

sie, so wie ich vermuthet habe, eine Componente der Allozimmtsäure vorstellt.

So wie in der Natur Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen fast immer in einer der beiden optisch-activen Componenten vorkommen, so ist es auf Grund der ersten Beobachtungen von Liebermann sehr wahrscheinlich, dass die Cocablätter nicht die Allozimmtsäure als solche, sondern deren eine Componente enthalten.

In Uebereinstimmung mit Liebermann fanden wir, dass auch die Krystalle dieser isomeren Zimmtsäure, besonders am Lichte, sehr rasch porzellanartig werden.

Mit diesen Feststellungen ist gleichzeitig der Beweis erbracht, dass unter besonders günstigen Umständen Aethylenderivate nicht nur in geometrisch isomeren, sondern auch in räumlich isomeren Modificationen existiren können.

Auch für die Anschauungen über Doppelbindung dürften diese Beobachtungen von besonderer Wichtigkeit sein.

Ueber das Verhalten des zweiten aus der Allozimmtsäure gewonnenen Brucinsalzes werde ich sobald wie möglich berichten. Heute sei noch erwähnt, dass die Zimmtsäure nach Versuchen von Bade nur ein Brucinsalz giebt.

Ferner haben wir die Beobachtung gemacht, dass die Allozimmtsäure nicht nur durch alkoholische Bromzinklösung in die Erlenmeyer'sche Isozimmtsäure übergeht, sondern auch dann, wenn man die wässrige, schwefelsaure Lösung der Allosäure längere Zeit stehen lässt.

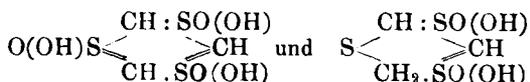
Strassburg i. Els. Chem. Institut von Erlenmeyer & Kreutz.

447. Walter Peters:

Zur Kenntniss des Trimethylen-Trisulfons und -Disulfonsulfids.

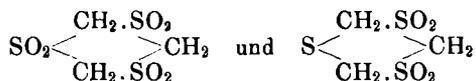
(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

Die vorliegende kleine Untersuchung bezweckte, festzustellen, ob etwa die beiden von Camps¹⁾ zuerst dargestellten Verbindungen, Trimethylen-trisulfon und Trimethylen-disulfonsulfid, als Pseudosäuren anzusprechen sind; d. h. ob ihre Natriumsalze auf die Formeln:



¹⁾ Diese Berichte 25, 234 [1892].

zu beziehen sind, während den freien Sulfonen, was auch Camps befürwortet, die Formeln

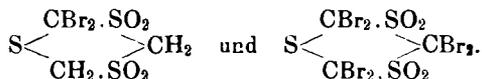


zukommen.

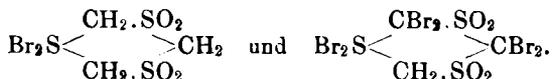
Die von Hrn. Professor Hantzsch, dessen gütigem Hinweise ich obiges Thema verdanke, zuerst angewandte Methode, durch Vergleich der thatsächlich gefundenen Hydrolyse des Natriumsalzes mit der aus der experimentell bestimmten Dissociationsconstante der Wasserstoffverbindung berechneten die letztere als Pseudosäure zu charakterisiren, konnte ich nicht zur Entscheidung dieser Frage benutzen, da beide Sulfone in kaltem Wasser unlöslich sind.

Daher musste ich mich mit dem Nachweise begnügen, dass das Natriumsalz des Trimethyltrisulfons sehr weitgehende Hydrolyse aufweist, deren Umfang ich durch eine Titration annähernd feststellen konnte. Zu diesem Ende wurden 0.5233 g des Sulfons in kalter $\frac{1}{10}$ -normaler Natronlauge gelöst; klare Lösung trat erst in 25 ccm derselben ein, trotzdem die Berechnung nur 22.4 ccm = 1 Mol. Natronlauge verlangte. Bei der Rücktitration trat neutrale Reaction erst nach Zugabe von 22 ccm, saure gar erst nach Hinzufließen von 26 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Salzsäure ein. Die Hydrolyse des Natriumsalzes ist also eine fast vollständige, woraus man auf eine sehr geringe Acidität der beiden Sulfone schliessen kann.

