

Produkt erstarrt in der Kälte und wird aus Tetrachlorkohlenstoff oder Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

0.1580 g Sbst.: 0.3044 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1544 g Sbst.: 10.9 ccm N (22°, 738 mm).

C₈H₉NO₄. Ber. C 52.46, H 4.92, N 7.65.
Gef. » 52.45, » 5.15, » 7.72.

Der Nitroresorcindimethyläther bildet weiße Nadelchen, die bei 75° schmelzen. Die Substanz ist in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol leicht, in Ligroin sehr schwer löslich.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Dabei soll auch die Brauchbarkeit des Jodresorcindimethyläthers zu Grignard-Reaktionen geprüft werden. Versuche, durch Reduktion einen Azokörper zu gewinnen, blieben bis jetzt erfolglos.

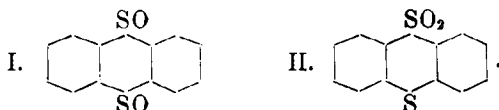
97. K. Fries und W. Vogt: Über isomere Disulfoxyde des Thianthrens.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. März 1911.)

Bei der Oxydation des Thianthrens mit Salpetersäure entsteht hauptsächlich eine Verbindung C₁₂H₈S₂O₂ vom Schmp. 249°¹⁾. Krafft und Lyons hatten beobachtet, daß dieses Thianthrendioxyd beim Erhitzen auf etwa 270° eine Umwandlung in ein Isomeres erfährt, dessen Schmelzpunkt bei 284° liegt²⁾.

Die unmittelbar durch Oxydation erhaltene Verbindung betrachten sie als Disulfoxyd (I), das Isomerisationsprodukt als Mono-sulfon (II) des Thianthrens.



Beweise für diese Auffassung geben sie nicht. Nach unseren Versuchen ist sie auch ganz gewiß irrig. Die Isomeren sind beide ihrem chemischen Verhalten nach Sulfoxyde. Durch Bromwasserstoff

¹⁾ Die Verbindung ist verschiedentlich beschrieben worden, rein hatte man sie aber bisher nicht erhalten. Friedel und Crafts, A. ch. [6] 14, 440 [1889] (Schmp. 241°). — Krafft und Lyons, B. 29, 435 [1896] (Schmp. 229°). — Genvesse, Bl. [3] 15, 422 [1896].

²⁾ Krafft und Lyons geben 278—279° an.

werden sie bei gewöhnlicher Temperatur, unter Abscheidung von Brom, augenblicklich in Thianthren zurückverwandelt, eine Reaktion, die, wie wir fanden, für Sulfoxyde charakteristisch ist, die Sulfonen aber niemals zukommt. Das wahre Monosulfon des Thianthrens¹⁾ ist dementsprechend ganz beständig gegen Bromwasserstoff. Auch durch Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessiglösung wird es, wie man es von einem Sulfon erwartet, nicht angegriffen; die beiden Isomeren dagegen, als Sulfoxyde, werden glatt zu Thianthren reduziert.

Während Thianthren-monosulfon durch heiße starke Salpetersäure normalerweise augenblicklich zu einem Thianthrentrioxyd¹⁾ oxydiert wird, kann man die Isomeren lange damit kochen, ohne daß sie dadurch merklich verändert werden. Das spricht ebenfalls unbedingt dafür, daß in beiden die Sauerstoffatome auf die zwei Schwefelatome verteilt sind, daß also Disulfoxyde vorliegen.

Endlich sei noch bemerkt, daß die Verbindungen, wie alle Sulfoxyde, basischen Charakter zeigen, sie lösen sich in kalter konzentrierter Salzsäure auf, die tiefer schmelzende am leichtesten. Thianthren-monosulfon ist in konzentrierter Salzsäure nicht merklich löslich.

Das höher schmelzende Disulfoxyd läßt sich, abgesehen von seiner eingangs erwähnten Bildung aus dem anderen, noch auf mancherlei Weise gewinnen. Neben der tiefer schmelzenden Form erhält man es in geringer Menge bei deren Darstellung aus Thianthren mit Salpetersäure. Fast ausschließlich bildet es sich, wenn man die Oxydation in schwefelsaurer Lösung ausführt. Am bequemsten wird es durch Einwirkung von Chlor auf Thianthren bei Gegenwart von Wasser dargestellt.

