

kommenden Thatsachen, wozu wir die bestimmt nachgewiesene Isomerie der Jodide wie auch der Alkylabkömmlinge der Sulfinsäuren rechnen, erscheint es dann wohl nicht allzu gewagt, anzunehmen, dass die Zinkverbindungen im Verhältniss der Tautomerie stehen, sich etwa wie die Sulfone zu der Sulfinsäureestern verhalten, wonach die

einen als Abkömmlinge der Jodide: $\begin{matrix} \text{viR} \\ \text{SO} \\ \text{O} \\ \text{J} \end{matrix}$, die anderen hingegen als

Abkömmlinge der Jodide: $\begin{matrix} \text{ivR} \\ \text{SO} \\ \text{O} \\ \text{J} \end{matrix}$ angehen werden könnten. Bevor

aber diese Frage endgültig diskutirt werden kann, halten wir es für unerlässlich, die thatsächliche Grundlage dafür zu vermehren. Indem wir uns demnach die weiteren darauf hinielenden Versuche vorbehalten haben wollen, bemerken wir nur noch, dass auch bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzolsulfonchlorid in Petroleumäther, die ebenso plötzlich sich vollzieht, wie die zwischen den Sulfonsäurejodiden und dem Zinkalkyl, die Flüssigkeit zunächst völlig klar bleibt und sich genau so verhält, wie die bei den oben besprochenen Versuchen erhaltene Petrolätherlösung, d. h. unter gewissen Bedingungen ihre »labile« Zinkverbindung in Form der gewöhnlichen, »stabilen«, fallen lässt.

85. Robert Otto und Julius Tröger: Kleine Mittheilungen über aromatische Thiosulfonsäuren.

{Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 19. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit einer grösseren Arbeit über Sulfanhydride von aromatischen Thiosulfonsäuren und Polythiosulfonsäuren, über welche wir in nächster Zeit der Gesellschaft zu berichten hoffen dürfen, haben wir eine Anzahl geringfügiger Beobachtungen über Benzolthiosulfonsäure und Toluolthiosulfonsäure gemacht, die, weil sie nicht wohl in den Rahmen jener Arbeit passen, als Material zur Ver-

verwandten, wie sich solche aus der wässrigen Lösung der Verbindungen ergeben. Dem gegenüber bemerken wir, dass besondere Versuche zeigten, dass auch die wasserfreien sulfinsäuren Salze in Petroläther unlöslich sind.

vollständigung unserer Kenntnisse über die genannten und im Ganzen noch wenig untersuchten Verbindungen hier vorweg eine Stelle finden mögen.

Benzolthiosulfonsaures Kalium und moleculares Silber.

Erwärmt man eine wässrige Lösung des Thiosalzes mit einem Ueberschuss von NB. reinem, halogenfreiem, molecularem Silber, so schwärzt sich dieses bald in Folge der Bildung von Schwefelsilber, und nach einiger Zeit enthält die Lösung nur noch Sulfinsäuresalz. Dementsprechend giebt sie nach der Uebersättigung mit Salzsäure auch bei längerem Stehen keine Abscheidung von Schwefel¹⁾ und tritt an Aether nur Sulfinsäure ab.

Ganz ähnlich verhält sich Natriumthiosulfat gegen moleculares Silber. Als eine wässrige Lösung des Salzes einige Zeit mit einem grossen Ueberschuss von molecularem Silber erwärmt war, enthielt die von dem Gemisch aus Schwefelsilber und unverändertem Silber abgegangene Lösung nur noch sulfinsaures Natrium, war frei vom ursprünglich vorhandenen Thiosulfat. Beim Uebersättigen mit Salzsäure gab sie demgemäss nur Schwefeldioxyd, nicht auch Abscheidung von Schwefel²⁾.

Doppelsalz von Benzolthiosulfonsaurem Kalium und benzolthiosulfonsaurem Silber.

Bekanntlich löst sich Halogensilber in einer wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat unter Bildung eines Doppelsalzes: NaAgS_2O_3 auf. Ganz ähnlich verhalten sich Chlorsilber und das Kaliumsalz der Benzolthiosulfonsäure gegen einander, sie geben in Wasser, gemäss der Gleichung:

$$2 \text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_2\text{Ka} + \text{AgCl} = \text{KaCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_2\text{Ka}, \text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_2\text{Ag},$$

ein Doppelsalz aus benzolthiosulfonsaurem Kalium und benzolthiosulfonsaurem Silber. Wir verdanken die Beobachtung der Entstehung dieses Doppelsalzes einem glücklichen Zufall. Als wir nämlich bei den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen der Entschwefelung von Benzolthiosulfonsäuresalz zunächst uns eines molecularen Silbers bedienten, welches kleine Mengen von Chlorsilber³⁾ enthielt, zeigte

¹⁾ Freie Benzolthiosulfonsäure zerlegt sich bald, fast unmittelbar nach der Abscheidung aus ihren Salzen durch mineralische Säuren, in Schwefel und Sulfinsäure.

