

Über die Sulfurierung der Thiophenoläther.¹

IV. Mitteilung über mehrwertige Mercaptane der Benzolreihe²

von

J. Pollak.

(Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

Für verschiedenartige synthetische Versuche erschien es wünschenswert, drei- und mehrwertige Mercaptane des Benzols darzustellen. Von derartigen Verbindungen sind derzeit nur das symmetrische Trimerkaptobenzol³ (Trithiophloroglucin- und das Methyl-1-trimerkapto-2, 4, 6-benzol (Trithiomethylphloroglucin)⁴ bekannt. Es sollte nun versucht werden, durch Reduktion der Sulfosäuren von Methylmercaptoverbindungen zu partiell alkylierten mehrwertigen Mercaptanen des Benzols zu gelangen. Methylmercaptobenzolsulfosäuren sind in der Literatur nicht beschrieben. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische Mercaptane selbst wurde allerdings bereits von verschiedenen Forschern untersucht⁵; sie führte

¹ Siehe vorläufige Mitteilung im akad. Anzeiger Nr. X (1914).

² Frühere Mitteilungen: Pollak und Carniol, Berl. Ber., 42, 3252 (1909); Pollak und Tucakovic, Monatshefte für Chemie, 31, 695 (1910); Pollak, Monatshefte für Chemie, 34, 1673 (1913).

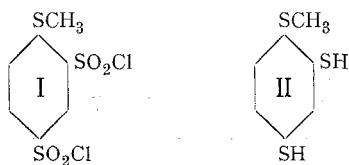
³ Um die Nomenklatur möglichst einheitlich zu gestalten, soll in Zukunft die im Literaturregister von Stelzner gebrauchte Bezeichnungsweise angewendet werden.

⁴ L. c.

⁵ Fries und Volk, Berl. Ber., 42, 1170 (1909); Hilditch, Journ. Ch. Soc., London, 97, 2579 (1910); Prescott und Smiles, Journ. Ch. Soc., London, 99, 640 (1911).

im allgemeinen zu Oxydations- und Polymerisationsprodukten. Die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Äthern der aromatischen Mercaptane hingegen scheint bisher nicht studiert worden zu sein. Im vorhinein konnte nun angenommen werden, daß die Äther der aromatischen Mercaptane, ebenso wie sie durch Halogene oder Salpetersäure substituierbar sind, auch durch Schwefelsäure sulfuriert werden, wobei allerdings die Möglichkeit vorlag, daß ähnlich wie in einzelnen Fällen bei der Einwirkung von Salpetersäure auch bei der Sulfurierung gleichzeitig Nebenreaktionen vor sich gehen.

Zunächst wurde die Einwirkung von Schwefelsäure auf Thioanisol untersucht. Hierbei zeigte sich, daß Thioanisol mit rauchender Schwefelsäure (zirka 20% Anh.) behandelt neben einer Monosulfosäure der Hauptmenge nach eine Disulfosäure liefert, während bei der Einwirkung von gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure im wesentlichen eine Monosulfosäure entsteht. Entsprechend den bei den anderen Substitutionsreaktionen aromatischer Mercaptane gemachten Erfahrungen ist man wohl berechtigt, anzunehmen, daß die Sulfurierung in erster Reihe in Parastellung und in zweiter Reihe in Orthostellung zum SCH_3 -Reste erfolgt, demnach dem Thioanisoldisulfochloride die Formel I zukommen dürfte. Dieses bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure als Hauptbestandteil isolierte Sulfochlorid konnte zum Monomethyläther des unsymmetrischen Trithiobenzols (Methylmerkapto-1-dimerkapto-2,4-benzol) (II.) reduziert werden. Aus dem letzteren wurde eine Reihe von Derivaten hergestellt, von denen hier nur der Trimethyläther erwähnt werden möge, der in Übereinstimmung mit dem angenommenen Verlauf der Sulfurierung von demjenigen des Trithiophloroglucins verschieden war.



Bei der Anwendung von rauchender Schwefelsäure bildete sich bei der nachherigen Chlorierung neben dem Thioanisoldisulfochlorid ein Öl, welches bei der Reduktion ein anscheinend nicht einheitliches Merkaptan gab. Aus diesem konnte Dithiohydrochinon isoliert werden, und zwar, in Substanz, ferner durch Alkylieren in Form des bereits bekannten Dimethyläthers, endlich durch Einwirkung von Pikrylchlorid als bisher unbekanntes Dipikrylderivat. Dieses letztere wurde auch aus Dithiohydrochinon direkt dargestellt und erwies sich als verschieden von den entsprechenden Derivaten des Dithiobrenzkatechins und Dithioresorzins, von denen das erstere bereits bekannt war,¹ das letztere hingegen zum Zweck des Vergleiches aus Dithioresorzin neu hergestellt wurde.

Es scheint also zweifellos, daß bei der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure neben der Disulfosäure auch eine Thioanisol-4-monosulfosäure entsteht, da die Bildung des Dithiohydrochinons doch nur durch Reduktion und Entmethylierung dieser Verbindung erklärt werden kann. In welchem Stadium die Entmethylierung erfolgt ist, läßt sich vorläufig nicht feststellen. Aus dem früher erwähnten, nicht einheitlichen öligen Merkaptan wurde übrigens bei der Einwirkung von Pikrylchlorid neben dem Dipikrylderivat des Dithiohydrochinons auch ein Pikrylmerkpto-methylmerkptobenzol $[C_6H_4SCH_3SC_6H_2(NO_2)_3]$ vom Schmelzpunkt 144 bis 147° erhalten. Es ist nun ungewiß, ob dieses in kleiner Menge entstehende Produkt sich vom Dithiohydrochinon- oder vom Dithiobrenzkatechinmonomethyläther ableitet, da es immerhin denkbar ist, daß neben der 4-Monosulfosäure des Thioanisols auch eine 2-Monosulfosäure sich gebildet hatte.