Die Isomeren, die in Lösung beide monomolekular sind, krystallisieren verschieden und zeigen auch zum Teil ganz abweichende Löslichkeiten. Eine Umwandlung durch Animpfen gesättigter Lösungen läßt sich nach keiner Richtung hin durchführen. Gemische aus ungefähr gleichen Teilen schmelzen unscharf bei etwa 225°, gehen dann aber in die reine, höher schmelzende Verbindung über. Wir haben vergeblich versucht, aus deren Schmelzfluß die niedriger schmelzende Form zu gewinnen.

Eine wechselseitige Umwandlung findet aber in Schwefelsäurelösung statt. Die niedriger schmelzende Form wird von der konzentrierten Säure farblos aufgenommen, die andere mit schwach rotvioletter Farbe. Gießt man die Lösungen sofort in kaltes Wasser, dann erhält man die unveränderten Verbindungen zurück. Läßt man aber die Lösungen längere Zeit stehen, dann nehmen sie beide

¹⁾ Die Verbindung wird demnächst an anderer Stelle beschrieben.

dieselbe rotviolette Farbe an, und mit Wasser wird aus jeder ein gleiches Gemisch der Isomeren abgeschieden. In der konzentrierten Schwefelsäure kommt es also zu einem Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Dioxyden.

Aus alledem folgt, daß in den beiden Verbindungen $C_{12}H_8S_2O_2$, die durch die gleiche Strukturformel (I) auszudrücken sind, keine sogenannten physikalisch Isomeren, sondern chemisch Isomere vorliegen. Welcher Art die Isomerie ist, bleibt aufzuklären.

Wir bezeichnen vorläufig das niedriger schmelzende Dioxyd, zur Unterscheidung von dem höher schmelzenden, als Iso-thianthren-disulfoxyd.

Experimentelles.

Iso-thianthren-disulfoxyd.

Diese Verbindung wurde nach den Angaben von Krafft und Lyons dargestellt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol läßt sie sich nur schwer rein gewinnen, leicht dagegen aus Benzol; sie scheidet sich daraus in sehr feinen, langen Nadeln ab, die zu dichten Büscheln vereinigt sind. Aus Eisessig, in dem sich das Dioxyd verhältnismäßig leicht löst, erhält man prismatische Krystalle, ebenso aus Wasser, das sich zur Umkrystallisation der Isoverbindung gut eignet. Bemerkenswert ist ihre große Löslichkeit in starker Salpetersäure und in konzentrierter Salzsäure; bereits bei gewöhnlicher Temperatur wird sie davon spielend aufgenommen, viel leichter als das höher schmelzende Isomere. Sie ist also basischer. Die Lösungen sind farblos¹⁾.

Das Iso-thianthren-disulfoxyd schmilzt scharf bei 249°; die Schmelze ist auffälligerweise gelb gefärbt, beim Erstarren verschwindet die Farbe wieder. Erhitzt man erneut, dann findet man jetzt den Schmelzpunkt tiefer als vorher und ganz unscharf; bei der Schmelztemperatur hat sich bereits teilweise die isomere Verbindung gebildet und die Erniedrigung verursacht. Die Umwandlung wird vollständig, wenn man längere Zeit bei 250° weilt; rasch erfolgt sie beim Erhitzen auf 280°²⁾.

0.1642 g Sbst.: 0.3498 g CO_2 , 0.0492 g H_2O . — 0.1774 g Sbst.: 0.3346 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_8S_2O_2$. Ber. C 58.02, H 3.25, S 25.84.
Gef. » 58.10, » 3.35, » 25.90.

1) Thianthren-monosulfoxyd löst sich in konzentrierter Salzsäure mit blauer Farbe.

2) Vergl. Krafft und Lyons.

0.3088 g Sbst. gaben in 32.64 g Chloroform eine Siedepunktserhöhung von 0.138° , 0.5214 g Sbst. von 0.250° .

