in den zwei Fällen sieht man aber gleich. Wenn man Cymol oder Aethyltoluol der fortgesetzten Einwirkung des Chromsäuregemisches unterwirft, so werden sie leicht in Terephtalsäure verwandelt. Ist aber ein negatives Atom in dem Molekül vorhanden, so bleibt ein Kohlenwasserstoffrest, gewöhnlich Methyl, unverändert, selbst wenn man lange Zeit mit einem Ueberschuss des Chromsäuregemisches kocht. Das ist ein unzweideutiger Beweis der Thatsache, dass das negative Atom einen Theil des Moleküls schützt.

Durch unseren Versuch wollten wir durchaus nicht den Beweis für die Richtigkeit des von mir aufgestellten Satzes liefern. Beweise dafür, wenn auch keine absoluten, sind durch andere Versuche, welche im hiesigen Laboratorium ausgeführt, geliefert worden; und die Resultate, welche v. Gerichten bei seiner Untersuchung erhalten hat, sind ganz genau diejenigen, welche durch Anwendung des in dem Satze begriffenen Principes vorausgesagt wurden. Der fragliche Versuch

stützte sich auf andere vorausgegangene, und war eine Anwendung des betreffenden Principis zur Feststellung der Structur einiger Verbindungen.

Baltimore, Ver. Staat., den 10. April 1878.

### 233. C. Engler: Ueber schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzophenons.

(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Umwandlung des Benzophenons in schwefelhaltige Derivate liegen bis jetzt nur wenig Versuche vor, obgleich zu erwarten ist, dass bei der relativen Indifferenz der an den CO-Kern angelagerten Phenylcomplexe Verbindungen einfacher Constitution sich bilden, die einen Rückschluss auf die complicirter zusammengesetzten, in ihrer Structur zum Theil noch nicht hinreichend bekannten Thialdehyde gestalten. Arno Behr<sup>1)</sup> war der erste, der durch Einwirkung von Schwefelkalium auf Benzophenonchlorid ein Thio-Benzophenon darstellte, im Uebrigen liegen meines Wissens nur der Versuch von H. Klingner<sup>2)</sup> vor, durch welchen constatirt wurde, dass Schwefelwasserstoff auf Benzophenon gar nicht oder nur wenig einwirkt.

1) Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzophenon. Vermischt man eine alkoholische Lösung von Benzophenon mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, leitet in das Gemisch Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und lässt in verschlossener Flasche am lauwarmen Ort stehen, so bemerkt man schon nach einigen Tagen die Ausscheidung feiner Nadeln, die sich mit der Zeit noch zusehends vermehren. Zur Beendigung der Reaction wird die Flüssigkeit von 8 zu 8 Tagen mit Schwefelwasserstoff von Neuem gesättigt, worauf nach ca. 6 Wochen die Reaction an ihrem Ende angelangt zu sein scheint. Zur Abscheidung von Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff und Alkohol wird die ganze Flüssigkeit mit dem doppelten Volum Wasser vermischt, die sich abscheidende, weisse, krystallinische Masse abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die gebildete Verbindung scheidet sich beim Erkalten in fast schneeweissen, feinen Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt 151° zeigen. Bei der Elementaranalyse wurde gefunden: 78.20; 78.30; 78.06 pCt. C, 5.41; 5.48; 5.89 pCt. H, der S, nach Carius bestimmt, ergab 16.52 und 15.98 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 970.

<sup>2)</sup> Ibid. IX, 1896.