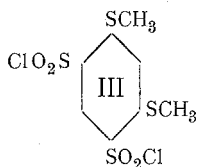
Für diese letztere Annahme spricht die Untersuchung der Sulfurierung mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure. Dieselbe ergab als wesentliches Produkt das Kaliumsalz einer Monosulfosäure des Thioanisols, aus dem ein flüssiges Sulfochlorid erhalten wurde. Die Reduktion desselben

¹ Pollak, Monatshefte für Chemie, 34, 1682 (1913).

lieferte ähnlich derjenigen des bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure als Nebenprodukt entstehenden flüssigen Chlorids ein flüssiges, anscheinend nicht einheitliches Merkaptan. Aus diesem entstand bei der Alkylierung in sehr guter Ausbeute der Dimethyläther des Dithiohydrochinons. Das Merkaptangemenge dürfte also im wesentlichen aus Dithiohydrochinon und dem Monomethyläther desselben bestehen. Bei der Einwirkung von Pikrylchlorid lieferte dieses Gemenge von Merkaptanen neben dem Dipikrylderivat des Dithiohydrochinons ein Monopikrylderivat eines Merkapto-methylmercaptobenzols vom Schmelzpunkt 178 bis 180°, welches von dem bei der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure, Reduktion und Umsetzung mit Pikrylchlorid erhaltenen Monopikrylderivate vom Schmelzpunkt 144 bis 147° verschieden war. Die Isomerie der beiden Monopikrylderivate kann wohl nur so erklärt werden, daß sie sich von Monomethyläthern von Dimercaptobenzolen von verschiedener Stellung ableiten. Für die Hypothese, daß das Monopikrylderivat vom Schmelzpunkt 178 bis 180° dasjenige des Dithiohydrochinonmonomethyläthers ist, spricht die sehr gute Ausbeute, in welcher der Dimethyläther des Dithiohydrochinons aus dem Öl erhalten wurde, das, mit Pikrylchlorid behandelt, neben dem Dipikrylderivat des Dithiohydrochinons in ziemlich guter Ausbeute das Monopikrylderivat vom Schmelzpunkt 178 bis 180° lieferte. Das Monopikrylderivat vom Schmelzpunkt 144 bis 147° könnte unter dieser Annahme sich vom Dithiobrenzkatechinmonomethyläther ableiten. Ein einwandfreier Nachweis der Stellung der Substituenten in den Monopikrylderivaten muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Analog dem Thioanisol wurde auch der Dithiorescindimethyläther der Einwirkung von Schwefelsäure unterworfen. Es zeigte sich hierbei, daß sowohl mit rauchender Schwefelsäure (zirka 20% Anh.) als auch mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure — in letzterem Falle allerdings viel langsamer — ein und dieselbe Disulfosäure des Dithiorescindimethyläthers entsteht. Dem Chlorid dieser Säure konnte auf Grund der bisher beobachteten Substitutions-

gesetzmäßigkeiten wohl am ehesten die Formel III zu-
geschrieben werden. Diese Annahme fand durch die weitere
Untersuchung des Chlorids eine experimentelle Bestätigung.



Das Di-(methylmerkpto)-benzoldisulfochlorid wurde mit Thionylchlorid auf 190 bis 200° erhitzt, um auf diesem Wege zu einem Dichlor-di-(methylmerkpto)-benzol zu gelangen. Nach einem von H. Meyer in Prag ausgearbeiteten, aber in der Literatur noch nicht näher beschriebenen Verfahren,¹ dessen Kenntnis ich einer freundlichen Privatmitteilung Prof. Meyer's verdanke, sollen nämlich bei dieser Reaktion die Sulfochloridreste gegen Chlor ausgetauscht werden. Es zeigte sich jedoch, daß im vorliegenden Falle nicht nur die beiden SO_2Cl -, sondern auch die zwei SCH_3 -Gruppen durch Chlor ersetzt werden und daß demgemäß nicht die oben genannte Verbindung, sondern ein Tetrachlorbenzol, und zwar, nach dem Schmelzpunkte und Verhalten zu schließen, das symmetrische Derivat entstand, wodurch die von vornherein angenommene Konstitution bestätigt erscheint.

Das Di-(methylmerkpto)-1,3-benzoldisulfochlorid-4,6 gab bei der Reduktion den 1,3-Dimethyläther des 1,3,4,6-Tetramerkptobenzols, aus dem eine Reihe von Derivaten hergestellt wurde. Diese Verbindungen, ebenso wie die bei der Sulfurierung des Thioanisols erhaltenen Produkte sollen noch den Gegenstand einer weiteren Untersuchung bilden. Ferner ist auch beabsichtigt, noch andere Äther aromatischer Merkaptane der Sulfurierung zu unterwerfen.

¹ Siehe Meyer und Schlegl, Monatshefte für Chemie, 34, 565 (1913) und Deutsche Patentanmeldung der Höchster Farbwerke 12o F. 32721 und 12o F. 32872.

Sulfurierung des Thioanisols.

von

A. Wienerberger.

Thioanisol wurde mit der vierfachen Menge 20% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure vermischt; es erfolgte unter lebhafter Erwärmung Schwarzfärbung der Substanz und Entwicklung von schwefliger Säure. Das Reaktionsgemenge wurde in Wasser gegossen, aus der nahezu klaren Lösung mit Bariumcarbonat die Schwefelsäure ausgefällt und im Filtrat das Bariumsalz in das Kaliumsalz übergeführt. Der Abdampfrückstand, feinpulverisiert und mit der eineinhalbfachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid durch 3 Stunden auf eine Außentemperatur von 150° erhitzt, lieferte beim Eingießen in Wasser das Chlorid. Beim Anrühren mit Äther ging dasselbe teilweise in Lösung. Nach dem Absaugen blieb das Thioanisol-2,4-disulfochlorid als weiße Krystallmasse am Filter zurück. 10 g Thioanisol lieferten 4·5 g dieses Chlorids. Aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol konnte diese Verbindung in Form sehr schöner, weißer, sternförmig angeordneter Nadeln vom konst. Schmelzpunkt 103 bis 106° erhalten werden. Das Chlorid ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer löslich in Alkohol, Ligroin und Äther. Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz gab Zahlen, welche mit den für die Formel $C_6H_3SCH_3(SO_2Cl)_2$ berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

4·395 mg Substanz: 4·24 mg Kohlendioxyd, 0·735 mg Wasser (nach Pregl).¹
 0·2358 g Substanz: 0·2115 g Chlorsilber, 0·5226 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_3SCH_3(SO_2Cl)_2$: Ber. C 26·15; H 1·88; Cl 22·08; S 29·95.
 Gef. C 26·31; H 1·87; Cl 22·19; S 30·45.