$C_{16}H_8S_2O_7$. Ber. M 248.18. Gef. M 246, 229.4.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Iso-thianthren-disulfoxyd farblos. Gießt man eine Lösung von 1 g der Verbindung in 30 ccm der Säure sofort nach dem Auflösen in 300 ccm Wasser, dann bleibt die Flüssigkeit zuerst völlig klar; erst nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung kleiner prismatischer Krystalle der unveränderten Verbindung. Bleibt die Schwefelsäurelösung dagegen sich selbst überlassen, dann nimmt sie allmählich die rotviolette Farbe an, mit der die isomere Verbindung von der Säure aufgenommen wird. Gießt man nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder in 300 ccm Wasser, dann erfolgt sofort eine reichliche Ausscheidung feiner Nadelchen, die man möglichst schnell absaugt. Sie schmelzen roh unscharf bei etwa 270° , nach einmaligem Umkrystallisieren aus ganz wenig Eisessig scharf bei 284° , dem Schmelzpunkt des Thianthrendisulfoxyds.

Aus der wäßrig-schwefelsauren Mutterlauge fallen beim Erkalten prismatische Kryställchen aus, die sich noch vermehren, wenn man die Lösung ammoniakalisch macht. Sie schmelzen bei 249° , auch nach dem nochmaligen Umkrystallisieren aus Benzol. Es liegt also die unveränderte Isoverbindung vor. Von 1 g Substanz ausgehend, wurden so 0.62 g des hochschmelzenden und 0.27 g des tieferschmelzenden Thianthrendioxyds erhalten (als Rohprodukt gewogen). Durch Ausäthern der wäßrigen Lösung kann man noch den verbleibenden Rest erhalten, er besteht aus nahezu reiner Isoverbindung.

Wird eine konzentrierte Eisessiglösung des Iso-thianthrendisulfoxyds mit Eisessig-Bromwasserstoff versetzt, dann scheidet sich augenblicklich Brom ab und aus der Lösung krystallisiert reines Thianthren vom Schmp. 158° . Daß man durch Kochen mit Zinkstaub in Eisessiglösung die gleiche Reduktion bewirken kann, haben bereits Krafft und Lyons beobachtet. Oxydation mit Chromsäure führt zum Disulfon des Thianthrens.

Thianthrendisulfoxyd.

Wie eingangs bemerkt wurde, erhält man diese Verbindung, außer durch Erhitzen des vorher beschriebenen Isomeren, noch auf verschiedene andere Weisen, am bequemsten wie folgt: In eine Lösung von 1 Tl. Thianthren in 10 Tln. Benzol leitet man unter Wasserkühlung etwa 10 Minuten Chlor ein, bis keine merkliche Absorption mehr eintritt. Dann setzt man 2 Tle. Wasser zu, schüttelt das Ganze mehrmals durch und verdunstet überschüssiges Chlor und das

Benzol in einer flachen Schale. Thianthren-disulfoxyd scheidet sich krystallinisch aus. Es wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig und aus Benzol gereinigt. Sein Schmelzpunkt ist 284° , der Schmelzfluß ist farblos. Das durch Umwandlung des Isomeren erhaltene Produkt schmilzt bei der gleichen Temperatur (Krafft und Lyons 278—279°).

Der Schmelzpunkt des wieder erstarrten Produktes liegt auffälligerweise stets etwa 7° unter dem unmittelbar beobachteten. Möglicherweise entsteht etwas Isoverbindung, indem sich auch im Schmelzfluß ein Gleichgewichtszustand herstellt, der unter den gegebenen Bedingungen für die hochschmelzende Form besonders günstig liegt. Der Nachweis der isomeren Verbindung im Schmelzfluß ist uns indes bisher noch nicht gelungen.

Dem mit Chlor und Wasser dargestellten Disulfoxyd haften hartnäckig Spuren einer Verbindung an, die weder Analyse noch Schmelzpunkt beeinflussen, wohl aber die Farbe der Schwefelsäurelösung; diese erscheint stets etwas stärker und rotstichiger gefärbt, als die der auf andere Weise hergestellten Verbindung.

