

| Berechnet nach der Formel $3\text{KHO} + 5\text{CH}_4\text{O}$ | | | | | |
|---|-------|----------|-------|-------|------------|
| | | | | | |
| K | | | 35.68 | pCt. | |
| C | | | 18.29 | » | |
| H | | | 7.01 | » | |
| CH_4O | | | 48.78 | » | |
| CO_2 | | | 0.00 | » | |
| | | Gefunden | | | |
| | I. | II. | III. | IV. | V. |
| K | 34.88 | 35.35 | 35.52 | 34.82 | 35.12 pCt. |
| C | 17.33 | — | 17.19 | — | — » |
| H | 6.99 | — | 7.26 | — | — » |
| CH_4O | — | — | — | — | — » |
| CO_2 | 0.11 | — | — | — | — » |

Ueber die Ausführung dieser Bestimmungen und die Resultate der Analysen ist dasselbe wie oben zu bemerken.

Das Aetzkali-Methylalkoholat ist in frischem Zustande eine durchsichtige, in mehr oder weniger grossen elastischen Tafeln krystallisirende, bei etwa 110°C . schmelzende Substanz, deren Dichtigkeit wenig grösser ist, als diejenige des Wassers, und die sich auf der Oberfläche desselben unter Zersetzung und Auflösung heftig bewegt. Im Exsiccator über Schwefelsäure giebt das Alkoholat allmählich einen grösseren Theil des gebundenen Methylalkohols ab, wobei der Habitus sich ändert, indem die Substanz sich aufbläht und undurchsichtig wird, ohne jedoch die oben erwähnte Eigenschaft bei Berührung mit Wasser ganz zu verlieren.

Berlin, den 28. Mai 1888.

336. Nicolaus Zelinsky: Ueber $\beta\beta$ -Thioxen und Tetramethylthiophen.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Mit dem Studium der Isomerieverhältnisse der Thiophendicarbonsäuren beschäftigt, war es mir sehr wünschenswerth, ein $\beta\beta$ -Thioxen darzustellen, durch dessen Oxydation ich zu einer neuen, d. h. zweiten Orthothiophendicarbonsäure zu gelangen hoffte. Die werthvollen Untersuchungen Volhard's und Erdmann's¹⁾ haben gezeigt, dass

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 454.

bei der Destillation von bernsteinsaurem Natrium mit Schwefelphosphor Thiophen, von brenzweinsaurem Natrium Monomethylthiophen entsteht. — So resultirt, wie ich das erhalten habe, bei dem gleichen Prozesse ein Dimethylthiophen, wenn symmetrische Dimethylbernsteinsäure angewandt wird.

Diese Säure wurde durch Verseifung und Spaltung mit Salzsäure des von Bischoff und Rach¹⁾ dargestellten $\alpha\beta$ -Dimethyläthyltricarbonsäureesters bereitet. Die reine, aus heissem Wasser umkrystallisirte symmetrische Dimethylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 189° wurde mit äquivalenter Menge Natriumhydrat neutralisirt und auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft, dann noch einige Zeit bei $140-150^{\circ}$ getrocknet.

Das Natriumsalz wurde mit doppeltem Gewichte Phosphortrisulfid innig gemischt und vorsichtig zu je 10 g aus kleinen Retorten destillirt. Die Destillation wurde in der gleichen Weise, wie bei Bernsteinsäure von Volhard beschrieben, vorgenommen und nahm einen ganz ähnlichen Verlauf. Es destillirte ein gelbes, stark lichtbrechendes Oel über, welches, in üblicher Weise gereinigt, bei 144 bis 146° und 762 mm Druck siedete.

Eine Analyse desselben ergab:

0.1010 g Substanz gaben 0.2106 g Baryumsulfat.

| | Gefunden | Ber. für $C_4H_2S(CH_3)_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| S | 28.61 | 28.57 pCt. |

Dampfdichtebestimmung.

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde in Anilindampf nach Victor Meyer's Methode ausgeführt.