Beim Kochen von 5 g dieses Chlorids mit 75 g Zinn und 200 cm³ konzentrierter Salzsäure verschwand das sich

¹ Die in dieser Arbeit enthaltenen Mikroanalysen hatte Herr Univ.-Assistent Dr. Lieb in Graz die Freundlichkeit auszuführen und danken wir ihm hierfür auch an dieser Stelle bestens.

anfänglich bildende Harz bald. Beim Destillieren im Wasserdampfstrom ging ein milchig aussehendes Destillat über, welches mit Äther aufgenommen wurde. Der Äther hinterließ beim Abdunsten 2 g eines übel riechenden Öles, dessen Hauptanteil (1.6 g) beim Destillieren im Vakuum unter 16 mm Druck bei 182 bis 184° überging. Das so erhaltene hellgelbe Öl stellt den Monomethyläther eines 1,2,4-Trimerkaptobenzols (Methylmerkapto-1-dimerkapto-2,4-benzol) dar und gab bei der Analyse die mit der Formel $C_6H_3SCH_3(SH)_2$ in Übereinstimmung stehenden Werte.

0.2583 g Substanz: 0.9542 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_3SCH_3(SH)_2$: Ber. S 51.10.

Gef. S 50.75.

Wenn man den Monomethyläther des Trimerkaptobenzols in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Perhydrol versetzt, so erhält man einen hellgelben amorphen, in allen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslichen Körper, der zwar nicht analysiert wurde, aber höchstwahrscheinlich der Formel $(C_6H_3SCH_3S_2)_n$ entsprechen dürfte.

Zur Charakterisierung des Monomethyläthers des unsymmetrischen Trimerkaptobenzols wurde derselbe in eine Reihe von Derivaten übergeführt.

Die Lösungen von je einem Molekül Merkaptan, beziehungsweise Monochloressigsäure in Kalilauge (spez. Gew. 1.27) miteinander in Reaktion gebracht und erwärmt, schieden nach dem Ansäuern das Methylmerkapto-1-di-(carboxymethylmerkapto)-2,4-benzol als weiße Masse ab, die, aus Wasser umkrystallisiert, in Form asbestartig verfilzter, seidenglänzender Nadeln erhalten wurde und den konst. Schmelzpunkt 157 bis 160° aufwies. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz gab Zahlen, welche mit den für die Formel $C_6H_3SCH_3(SCH_2COOH)_2$ berechneten in Übereinstimmung stehen.

3.982 mg Substanz: 6.40 mg Kohlendioxyd, 1.50 mg Wasser (nach Pregl).

4.485 mg Substanz; 7.13 mg Kohlendioxyd, 1.66 mg Wasser (nach Pregl).

5.564 mg Substanz: 12.90 mg Bariumsulfat (nach Pregl).

$C_6H_3SCH_3(SCH_2COOH)_2$: Ber. C 43.38; H 3.98; S 31.62.

Gef. C 43.83, 43.36; H 4.21, 4.14; S 31.85.

Ein Teil des Merkaptans mit einem Teil geschmolzenem Kaliumacetat und 10 Teilen Essigsäureanhydrid eine Stunde lang gekocht, das Reaktionsprodukt, in Wasser gegossen, lieferte ein alsbald erstarrendes Öl. Die so erhaltenen Krystalle wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Lösung mußte hierbei stets mit Krystallen geimpft werden, um ein Ausfallen als Öl hintanzuhalten. Das Methylmerkpto-1-di-(acetylmerkpto)-2,4-benzol stellte weiße Schuppen dar, die den konst. Schmelzpunkt 62 bis 66° zeigten. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz gab Zahlen, welche mit der Formel $C_6H_3SCH_3(SCOCH_3)_2$ in Übereinstimmung stehen.

5·363 mg Substanz verbrauchten zur Neutralisation der bei der Verbrennung entstandenen Schwefelsäure $8\cdot28\text{ cm}^3 N_{/70}$ Natronlauge (nach Pregl).
 $C_6H_3SCH_3(SCOCH_3)_2$ Ber. S 35·33.
 Gef. S 35·36.

Die Lösung eines Moleküls des Merkaptans in Alkohol wurde mit der alkoholischen Lösung von 2 Molekülen Pikrylchlorid versetzt, das sich abscheidende Reaktionsprodukt aus Eisessig bis zum konst. Schmelzpunkt von 228 bis 231° umkrystallisiert. Dasselbe stellt das Methylmerkpto-1-di-(pikrylmerkpto)-2,4-benzol dar. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz gab zunächst Zahlen, welche auf einen Gehalt an Krystalleisessig hinweisen, indem sie mit der Formel $C_6H_3SCH_3[SC_6H_2(NO_2)_3]_2 + 2CH_3COOH$ in Übereinstimmung stehen.

4·695 mg Substanz: 6·47 mg Kohlendioxyd, 1·185 mg Wasser (nach Pregl).
 4·346 mg Substanz: 5·99 mg Kohlendioxyd, 0·94 mg Wasser (nach Pregl).
 5·728 mg Substanz: 5·48 mg Bariumsulfat (nach Pregl).
 5·609 mg Substanz: 5·40 mg Bariumsulfat (nach Pregl).
 $C_6H_3SCH_3[SC_6H_2(NO_2)_3]_2 + 2CH_3COOH$:
 Ber. C 37·79; H 2·48; S 13·17.
 Gef. C 37·58, 37·59; H 2·82, 2·42; S 13·14, 13·23.