Im Anschluss hieran gelangte ich auch zur Auffindung eines Irrthums in der Camps'schen Arbeit. Derselbe giebt nämlich für das Dibromid und das Hexabromid des Disulfons folgende Formeln an¹⁾:



Damit steht aber die vom Autor übersehene Thatsache im Widerspruch, dass im Dibromid beide und im Hexabromid zwei Bromatome eine schwächere Bindung besitzen als die übrigen, also nur sich an das zweiwerthige Schwefelatom addirt haben und nicht an Stelle von Wasserstoff getreten sein können, gemäss den Formeln:



Die schwächere Bindung zweier Bromatome im Molekül erhellt daraus, dass eine wässrige Lösung des Bromids 1. mit Ammoniak

¹⁾ Diese Berichte 25, 256 [1892].

versetzt sich allmählich braun färbt und im Falle des Dibromids über Nacht Disulfon auskrystallisiren lässt, 2. nach Zusatz von Silbernitrat Bromsilber abscheidet, 3. nach Zugabe von Natronlauge rothgelbe Färbung zeigt, welche wohl von Bildung unterbromiger Säure herrührt und welche Salpetersäure wieder zum Verschwinden bringt, 4. aus Jodkalium beim Kochen alles Jod quantitativ abscheidet, sodass ich auf diese Reaction folgende Titrationen gründen konnte:

I. 0.2915 g Dibromid wurden in einer wässrigen Lösung von 1 g Jodkalium gekocht, abgekühlt und mit $\frac{1}{10}$ -n-Natriumthiosulfat titirt. Gef. 16.0 ccm, ber. 16.2 ccm.

II. 0.1860 g Hexabromid: Gef. 5.3 ccm, ber. 5.5 ccm.

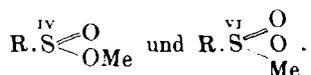
Hingegen war das zu diesem Vergleiche hergestellte Hexabromid des Trisulfons gegen alle oben genannten Reagentien völlig indifferent.

Leipzig, I. chemisches Laboratorium der Universität.

448. Walter Peters: Ueber das Verhalten aromatischer Sulbinsäuren gegen Mercurisalze.

(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

Die vorliegende Arbeit wurde mit der Absicht begonnen, von Sulbinsäuren zwei structurisomere Salze darzustellen, die sich durch die verschiedene Bindung des Metalles unterscheiden würden:



Im Hinblick auf die Untersuchung von Hantzsch¹⁾, dem es gelang, zwei structurisomere Quecksilbersalze der Cyanursäure zu erhalten, wurde die Reaction zwischen *p*-Toluolsulbinsäure und Quecksilbersalzen bei verschiedener Temperatur genauer untersucht. Denn schon Robert Otto²⁾ war es geglückt, bei genannter Säure Esterisomerie nachzuweisen. Meine Arbeit schlug jedoch wider Erwarten eine hiervon ganz abweichende Richtung ein.

Es gelang mir zwar, durch in der Kälte vollzogene Reaction zwischen der *p*-Toluolsulbinsäure und Sublimat oder Mercuriacetat das Sauerstoffsalz $\text{C}_7\text{H}_7.\overset{\text{IV}}{\text{SO}}.\text{Ohg}$ darzustellen; in der Siedehitze bildete sich jedoch als Hauptprodukt nicht das Schwefelsalz $\text{C}_7\text{H}_7.\overset{\text{VI}}{\text{SO}}^2.\text{hg}$,

¹⁾ Diese Berichte 35, 2717 [1902].

²⁾ Diese Berichte 13, 1272 [1880]; 18, 2500 [1885].