Das Thianthrendisulfoxyd löst sich in Eisessig schwerer auf, als sein Isomeres; in Alkohol ist es nahezu gleich schwer löslich, in Benzol dagegen leichter. Seine Löslichkeit in kalter, konzentrierter Salpetersäure oder Salzsäure ist erheblich kleiner, als die der isomeren Verbindung. Aus allen Lösungsmitteln krystallisiert es in langen, oft derben Nadeln, die nicht zur Büschelbildung neigen.

0.1704 g Sbst.¹⁾: 0.3638 g CO_2 , 0.0514 g H_2O . — 0.1924 g Sbst.²⁾: 0.4072 g CO_2 , 0.0532 g H_2O . — 0.1730 g Sbst.¹⁾: 0.3264 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. C 58.02, H 3.25, S 25.84.

Gef. > 58.23, 57.72, > 3.37, 3.10, > 25.90.

0.4466 g Sbst. gaben in 23.17 g Chloroform eine Siedepunkterhöhung von 0.287° .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. M 248. Gef. M 241.

Im Gegensatz zu dem niedriger schmelzenden Isomeren löst sich das Thianthrendisulfoxyd in konzentrierter Schwefelsäure sofort mit rötlich-violetter Farbe auf. Gießt man, sobald als Lösung eingetreten ist, wieder in Wasser, so wird die gesamte unveränderte Verbindung zurückgewonnen. Löst man dagegen 1 g Substanz in 30 ccm Schwefelsäure und läßt zwei Tage stehen, dann erhält man nur noch 0.65 g der bei 284° schmelzenden Verbindung zurück, daneben 0.28 g

¹⁾ Aus der bei 249° schmelzenden Verbindung mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt.

²⁾ Aus Thianthren mit Chlor und Wasser gewonnen.

des bei 249° schmelzenden Isomeren. Die Verarbeitung und Trennung erfolgte wie bei der zuerst beschriebenen Verbindung; gewogen sind die Rohprodukte.

Mit Eisessig-Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, gibt das Dioxyd unter Bromabscheidung sofort Thianthren vom Schmp. 158°. Auch durch Kochen mit Zinkstaub in Eisessiglösung tritt leicht Reduktion zum Thianthren ein. Oxydiert man mit Chromsäure in Eisessiglösung, dann entsteht Thianthrendisulfon. Salpetersäure dagegen wirkt nicht weiter oxydierend auf das Dioxyd.

98. Johannes Scheiber: Zur Kenntnis der *N*-Alkyl-aldoxime.

[Mitteilung aus dem Laboratorium f. angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 7. März 1911.)

Die allgemein anerkannte Formel der *N*-Alkyl-aldoxime, $R \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{N} \cdot \text{R}'$, setzt nicht nur das Auftreten *N*-stereoisomerer Formen

voraus¹⁾, sondern läßt wegen des asymmetrischen Charakters des Kohlenstoffatoms der Carbazoxygruppe auch Spaltbarkeit in optisch-aktive Formen erwarten. Da nun der Nachweis der *N*-Stereoisomeren bislang nicht gelungen ist²⁾, so schien Aufsuchung der eventuell existierenden, optisch-aktiven Konfigurationen einiges Interesse zu bieten.

Historisch ist zu bemerken, daß die theoretische Möglichkeit der Spaltung von Isoximen und deren Derivaten schon von W. J. Pope³⁾, sowie M. R. Zimmermann⁴⁾ erkannt worden ist. Beide scheinen indes keine diesbezüglichen Untersuchungen angestellt zu haben. Denn über solche liegt lediglich von F. S. Kipping und A. H. Salway⁵⁾ ein Bericht vor, demzufolge die betreffenden Bemühungen übrigens negativen Erfolg hatten.

¹⁾ A. Hantzsch und A. Werner, B. **23**, 11, 1243, 2764 [1890]. Über einen experimentellen Beweis der Richtigkeit der Grundlage dieser Theorie vergl. W. H. Mills und Alice M. Bain, Soc. **98**, 1866 [1910].

²⁾ Vergl. hierüber Joh. Scheiber, A. **365**, 215 [1909], wo auch die frühere Literatur angegeben ist.

³⁾ Soc. **75**, 1109 [1899]. ⁴⁾ J. pr. [2] **66**, 356 [1902].

⁵⁾ P. Ch. S. **20**, 39; C. **1904**, I, 954.