Die vakuumtrockene Substanz zeigt beim Trocknen bei 110° eine mit der oben angegebenen Formel in ziemlicher Übereinstimmung stehende Gewichtsabnahme.

0·0783 g Substanz: 0·0124 g Gewichtsabnahme.
 3·669 mg Substanz; 0·569 mg Gewichtsabnahme (nach Pregl).
 4·751 mg Substanz: 0·738 mg Gewichtsabnahme (nach Pregl).

$C_6H_3SCH_3[SC_6H_2(NO_2)_3]_2 + 2CH_3COOH$: Ber. CH_3COOH 16·44.
Gef. CH_3COOH 15·84, 15·51, 15·53.

Die Analysen der bei 110° getrockneten Substanz ergaben die für die Formel $C_6H_3SCH_3[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$ berechneten Werte.

4·671 *mg* Substanz: 5·32 *mg* Bariumsulfat (nach Pregl).

2·914 *mg* Substanz; 0·346 *cm*³ Stickstoff (18°, 735 *mm*) (nach Pregl).

$C_6H_3SCH_3[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$: Ber. S 15·76; N 13·77.

Gef. S 15·65; N 13·47.

Der Monomethyläther des unsymmetrischen Trimerkaptobenzols wurde mit Kalilauge (spez. Gew. 1·27) und überschüssigem Dimethylsulfat in Reaktion gebracht. Es schied sich hierbei zunächst ein Öl ab, das beim Schütteln alsbald erstarrte. Aus Ligroin umkrystallisiert, erhielt man den Trimethyläther des 1,2,4-Trimerkaptobenzols in Form zarter weißer Nadeln, die zu halbkugelförmigen Drusen vereinigt waren. Die Verbindung zeigte den konst. Schmelzpunkt von 49 bis 53°, der Mischschmelzpunkt derselben mit dem Trimethyläther des symmetrischen Trimerkaptobenzols¹ lag bei 35 bis 40°, wodurch die Verschiedenheit der beiden Verbindungen erwiesen erscheint. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz, die in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, sehr leicht löslich ist, gab Zahlen, die mit der Formel $C_6H_3(SCH_3)_3$ in guter Übereinstimmung stehen.

4·573 *mg* Substanz: 8·38 *mg* Kohlendioxyd, 2·46 *mg* Wasser (nach Pregl).

$C_6H_3(SCH_3)_3$: Ber. C 49·93; H 5·59.

Gef. C 49·98; H 6·02.

Die vom festen Thioanisoldisulfchlorid getrennte ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdunsten des Äthers bei der Aufarbeitung von 10 *g* Thioanisol zirka 7 *g* öliges Chlorid. Dieses gab, nach dem Entfernen der phosphorhaltigen Verunreinigungen durch Waschen mit Wasser, mit der entsprechenden Menge Zinn und Salzsäure reduziert und mit Wasserdampf behandelt, ein übelriechendes flüssiges Merkaptan

¹ L. c.

als Destillat, welches, mit Äther aufgenommen, nach dem Abdunsten des Lösungsmittels 3·1 g wog. Beim Destillieren im Vakuum unter einem Druck von 16 bis 20 mm konnten zwei Fraktionen erhalten werden:

I. Bei 130 bis 136° ein gelbliches, mit der Zeit erstarrendes Öl im Gewicht von 1·1 g.

II. Bei 145 bis 147° ein gelbliches Öl im Gewicht von 1 g.

Fraktion I lieferte, mit einer alkoholischen Pikrylchloridlösung behandelt, der Hauptsache nach eine Verbindung, die, einigemal aus Eisessig umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt von 263 bis 266° zeigte. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab mit der Formel $C_6H_4[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$ übereinstimmende Werte, wobei bemerkt werden muß, daß die Substanz auch beim Trocknen im Vakuum bei 110° keine weitere Gewichtsabnahme zeigte.

4·653 mg Substanz: 6·475 mg Kohlendioxyd, 0·70 mg Wasser.

4·11 mg Substanz: 0·523 cm³ Stickstoff (18°, 738 mm) (nach Pregl).

$C_6H_4[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$: Ber. C 38·28; H 1·43; N 14·90.

Gef. C 37·95; H 1·68; N 14·50.

Das Dipikrylderivat des Dithiobrenzcatechins ist bereits bekannt¹ und zeigt seinerzeit einen Schmelzpunkt von 267 bis 269°. Bei neuerlicher Beobachtung wurde der Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 268 bis 273° gefunden; daneben derjenige der hier besprochenen neuen Verbindung zu 264 bis 267°, der Mischschmelzpunkt der beiden zu 243 bis 249°, wodurch ihre Verschiedenheit bewiesen erscheint.

Das bisher unbekannte Dipikrylderivat des Dithioresorcins [Di-(pikrylmerkapto)-1,3-benzol] wurde aus Dithioresorcin¹ ebenfalls dargestellt; es ist leicht löslich in Benzol, Essigäther und in warmem Eisessig, aus dem man es beim Erkalten in Form glänzender, orangefarbiger Schuppen mit dem konst. Schmelzpunkt 207 bis 211° erhält. Die

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 1674 (1913).

² Zincke und Krüger, Berl. Ber., 45, 3468 (1912).

Analyse der vakuumtrockenen Substanz, welche auch bei 110° keine weitere Gewichtsabnahme zeigte, ergab Werte, welche mit der angenommenen Formel in guter Übereinstimmung standen:

4·967 mg Substanz: 7·05 mg Kohlendioxyd, 0·68 mg Wasser (nach Pregl).

3·530 mg Substanz: 5·01 mg Kohlendioxyd, 0·48 mg Wasser (nach Pregl).

6·093 mg Substanz: 0·806 cm³ Stickstoff (21°, 720 mm) (nach Pregl).

C₆H₄[SC₆H₂(NO₂)₃]₂: Ber. C 38·28; H 1·43; N 14·90.

