

Nun hat das Wasser den grössten Sauerstoffgehalt und die grösste Dissociationskraft, dann folgt in diesen Beziehungen unter den Alkoholen zunächst der Methylalkohol, während die höheren Homologen desselben in Associationsvermögen und dissociirender Kraft immer mehr abnehmen. Die Concurrrenz um das Sauerstoffatom wird eben um so stärker, je mehr anderweitige Atome in einer Molekel vorhanden sind, und um so vollkommener wird sein Verbindungsbestreben befriedigt.

Noch sehr viel sauerstoffreicher als das Wasser ist das Wasserstoffhyperoxyd. In diesem Körper ist das Verbindungsbestreben der Wasserstoffatome, wie in der vorhergehenden Abhandlung ausgeführt wurde, nur zum geringsten Theil befriedigt. Ausserdem könnten die sogenannten dreifachen Bindungen der Molekel  $H-O-O-H$  gelöst werden und es ist nach alledem dass Wasserstoffhyperoxyd als ein im hohen Grade ungesättigter Körper zu betrachten — noch in höherem als das Wasser. Es drängt sich damit die Vermuthung auf, dass das Wasserstoffhyperoxyd eine grosse Dissociationskraft besitzen wird, vielleicht noch grösser als diejenige des Wassers. Dies wird sich allerdings auf directem Wege, durch Elektrolyse gelöster Körper, oder durch kryoskopische und ebullioskopische Messungen, wegen der Zersetzlichkeit des Wasserstoffhyperoxyds, nicht leicht feststellen lassen. Dagegen wird dies auf indirectem Wege, durch Bestimmung der Dielektricitätsconstante, möglich sein, da ein Parallelismus zwischen dieser Constante und der Dissociationskraft von Nernst nachgewiesen worden ist.

Heidelberg, im November 1895.

---

### 560. J. W. Brühl: Nochmals über Esterificirung und Verseifung.

(Eingegangen am 8. November.)

Hr. Wegscheider hält (S. 2536 l. J. dieser Berichte) seinen Anspruch aufrecht: den Parallelismus zwischen der Schwierigkeit der Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol und der Verseifung mit Alkalien zuerst hervorgehoben zu haben. Nun ist es aber notorisch, dass bei der Esterificirung der Camphersäure mit Alkohol und Salzsäure dasjenige Carboxyl zuerst esterificirt wird, welches bei der Verseifung neutraler Ester der Camphersäure zuerst verseift wird — und das habe ich schon vor drei Jahren nachgewiesen. Dass die ein Jahr später von mir ausgeführte Esterificirung mit Alkohol oder Alkoholat und dem Säureanhydrid bei der Camphersäure denselben

sauren Ester liefert wie die Esterificirung mit Alkohol und Salzsäure ist eine Sache ganz für sich und hebt doch die erfolgte Feststellung des erstgenannten Thatbestandes nicht auf. Deshalb kann ich jenen Anspruch des Hrn. Wegscheider nicht zugestehen. Dagegen bleibt es sein unbestrittenes und anerkennenswerthes Verdienst, zuerst nachgewiesen zu haben, dass bei einer anderen asymmetrischen Bicarbonsäure, nämlich bei der Hemipinsäure, die Esterificirung mit Alkohol und Salzsäure, oder mit Halogenalkyl und saurem Salz (oder mit Alkohol und Säureanhydrid) nicht, wie bei der Camphersäure, zu gleichen, sondern zu isomeren sauren Estern führt.

Damit halte ich diese Angelegenheit, wenigstens von meiner Seite, für erledigt.

Heidelberg, im November 1895.

#### 561. Ludwig Gattermann: Ueber gefärbte aromatische Thioketone.

(Eingegangen am 13. November.)

Ueber die Synthese aromatischer Thioketone mittels Thiophosgen finden sich in der Literatur zwei Angaben vor. So liess sich A. Kern ein deutsches Patent No. 37730, Kl. 22 (vergl. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, Bd. I, S. 94) auf die Darstellung des Tetramethyldiamidothiobenzophenons und analoger Körper aus Thiophosgen und tertiären aromatischen Aminen ertheilen. Ferner stellte Bergreen (diese Berichte 21, 341) aus  $\text{CSCl}_2$ , Benzol und Aluminiumchlorid das Thiobenzophenon dar, welches nach seinen Angaben ein rothbraunes, nicht ohne Zersetzung destillirendes Oel bildet und ohne Zweifel noch nicht vollkommen rein war. Von der Ueberlegung ausgehend, dass Phenoläther die Friedel-Crafts'sche Reaction bei weitem leichter als Kohlenwasserstoffe eingehen, habe ich eine Anzahl meiner Schüler veranlasst, die Einwirkung von Thiophosgen auf Phenoläther zu untersuchen, und es ist uns gelungen, eine Reihe von aromatischen Thioketonen darzustellen, deren Eigenschaften in verschiedenen Richtungen von Interesse sind.

#### Thiophosgen und Anisol. (R.)

Zu Beginn unserer Versuche nahmen wir die Reaction in Schwefelkohlenstoff-Lösung vor; später erwies es sich jedoch als zweckmässiger, ohne Verdünnungsmittel zu arbeiten und wir verfahren zuletzt in der folgenden Weise: Eine Mischung von 10 g Anisol und 5 g Thiophosgen wurde unter Vermeidung von Erwärmung (zeitweiliges Abkühlen durch Wasser) allmählich mit 10 g fein pulverisirtem wirksamen