0.0634 g Substanz verdrängten 13.1 cem Luft bei 17° und 759 mm Druck.

| | Gefunden | Ber. für $C_4H_2S(CH_3)_2$ |
|--------|----------|----------------------------|
| Dichte | 4.07 | 3.88 |

Ausserdem wurde eine Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer's Quecksilberverdrängungsmethode, modificirt von Goldschmidt und Ciamician, vorgenommen.

| | |
|---|----------------------------|
| Angewandte Substanz | 0.0654 g |
| Angewandtes Quecksilber | 1384 g |
| Ausgeflossenes Quecksilber | 287 g |
| Anfangstemperatur des Quecksilbers | 22° |
| Temperatur des Bades | 182° |
| Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule | 85 mm |
| Barometerstand | 763.5 mm bei 22° |
| Tension des Quecksilberdampfes | 11.89 mm bei 182° |

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 54.

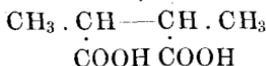
| | Gefunden | Ber. für $C_4H_2S(CH_3)_2$ |
|--------|----------|----------------------------|
| Dichte | 3.98 | 3.88 |

Specificisches Gewicht.

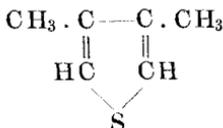
| | |
|--------------------------------------|---------------------|
| Gewicht des Pycnometers . . . | 0.9074 |
| » » Wassers | 1.5034 bei 21.6° C. |
| » » $\beta\beta$ -Thioxens | 1.508 bei 23° C. |

Daraus ergibt sich das specificische Gewicht bei 23° C. zu 1.0078, bezogen auf Wasser von 21.6° C.

Da der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure die Constitution



zukommt, so hat das $\beta\beta$ -Thioxen die Structur



Das $\beta\beta$ -Thioxen bildet ein wasserhelles und stark lichtbrechendes Oel von charakteristischem Thiophengeruch. Was die Ausbeute anbetrifft, so beträgt sie ca. 21—22 pCt. der angewandten Dimethylbernsteinsäure.

Farbenreactionen giebt der Körper in ganz ähnlicher Weise wie das Thiophen und seine Homologen. Löst man eine Spur dieses $\beta\beta$ -Thioxens in concentrirter Schwefelsäure und fügt dann einige Körnchen Isatin hinzu, so erhält man nach wenigen Minuten eine intensiv smaragdgrüne Färbung. Die Laubenheimer'sche Reaction, in Eisessiglösung vorgenommen, liefert eine grünviolette Färbung. — Mit der Oxydation dieses $\beta\beta$ -Thioxens bin ich zur Zeit noch beschäftigt. Unter den Oxydationsproducten habe ich eine Säure isolirt; diese Säure krystallisirt in äusserst dünnen Nadeln, ist sublimirbar und in kaltem Wasser schwer löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 139°.

Darstellung von Tetramethylthiophen.

Reines constant (160—163°) siedendes Trimethylthiophen¹⁾ wurde mittelst Jod und Quecksilberoxyd in ein Jodsubstitutionsproduct übergeführt. Die Reaction verlief nach der Gleichung:



und zwar kamen zur Anwendung 12 g Trimethylthiophen, 48.5 g Jod

¹⁾ N. Zelinsky, diese Berichte XX, 2025.

Victor Meyer, Die Thiophengruppe. 1888. 60.

und 21 g Quecksilberoxyd. Jod und Quecksilberoxyd wurden abwechselnd in kleinen Portionen in mit zweifachem Volumen Lignoïn verdünntes Trimethylthiophen eingetragen. Die Reaction trat in der Kälte unter Wärmeentwicklung ein und wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Nach dem Abfiltriren von dem gebildeten Quecksilberjodid wurde das Jodsubstitutionsproduct mit Wasserdampf übergetrieben und durch Waschen mit Wasser und Natronlauge gereinigt. Das Trimethylthiophenjodid stellt ein gelbes, für sich nicht destillirbares Oel dar, welches ohne weiteres zur Synthese angewandt wurde. Die Methylierung geschah nach dem von Fittig und König beschriebenen Verfahren¹⁾.