Gef. C 38·71, 38·71; H 1·53, 1·52; N 14·55.

Das aus der Fraktion I des Merkaptangemenges isolierte Di-(pikrylmerkpto)-benzol kann sich also nur vom Dithiohydrochinon ableiten, was übrigens auch noch eine direkte experimentelle Bestätigung fand. Bereits bei einem Vorversuch lieferte nämlich die Reduktion des bei der Sulfurierung des Thioanisols erhaltenen Rohchlorids ein Merkaptangemenge, aus welchem durch wiederholte fraktionierte Destillation im Vakuum und Absaugen der festen Anteile, sowie Umkrystallisieren dieser letzteren aus Ligroin ein Produkt vom konst. Schmelzpunkt 95 bis 98° in Form naphthalinartiger Schuppen erhalten werden konnte. Die Analyse dieser im Vakuum getrockneten Substanz ergab Werte, die mit der Formel C₆H₆S₂ in guter Übereinstimmung stehen, wodurch im Zusammenhang mit dem Schmelzpunkt bewiesen erscheint, daß die vorliegende Verbindung das bereits wiederholt dargestellte Dithiohydrochinon ist.

4·412 mg Substanz: 8·17 mg Kohlendioxyd, 1·62 mg Wasser (nach Pregl).

5·492 mg Substanz verbrauchten zur Neutralisation der bei der Verbrennung entstandenen Schwefelsäure 10·83 cm³ N/70 Natronlauge (nach Pregl).

C₆H₄(SH)₂: Ber. C 50·64; H 4·25; S 45·11,

Gef. C 50·50; H 4·11; S 45·16.

Aus dem so erhaltenen Dithiohydrochinon entstand nun mit Pikrylchlorid ein Pikrylderivat, welches durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit obigem (Schmelzpunkt 263 bis 266°) identifiziert wurde.

Das aus dem öligen Sulfochloride durch Reduktion erhaltene Merkaptan gab, wie bereits erwähnt, bei der Destillation neben der Fraktion I, deren Verarbeitung soeben besprochen

wurde, noch eine Fraktion II. Ein Teil dieser letzteren wurde ebenfalls mit einer alkoholischen Pikrylchloridlösung behandelt, wobei neben dem vorstehend bereits beschriebenen Dipikrylderivat des Dithiohydrochinons (Schmelzpunkt 263 bis 266°) noch ein zweites Pikrylderivat isoliert werden konnte, welches in Eisessig um vieles leichter löslich war, aus diesem in Form dunkelroter Krystallbüschel auskrystallisierte und den konstanten Schmelzpunkt von 144 bis 147° zeigte. Die Analyse dieser Substanz ergab nach dem Trocknen im Vakuum Werte, welche mit den für ein Monopikrylderivat eines Phenylendimercaptanmonomethyläthers (Pikrylmerkapto-methylmercaptobenzol) berechneten in Übereinstimmung stehen.

4·822 mg Substanz: 7·49 mg Kohlendioxyd, 1·10 mg Wasser (nach Pregl).

4·459 mg Substanz: 0·471 cm³ Stickstoff (20° 713 mm) (nach Pregl).

C₆H₄SCH₃SC₆H₂(NO₂)₃: Ber. C 42·48; H 2·47; N 11·44.

Gef. C 42·36; H 2·55; N 11·54.

Ein anderer Teil der Fraktion II des Mercaptangemenges wurde methyliert; das Alkylderivat zeigte, aus Ligroin umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 83 bis 85°; es stellte also anscheinend den Dimethyläther des Dithiohydrochinons dar. Am naheliegendsten wäre es nun anzunehmen, daß das Monopikrylderivat vom Schmelzpunkt 144 bis 147° sich auch vom Dithiohydrochinon ableitet. Da jedoch das Monopikrylderivat, respektive der Dithiohydrochinondimethyläther aus einem wahrscheinlich nicht einheitlichen Öle, und zwar in nicht hervorragender Ausbeute erhalten wurden, so ist es leicht möglich, daß beide Produkte aus verschiedenartigen Bestandteilen des Öles entstanden, also nicht auf dieselbe Stammsubstanz zurückzuführen sind.

Auch die Einwirkung von gewöhnlicher Schwefelsäure auf Thioanisol bildete den Gegenstand einer Untersuchung. Zu diesem Behufe wurde ein Teil Thioanisol mit vier Teilen konzentrierter Schwefelsäure innig vermischt. Das Gemenge färbte sich anfangs rotbraun, später dunkelgrün. Nach zirka

24 Stunden war das Ganze zu einem Brei von Krystall-
schuppen erstarrt. Das Reaktionsgemisch löste sich beim Ein-
tragen in Wasser bis auf eine geringe Trübung. Nach dem
Ausfällen mit Barium-, respektive Kaliumcarbonat schied die
Lösung auf dem Wasserbad eingeengt allmählich perlmutter-
artige Schuppen ab, die abgesaugt und zur Reinigung aus
Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Analyse der bei 110°,
respektive 140° zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz
gab Werte, die mit dem für das Kaliumsalz der Thio-
anisolmonosulfosäure berechneten in Übereinstimmung
stehen.

4·990 *mg* bei 110° getrockneter Substanz: 6·29 *mg* Kohlendioxyd, 1·49 *mg*
Wasser (nach Pregl).

4·006 *mg* bei 140° getrockneter Substanz: 5·12 *mg* Kohlendioxyd, 1·20 *mg*
Wasser (nach Pregl).

0·2128 *g* bei 140° getrockneter Substanz: mit Schwefelsäure abgeraucht,
0·0771 *g* Kaliumsulfat.

$C_6H_4SCH_3SO_3K$: Ber. C 34·67; H 2·91; K 16·14.

Gef. C 34·38, 34·86; H 3·34, 3·35; K 16·26.