²⁾ Wir haben bei dieser Gelegenheit versucht, den Phenyläther der Benzolthiosulfonsäure (sogenanntes Benzoldisulfoxyd) mittelst molecularen Silbers zu entschwefeln. Die Versuche, bei welchen wir schliesslich unter Druck alkoholische Lösungen der Verbindung auf 180° erhitzten, gaben nur negative Resultate: der Thioäther blieb unter allen Umständen unverändert.

³⁾ Herrührend von der Darstellung des Präparates, durch Reduction von Chlorsilber mittelst Alkalis und Traubenzuckers.

sich, dass das Filtrat vom Schwefelsilber u. s. w. beim Erkalten kleine Nadeln eines Salzes abschied, welches Kalium und Silber enthielt und aus dem erwähnten, in kaltem Wasser nur sehr wenig löslichen Doppelsalze bestand.

0.1580 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,0457 Chlorsilber, entsprechend 21.84 pCt. Silber.

0.1060 g eines über Schwefelsäure getrockneten Salzes von einer anderen Bereitung gaben 0.0363 Chlorsilber, entsprechend 21.6 pCt. Silber.

Die Formel $C_6H_5S_2O_2Ka$, $C_6H_5S_2O_2Ag$ verlangt 21.9 pCt. Ag.

Um jeden Zweifel an der Identität der in Rede stehenden Verbindung mit einem solchen Salze zu heben, haben wir sie direct aus Benzolthiosulfonsäuresalz und Chlorsilber erzeugt.

Eine wässrige Lösung von benzolthiosulfonsaurem Kalium löste bei Siedehitze reichliche Mengen von frisch gefälltem Chlorsilber auf und schied beim Erkalten Nadeln aus, die denen des zufällig erhaltenen Salzes durchaus glichen.

0.2188 g des so erhaltenen und über Schwefelsäure getrockneten Doppelsalzes geben 0.0631 Chlorsilber entsprechend 21.8 pCt. Silber ¹⁾ (Ber. 21.9 pCt.)

Auch das *p*-toluolthiosulfonsäure Kalium geht mit dem entsprechenden Silbersalze eine Doppelverbindung ein. Wässrige Lösungen von jenem Salze lösen bei Siedehitze Chlorsilber auf und lassen beim Erkalten das Doppelsalz in Nadeln fallen. Dasselbe ist weit schwieriger löslich als die entsprechende Benzolverbindung ²⁾.

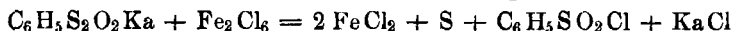
Verhalten des Benzolthiosulfonsauren Kaliums gegen Eisenchlorid.

Versetzt man eine wässrige Lösung des ersteren Salzes mit wenig Eisenchlorid, so nimmt die Flüssigkeit eine dunklere, bräunlich gelbe Färbung an. Erwärmt man sie dann gelinde, so scheidet sich ein orangegelber bis rothgelber Niederschlag aus, welcher sich wie das Eisenoxydsalz der Benzolthiosulfonsäure verhält. Durch Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure selbst beim Erwärmen nur langsam zersetzt werdend, giebt das Salz beim Erwärmen mit Natronlauge unter Bildung von Eisenhydroxyd bald eine Lösung von benzolthiosulfonsaurem Natrium. Anders gestaltet sich der Vorgang, wenn man in überschüssige Eisenchloridlösung unter Erwärmen die Lösung des Thiosulfonsäuresalzes einträgt. Dann macht sich sofort der Geruch

¹⁾ Zur Bestimmung des Silbers in dem Doppelsalze raucht man zweckmässig concentrirte Salpetersäure über demselben ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf und fällt mit Salzsäure.

