

V. 10 ccm der Sulfitlösung, alkalisiert und mit $\frac{1}{10}$ -Jod titirt, erforderten hieran 9.97—10.15 ccm. Gefundener Gehalt des Sulfitpräparates an $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{aq} = 84.3$ pCt.

Es blieben also die in alkalisirter Lösung gewonnenen Werthe um 3—7 pCt. hinter den nach Finkener-Volhard ermittelten zurück.

Die augenscheinliche Inconstanz der zu niedrigen Werthe veranlasste uns, die Directtitration durch eine Resttitration zu ersetzen, bei der 10 ccm der Sulfitlösung mit ca. 1 g Natriumbicarbonat sowie 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zusammengebracht, und der Ueberschuss an Letzterer nach verschiedenen langen Zeiträumen mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat zurücktitirt wurde.

Zurücktitirt nach	Thiosulfat-Verbrauch	Jod-Verbrauch	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{aq}$ gefunden
$\frac{1}{4}$ Std.	9.28	10.72	88.98
$\frac{1}{3}$ »	9.30	10.70	88.81
1 »	9.28	10.72	88.98

Es war nunmehr ein mit Versuch IV (Titration nach Volhard) befriedigend übereinstimmendes Resultat erzielt worden.

Ein weiterer übereinstimmender Vergleichswerth wurde durch Indirecttitration mit $\frac{1}{10}$ -Dichromat gewonnen. Es ergibt sich daraus, dass die schweflige Säure analog der arsenigen Säure in bicarbonatalkalischer Lösung wohl titirbar ist, jedoch nur in Form einer Resttitration mit $\frac{1}{4}$ -stündiger Reaktionsdauer, indem die Oxydationsgeschwindigkeit der gebundenen schwefligen Säure wesentlich geringer ist als diejenige der freien Säure bezw. des Schwefeldioxyds.

Freiburg i. B. Chem. Univers.-Laborat.) Phil. Abthlg.).

611. J. Houben und L. Kesselkaul: Synthesen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen.

(Eingegangen am 20. October 1902.)

Die magnesiumorganischen Verbindungen vom Typus R.MgHal addiren analog den Natriumalkylen Kohlendioxyd unter Bildung der entsprechenden Carbonsäuren. Bei Veröffentlichung unserer letzten Mittheilung¹⁾ über derartige Synthesen war uns entgangen, dass bereits Grignard die Additionsfähigkeit der Magnesiumalkyle gegenüber dem Kohlendioxyd erkannte und einige Säuren, so die Essigsäure, die Isovalerian- und die Isocapron-Säure, auf diese Weise dargestellt hat²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2519 [1902]. ²⁾ Ann. Chim. Phys. [7] 24, 435

Dem genannten Forscher kommt also die Priorität für die Methode zu, die, wie unterdessen auch Zelinsky zeigte, allgemeiner Anwendung fähig ist.

Das Verfahren musste, auf das Pinenhydrochlorid angewendet, im Falle des Gelingens der Reaction zu einer interessanten Carbonsäure führen. In der That liefert Pinenhydrochlorid eine magnesiumorganische Verbindung, die Kohlendioxyd addirt, wobei sie in ein Salz der Säure $C_{10}H_{17}.COOH$ übergeht. Die freie Säure ist krystallisirbar, von einem an Campholensäure erinnernden Geruch und siedet unter 12 mm Druck bei 156° . Bei der Titration gab sie stimmende Zahlen, ihr Silbersalz hatte den der Formel $C_{10}H_{17}.COOAg$ entsprechenden Silbergehalt. Das nähere Studium der Säure beschäftigt uns zur Zeit, ebenso die Einwirkung von Magnesium und Kohlendioxyd auf Bornylchlorid und verschiedene Terpenhydrochloride.

Wie Kohlendioxyd, addiren die in Rede stehenden Magnesiumverbindungen auch Schwefelkohlenstoff. Es entstehen die entsprechenden Dithiosäuren, eine Körperklasse, deren aliphatische Vertreter noch unbekannt sind, während aus der aromatischen Reihe nur die Dithiobenzoësäure erhalten wurde¹⁾. Kürzlich hat Jörgensen²⁾ über Versuche zur Darstellung von Dithiosäuren berichtet. Er liess Schwefelkohlenstoff unter verschiedenen Bedingungen auf Natriumzinkmethyl einwirken, vermochte jedoch keine Dithiosäure zu isoliren. Vielmehr erhielt er Natrium-Thiosulfat, -Sulfid und -Sulfat, daneben Iso-propylmercaptan und Dithioacetone.

Lässt man Schwefelkohlenstoff auf die ätherischen Lösungen der Alkylmagnesiumhaloide einwirken, so erfolgt anfangs keine Reaction. Bei kurzem Stehen beginnt sich das Gemisch indessen zu verändern und nimmt allmählich eine intensiv rothgelbe Färbung an. Am besten unterstützt man die Reaction durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade. Arbeitet man in der Kälte, so scheidet sich leicht ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Auf diese Weise konnten wir aus Benzylchlorid, Magnesium und Schwefelkohlenstoff in guter Ausbeute die Dithiophenylelessigsäure erhalten. Sie stellt ein rothgelbes in Wasser ziemlich lösliches Oel dar und besitzt unangenehmen Geruch, der an Petroleum erinnert. Bei der Destillation im Vacuum (15 mm Druck) tritt beträchtliche Zersetzung ein. Mit wässrigen Alkalien bildet die Säure dunkelbraunrothe Salzlösungen.

Zur Zeit sind wir mit der Darstellung anderer, besonders aliphatischer Dithiosäuren beschäftigt.

Aachen, Laboratorium der Technischen Hochschule.

¹⁾ M. Fleischer, Ann. d. Chem. 140, 240. Engelhardt und Latschinoff, Zeitschr. f. Chem. 1868, 455—460. Klinger, diese Berichte 15, 862 [1882].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 66, 28—46.