Zwei Teile des aus Alkohol umkrystallisierten Kalium-
salzes der Thioanisolsulfosäure wurden durch Verreiben mit
drei Teilen Phosphorpentachlorid und Erhitzen im Ölbad
durch 3 Stunden auf eine Außentemperatur von 140°, Ein-
gießen des Reaktionsgemenges in Wasser und Ausäthern in
ein dickflüssiges Chlorid übergeführt.

Wenn man je 5 *g* dieses Chlorids mit 75 *g* Zinn und
250 *cm*² konzentrierter Salzsäure kocht und hierauf im Wasser-
dampfstrom destilliert, so geht ein Öl über. Das bei dieser
Art der Verarbeitung aus 13 *g* Chlorid resultierende ölige
Merkaptangemenge konnte nach dem Ausäthern und Abdampfen
des Äthers im Vakuum destilliert werden, wobei die Haupt-
menge (2·5 *g*) unter einem Druck von 10 *mm* bei einer
Temperatur von 125 bis 130° übergang. Von diesem Destillat
wurden 0·5 *g* mit Dimethylsulfat und Kalilauge alkylirt; die
Ausbeute an Rohprodukt betrug 0·45 *g*, nach dreimaligem
Umkrystallisieren aus Methylalkohol zeigte die Verbindung
den konst. Schmelzpunkt von 83 bis 85°, erwies sich folglich
als Dithiohydrochinondimethyläther. Der Rest des Merkaptans

gab, in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Pikrylchloridlösung erwärmt, ein Gemenge von Pikrylderivaten. Aus diesem wurde neben dem Di-(pikrylmerkpto)-1,4-benzol (Schmelzpunkt 263 bis 266°) ein in Eisessig viel leichter lösliches neues Pikrylderivat in Form feiner, hellgelber Nadeln erhalten, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig den konst. Schmelzpunkt 178 bis 180° zeigte und bei der Analyse Werte lieferte, die mit den für ein Monopikrylderivat eines Phenylendimerkaptanmonomethyläthers berechneten übereinstimmten. Die vakuumtrockene Substanz wies beim Trocknen im Vakuum bei 110° keine weitere Gewichtsabnahme auf.

4·847 mg Substanz: 7·565 mg Kohlendioxyd, 1·05 mg Wasser (nach Pregl).

2·980 mg Substanz: 0·295 cm³ Stickstoff (20°, 744 mm) (nach Pregl).

C₆H₄SCH₃SC₆H₂(NO₂)₃: Ber. C 42·48; H 2·47; N 11·44.

Gef. C 42·57; H 2·42; N 11·29.

Aus den Laugen des Pikrylderivates vom Schmelzpunkt 178 bis 180° schied sich neben feinen hellgelben Nadelchen noch eine weitere Verbindung in Form roter Nadeln ab. Diese letztere konnte wegen der ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse sowie wegen ihrer geringen Menge nicht rein erhalten werden; dem Aussehen nach wäre es denkbar, daß dieselbe mit dem früher dargestellten Monopikrylderivat vom Schmelzpunkt 144 bis 147° identisch ist. Die beiden Monopikrylderivate leiten sich jedenfalls von Stammkörpern von verschiedener Stellung ab. Das eine wahrscheinlich vom Monomethyläther des Dithiobrenzcatechins, das andere vom Monomethyläther des Dithiohydrochinons. Von welchem der beiden Monoäther das eine, respektive das andere Pikrylderivat sich ableitet, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Sulfurierung des Dithioresorcindimethyläthers

von

B. Schadler.

10 g des nach der Vorschrift von Zincke und Krüger¹ hergestellten Dithioresorcindimethyläthers wurden unter starker

¹ Berl. Ber., 35, 3468 (1912).

Kühlung und tüchtigem Umschwenken in kleinen Partien in die vierfache Menge rauchender Schwefelsäure (zirka 20% Anh.) eingetragen, wobei der Äther in Lösung ging; nach nicht langer Zeit begann sich aus der rotbraunen, öligen Flüssigkeit eine gelbe krystallinische Substanz abzuscheiden, deren Menge zunahm, bis nach einstündigem Stehen das Ganze zu einem gelben Brei erstarrte. Beim Eingießen desselben in Wasser schieden sich geringe Mengen gelblicher Flocken aus, der weitaus größte Teil ging aber in Lösung. Wurde jedoch bei der Sulfurierung der Äther auf einmal der Schwefelsäure zugesetzt, so trat starke Erwärmung ein und beim Eingießen in Wasser blieben beträchtliche Mengen eines Harzes ungelöst. Die im ersten Falle von den Flocken getrennte Lösung der Sulfosäure wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, vom Bariumsulfat abgesaugt und im Filtrat das Bariumsalz durch Fällen mit Natriumcarbonat in das Natriumsalz der Sulfosäure übergeführt, das beim Eindampfen auf dem Wasserbad als Rückstand verblieb. Derselbe wurde mit der eineinhalbfachen Menge Phosphorpentachlorid verrieben, durch 2 Stunden am absteigenden Kühler auf eine Außentemperatur von 140 bis 150° erhitzt, hierauf das Reaktionsgemenge auf Eis gebracht und das entstandene Sulfochlorid abgesaugt. Dasselbe konnte durch oftmaliges Anrühren mit Wasser von den phosphorhaltigen Beimengungen vollkommen getrennt werden. Das Rohchlorid war blaßviolett, die reine Substanz hingegen weiß gefärbt. Der Grad der Verfärbung des Rohproduktes hing mit der Höhe des Erhitzens bei der Chlorierung zusammen. Das Chlorid ist in Äther und Ligroin sehr schwer löslich, in Essigäther, Chloroform und Benzol in der Kälte wenig, in der Wärme leichter löslich; aus Benzol umkrystallisiert fiel das 4,-6-Disulfochlorid des 1,3-Dithioresorcindimethyläthers [Di-(methylmerkpto)-1,3-benzoldisulfochlorid-4,6] in kleinen, weißen, schimmernden Blättchen aus, die einen konst. Zersetzungspunkt von 170 bis 176° zeigten. Die Ausbeute an dieser Verbindung, berechnet auf die angewendete Menge Dithioresorcindimethyläther betrug zirka 65% der Theorie. Die Analysen der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz ergaben

Zahlen, welche mit den für die Formel $C_6H_2(SCH_3)_2(SO_2Cl)_2$ berechneten in Übereinstimmung standen.