²⁾ In den Lösungen der in Rede stehenden thiosulfonsauren Salze erzeugt Silbersalzlösung weisse Niederschläge der entsprechenden Silbersalze. Diese scheinen beim Erhitzen in Wasser keine Veränderung zu erleiden, blieben dabei rein weiss.

nach Benzolsulfonchlorid geltend, es scheidet sich Schwefel ab und, indem nur wenig thiobenzolsulfonsauren Eisenoxyds resultirt, findet sich in der Flüssigkeit reichlich Eisenoxydsalz. Man darf annehmen, dass das bewegliche Chlor des Eisenchlorids, gemäss der Gleichung:



das Thiosalz theilweise in Benzolsulfonchlorid verwandelt.

Ganz analog verhielten sich Eisenchlorid und paratoluolthiosulfonsaures Kalium gegen einander. Das Eisenoxydsalz dieser Säure glich durchaus der entsprechenden Benzolverbindung ¹⁾.

Verhalten des benzolthiosulfonsauren Kaliums gegen Aetzkali.

Das Salz wird schon beim Erwärmen mit einer concentrirten wässrigen Kalilauge unter Abspaltung eines Schwefelatomes als Sulfid und wohl auch als Thiosulfat zerlegt, so dass sich nach kurzer Zeit die Masse lebhaft gelb färbt und nur noch sulfinsaures Salz enthält. Aehnlich verhält sich Kali gegen das toluolthiosulfonsaure Salz.

Krystallographische Eigenschaften des *p*-thiotoluol- sulfonsauren Kaliums.

Es mögen schliesslich hier noch die Resultate der krystallographischen Untersuchung des genannten Salzes einen Platz finden, welche Hr. Dr. Luigi Brugnatelli zu Pavia gütigst vorgenommen und mir wie folgt mitgetheilt hat.

Krystalle aus Wasser: Stark glänzende, farblose, durchsichtige Krystalle.

Krystalssystem monosymmetrisch

$$a : b : c = 0.8854 : 1 : 1.5436.$$

$$\beta = 60^\circ 8'.$$

Beobachtete Formen: $\{001\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{021\}$.

$$(110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 75^\circ 2'$$

$$(110) : (001) = 66^\circ 44'$$

$$(001) : (\bar{1}\bar{1}1) = 86^\circ 16'$$

¹⁾ Quecksilberchlorid scheint auf die Thiosalze ähnlich zu wirken. Eine Lösung jener Verbindung erzeugte in der eines der Thiosalze einen weissen Niederschlag, der, nachdem er in der Flüssigkeit einige Zeit erwärmt war, beim Uebergiessen mit Ammoniak sich grau färbte, also wohl etwas Calomel enthielt. Die beiden Eisensalze sind an der Luft bis zu einem gewissen Grade beständige Verbindungen. Während die Toluolverbindung nach wochenlangem Liegen an der Luft ihre ursprüngliche Farbe behalten hat, erscheint das andere Präparat partiell schmutzig graugelb gefärbt.

Durch gleiche Entwicklung der Flächen von $\{001\}$ und von $\{110\}$ sehen die Krystalle gewöhnlich rhomboëderähnlich aus; selten sind sie tafelartig nach $\{001\}$ ausgebildet.

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{001\}$.

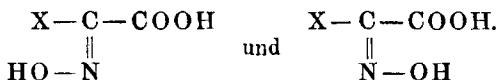
Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene; die erste Mittellinie liegt im stumpfen Winkel β .

Doppelbrechung sehr stark und +. $e > 0$. Auf $\{001\}$ tritt eine optische Axe aus.

86. A. Hantzsch: Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf β -Ketonsäuren und β -Diketone.

(Eingegangen am 16. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Oxime der α -Ketonsäuren bestehen, wie ich in meiner Mittheilung »Ueber Oxime von Aldehyden und α -Ketonsäuren¹⁾ bewiesen habe, nur ausnahmsweise in den beiden bekannten stereoisomeren Configurationen:



Die erstere, den α -Aldoximen entsprechende Atomgruppierung ist bereits bei dem Oxim der Phenylglyoxylsäure labil, und bei den Oximen der Thiënyl- und Methylglyoxylsäure (Brenztraubensäure) überhaupt nicht mehr aufzufinden. Die Oxime dieser beiden Säuren existiren ausschliesslich in der letzteren, den β -Aldoximen entsprechenden Form; eine Thatsache, die nur darauf zurückgeführt werden kann, dass hier wie in zahlreichen anderen Fällen²⁾ durch das Thiënyl und besonders durch das Methyl in Folge gewisser intramolekularer Lagerungsverhältnisse das Oximhydroxyl abgestossen wird.

Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei den Oximen aus β -Ketonsäuren.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 36.

²⁾ Vergl. Berichte XXIV, 26 und 59.