Das Jodderivat wurde mit Jodmethyl und Natrium in absolut ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Reaction begann nach einiger Zeit sofort beim Umschütteln und dauerte circa vier Wochen hindurch. Als dieselbe beendet schien, wurde der Aether abdestillirt und das Reactionsgemisch über freier Flamme übergetrieben. Letzteres lieferte eine constant bei 182 bis 184° (uncorr.) siedende Fraction, welche zufolge der Analyse aus Tetramethylthiophen bestand. Die Fractionirung des Rohproductes ergab, dass ein grosser Theil an Trimethylthiophen zurückgebildet war.

Die Ausbeute an Tetramethylthiophen ist zu gering. Auch bei dieser Synthese bestätigte sich die allgemeine Beobachtung, dass bei der Einführung einer Methylgruppe die Ausbeute geringer ist, als bei complicirteren Radicalen. Ich hoffe daher durch Einführung einer Aethyl- oder Propylgruppe etwas grössere Mengen des tetrasubstituirten Thiophens zu erhalten und näher zu untersuchen.

Schwefelbestimmung.

0.1239 g Substanz gaben 0.2082 g Baryumsulfat.

| | | |
|---|----------|-------------------------|
| | Gefunden | Ber. für $C_4S(CH_3)_4$ |
| S | 23.08 | 22.86 pCt. |

Dampfdichtebestimmung:

0.0622 g Substanz verdrängten 10.7 ccm Luft bei 20° und 752 mm Druck. Temperatur des Bades 110° (Nitrobenzol).

| | | |
|--------|----------|-------------------------|
| | Gefunden | Ber. für $C_4S(CH_3)_4$ |
| Dichte | 5 | 4.85 |

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 278.

Specificisches Gewicht.

Gewicht des Wassers im Pyknometer . . . 0.1898 bei 21°
 » » Kohlenwasserstoffes 0.1792 bei 21°

Demnach ist das spezifische Gewicht des Tetramethylthiophens bei 21°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur = 0.9442.

Das Tetramethylthiophen giebt, wie zu erwarten war, keine Indopheninreaction.

Odessa. Universitäts-Laboratorium.

337. Karl Seubert: Ueber das Atomgewicht des Osmiums.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
 (Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unter den heute als Atomgewichte der Elemente angenommenen Werthen erscheint aus theoretischen Gründen vor allen das Atomgewicht des Osmiums einer Neubestimmung dringend bedürftig.

Zu Anfang des Jahres 1878 war die Stellung der Platinmetalle und der Edelmetalle Silber und Gold im natürlichen Systeme der Elemente die folgende¹⁾:

| | | | |
|-----------|----------|-----------|-----------|
| Ruthenium | Rhodium | Palladium | Silber |
| Ru 103.5 | Rh 104.1 | Pd 106.2 | Ag 107.66 |
| Osmium | Iridium | Platin | Gold |
| Os 198.6 | Ir 196.7 | Pt 196.7 | Au 196.2 |

Die unzweifelhaft nahe Verwandtschaft zwischen Ruthenium und Osmium einerseits, Silber und Gold andererseits liessen es gerechtfertigt erscheinen, diese Elemente je in eine Vertikalreihe, mithin in die gleiche natürliche Gruppe zu stellen, obgleich die damals als Atomgewichte dieser Elemente geltenden Werthe eine andere Reihenfolge als die oben angegebene erfordert hätten. Dieselben zeigten nämlich in der zweiten Reihe die Beziehung

$$\text{Os} > \text{Ir} = \text{Pt} > \text{Au},$$

während die Theorie voraussetzte

$$\text{Os} < \text{Ir} < \text{Pt} < \text{Au}.$$

¹⁾ Vergl. Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, 3. Aufl. Breslau 1876. S. 293.