0·2371 g Substanz: 0·2268 g Kohlendioxyd, 0·0447 g Wasser.

0·2477 g Substanz: 0·1922 g Chlorsilber (nach Carius).

0·2294 g Substanz: 0·1778 g Chlorsilber (nach Carius).

0·1982 g Substanz: 0·1521 g Chlorsilber, 0·5104 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_2(SCH_3)_2(SO_2Cl)_2$:

Ber. C 26·14; H 2·20; Cl 19·31; S 34·93.

Gef. C 26·09; H 2·11; Cl 19·19, 19·17, 18·98; S 35·38.

Die Sulfurierung mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure führte zu demselben Resultat, wie die mit rauchender Schwefelsäure (zirka 20% Anh.), aber erst nach langem Stehen.

10 g Dithioresorcin dimethyläther wurden unter Kühlung auf einmal in die vierfache Menge konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Kleine Proben der dunklen öligen Flüssigkeit in Wasser gegossen, zeigten, daß die Hauptmenge selbst nach längerem Stehen immer noch in Wasser unlöslich war. Nach zirka 17 Stunden hatte sich ein gelber Brei abgeschieden, ähnlich dem bei der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure erhaltenen. Beim Eingießen desselben in Wasser bildeten sich sehr beträchtliche Harzmengen, so daß bei der gewöhnlichen Verarbeitung auf das Natriumsalz und nachheriger Chlorierung nur 2·5 g Chlorid erhalten wurden. Durch Umkrystallisieren aus Benzol konnte das Chlorid gereinigt werden und zeigte hierauf einen konst. Zersetzungspunkt von 169 bis 176°; auf Grund des Zersetzungspunktes des Gemisches erwies es sich als identisch mit dem durch Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure (zirka 20% Anh.) dargestellten Sulfochloride. Die Ausbeute betrug jedoch in diesem Falle nur zirka 22% der Theorie.

Um die Stellung der Sulfochloridreste nachzuweisen, wurde das Dimethylmercaptobenzoldisulfochlorid mit der dreifachen Menge Thionylchlorid im Rohr durch 10 Stunden auf 190 bis 200° erhitzt und hierauf der Rohrinhalt auf Eis gegossen. Das nach dem Absaugen zurückbleibende feste

Reaktionsprodukt konnte durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle in Form weißer langer Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 139 bis 142° erhalten werden. Auch aus Benzol und Ligroin scheidet sich die Verbindung in Form feiner Nadeln aus. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab mit der Formel $C_6H_2Cl_4$ übereinstimmende Werte.

0·1969 g Substanz: 0·2382 g Kohlendioxyd, 0·0222 g Wasser.

0·1809 g Substanz: 0·4768 g Chlorsilber (nach Carius).

$C_6H_2Cl_4$: Ber. C 33·36; H 0·93; Cl 65·71.

Gef. C 32·99; H 1·26; Cl 65·20.

Das Resultat der Analyse, die Eigenschaften der Verbindung, sowie der mit den Angaben der Literatur übereinstimmende Schmelzpunkt¹ weisen darauf hin, daß das vorliegende Tetrachlorbenzol das symmetrische Derivat ist.

Die Entstehung des symmetrischen Tetrachlorbenzols aus dem Dimethylmerkaptobenzoldisulfochlorid kann nur so erklärt werden, daß durch das Thionylchlorid nicht nur die Sulfochloridgruppen, sondern auch die SCH_3 -Reste gegen Chlor ausgetauscht werden. Unter der Annahme, daß hierbei kein Stellungswechsel erfolgt, beweist die Entstehung des symmetrischen Tetrachlorbenzols den Eintritt der Sulfogruppen in die Stellung 4, 6, da doch die beiden SCH_3 -Reste sich a priori in der Stellung 1, 3 befinden. Dieser Stellungsnachweis bestätigt also die auf Grund der allgemeinen Substitutionsgesetzmäßigkeiten bei Merkaptanen angenommene Formel des Dimethylmerkaptobenzoldisulfochlorids.

Die Reduktion des Disulfochlorids wurde zuerst mit Zinn und Salzsäure ausgeführt. Dabei entstanden harzige Produkte, die bei immer wieder neuem Zusatz von Zinn und Salzsäure und Erwärmen in Lösung gingen. Beim Einleiten von gespanntem Wasserdampf destillierte ein gelbes milchiges Destillat über, die Ausbeute war jedoch hierbei eine sehr schlechte.

¹ Beilstein und Kühling, Ann. d. Ch., 152, 247 (1869); Gnehm und Bänzinger, Ann. d. Ch., 296, 67 (1896).

Bei weitem besser ging die Reduktion des Disulfochlorids mit Zinkstaub und Salzsäure nach der von Zincke und Krüger¹ bei der Reduktion des 1,3-Benzoldisulfochlorids angegebenen Methode. Das nach diesem Reduktionsverfahren entstehende Merkaptan konnte mit gespanntem Wasserdampf, wenn auch nur langsam, überdestilliert werden und schied sich im Destillat in weißen krystallinischen Flocken aus. Die Ausbeute an Di-(methylmerkpto)-1,3-(dimerkpto)-4,6-benzol, auf das Chlorid berechnet, schwankte zwischen 40 bis 60% der theoretisch berechneten. Es ist in Alkohol und Äther leicht löslich und krystallisiert aus Alkohol in grünlichgelben verfilzten Nadelchen vom konst. Schmelzpunkt 78 bis 81°. Beim Erwärmen mit einer ungenügenden Menge Alkohol schmolz die Verbindung unter dem Lösungsmittel und erstarrte bei weiterem, längerem Erhitzen; dieses Verhalten und die zunehmende Verfärbung wies auf eine Oxydation zu Polysulfiden hin. Die Analysen der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz ergaben Zahlen, die mit den für die Formel $C_6H_2(SCH_3)_2(SH)_2$ berechneten in vollkommener Übereinstimmung standen:

0·2263 g Substanz: 0·3400 g Kohlendioxyd, 0·0858 g Wasser.

0·1549 g Substanz: 0·6170 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_2(SCH_3)_2(SH)_2$: Ber. C 40·96; H 4·30; S 54·74.

Gef. C 40·98; H 4·24; S 54·72.

Die Lösung des Merkaptans in Alkohol, mit chemisch reinem Ammoniak versetzt, gab mit Perhydrol einen gelblichen flockigen Niederschlag. Dieses amorphe Oxydationsprodukt ist in Alkohol, Äther, Eisessig und Ligroin sehr schwer, in Benzol leichter löslich. Es sinterte bei 65° stark zusammen, war aber erst bei 220° klar geschmolzen. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz ergab Zahlen, die mit den für die Formel $[C_6H_2(SCH_3)_2S_2]_n$ berechneten übereinstimmten:

0·1338 g Substanz: 0·2037 g Kohlendioxyd, 0·0421 g Wasser.

$[C_6H_2(SCH_3)_2S_2]_n$: Ber. C 41·32; H 3·47.

Gef. C 41·52; H 3·52.

¹ L. c.

Zunächst wurde aus dem Dimethyläther des Tetramerkaptobenzols das Di-(methylmerkpto)-1,3-di-(carboxymethylmerkpto)-4,6-benzol dargestellt. Ein Molekül des Merkaptans wurde in alkalischer Lösung mit einer Lösung von 2 Molekülen Monochloressigsäure in Kalilauge versetzt und kurze Zeit gelinde erwärmt. Beim Ansäuern schied sich das Reaktionsprodukt in weißen Flocken aus. Es ist in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht, in Äther, Benzol und Chloroform schwerer löslich. Aus Wasser krystallisiert es in kleinen weißen Nadelchen vom konst. Schmelzpunkt 189 bis 192°. Die Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab Zahlen, die mit den für die Formel $C_6H_2(SCH_3)_2(SCH_2COOH)_2$ berechneten in Übereinstimmung standen:

0·1307 g Substanz: 0·3469 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_2(SCH_3)_2(SCH_2COOH)_2$: Ber. S 36·61.

Gef. S 36·46.

Zur weiteren Charakterisierung wurde der Dimethyläther des Tetramerkaptobenzols mit der gleichen Menge Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde lang gekocht und dann in Wasser gegossen; es schied sich das Di-(methylmerkpto)-1,3-di-(acetylmerkpto)-4,6-benzol in fester Form ab; dasselbe ist in Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht, in Äther und Ligroin schwerer löslich; aus 50prozentigem Alkohol krystallisierte es in perlmutterglänzenden Krystallblättchen vom konst. Schmelzpunkt 153 bis 156°. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz ergab in Übereinstimmung mit der Formel $C_6H_2(SCH_3)_2(SCOCH_3)_2$ folgende Zahlen:

0·1637 g Substanz: 0·4793 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_2(SCH_3)_2(SCOCH_3)_2$: Ber. S 40·29.

Gef. S 40·22.

Behufs Darstellung des Tetramethyläthers des Merkaptans wurde die alkalische Lösung des Dimethylmerkpto-dimerkaptobenzols mit Dimethylsulfat geschüttelt, wobei sich nach

kurzer Zeit das Tetra-(methylmerkapt)-1,3,4,6-benzol in Form hellgelber Flocken abschied. Dieselben sind in Essigäther, Ligroin, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht, in Äther schwerer löslich; aus Alkohol kristallisiert die Verbindung in langen gelblichen Nadeln vom konst. Schmelzpunkt 123 bis 127°. Die Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen, die mit den für die Formel $C_6H_2(SCH_3)_4$ berechneten übereinstimmen:

0·1657 g Substanz: 0·2779 g Kohlendioxyd, 0·0797 g Wasser.

$C_6H_2(SCH_3)_4$: Ber. C 45·73; H 5·38.

Gef. C 45·74; H 5·38.

Eine Lösung von einem Molekül des Merkaptans in Alkohol wurde mit einer warmen alkoholischen Lösung von etwas mehr als 2 Molekülen Pikrylchlorid versetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich dunkelrote Flocken aus, die in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind. Aus viel Eisessig umkristallisiert, fiel das Di-(methylmerkapt)-1,3-di-(pikryl-merkapt)-4,6-benzol in hellgelben schimmernden Schüppchen aus, die einen konst. Zersetzungspunkt bei 242 bis 248° zeigten. Die analysenreine Substanz wurde zuerst im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz gebracht und zeigte hierauf, im Lufttrockenschrank bei 110° getrocknet, eine wesentliche Gewichtsabnahme, wobei sie wieder die dunkelrote Farbe des Rohproduktes annahm. Die Gewichtsabnahme bei 110° stimmte für einen Gehalt von 2 Molekülen Eisessig:

0·3112 g Substanz: 0·0486 g Gewichtsabnahme.

$C_6H_2(SCH_3)_2[SC_6H_2(NO_2)_3]_2 + 2 CH_3COOH$: Ber. CH_3COOH 15·46,

Gef. CH_3COOH 15·62.

Die Analysen der bei 110° getrockneten Substanz ergaben hierauf Werte, die mit den für ein Kondensationsprodukt des Dimerkaptans mit 2 Molekülen Pikrylchlorid berechneten übereinstimmen:

0·1160 g Substanz: 0·1706 g Bariumsulfat (nach Carius).

0·1396 g Substanz: 15·6 cm^3 Stickstoff (16°, 751 mm).

$C_6H_2(SCH_3)_2[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$: Ber. S 19·54; N 12·81.
Gef. S 20·20; N 13·04.

Diese Arbeit wurde mit Hilfe einer Subvention der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien ausgeführt und sei es mir gestattet für deren Bewilligung auch an dieser Stelle bestens zu danken.
