

Die Laubenheimer'sche Reaktion zeigt das reine Thiotolen in glänzender Weise.

Die weitere Untersuchung dieses interessanten Körpers beschäftigt uns zur Zeit. Zugleich bemühen wir uns — wieder mit gütiger Unterstützung der Badischen Anilin- und Sodafabrik — aus solchen Theerxylolen, welche die Laubenheimer'sche Reaktion zeigen, das nächste Homologe der Thiophengruppe, das Thioxen, zu gewinnen.

Zürich, März 1884.

200. R. Nahnsen: Ueber Dithiänyl.

(Eingegangen am 7. April.)

Nachdem gefunden worden, dass das Thiophen die für die aromatischen Verbindungen so charakteristischen Baeyer'schen und Friedel-Crafts'schen Condensationerscheinungen zeigt, lag der Gedanke nicht allzu fern, dass es auch der eigenthümlichen pyrogenen Reaktion, welche man gewöhnlich als »Diphenylbildung« bezeichnet, zugänglich sein werde. Freilich war zu fürchten, dass beim Leiten von Thiophen durch glühende Röhren Abspaltung von Schwefel und Zerstörung eintreten werde. Aber bei Untersuchung eines schönen, aus Alkohol krystallisirten Präparates von Diphenyl, das auf gewöhnliche Art aus Theerbenzol in glühender Eisenröhre bereitet war, machte ich die überraschende Beobachtung, dass derselbe »activ« war — beim Erhitzen mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure gab es eine ausgezeichnet schöne Indopheninreaktion — und hiernach war nicht zu bezweifeln, dass die Analogie des Thiophens mit dem Benzol sich auch im pyrogenen Verhalten beider werde constatiren lassen.

Leitet man reines Thiophen durch eine hellrothglühende Röhre, wie sie für Diphenylbildung erforderlich ist, so wird freilich viel Schwefelwasserstoff und Kohle abgeschieden. Lässt man aber die Temperatur nur bis zu schwacher Rothglut steigen, so werden diese Zerstörungsprodukte in geringerem Maasse erhalten und es entsteht — wenn auch freilich in beschränkter Menge — Dithiänyl:



Die Darstellung und Reinigung desselben erfolgt im Uebrigen in der Weise der Diphenylbereitung. Der neue Körper wird schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt.

Dithiänyl bildet weisse, glänzende Blättchen, die dem Diphenyl gleichen. Schmelzpunkt 83°. Durch concentrirte Schwefelsäure wird

es — wie Thiophen — stark gebräunt. In der Hitze färbt es sich mit Isatin und Schwefelsäure prachtvoll blau.

Seine Analyse ergab einen Schwefelgehalt von 37.24 anstatt 38.60 pCt. Der Verlust von 1.4 pCt. erklärt sich durch ein bei der Analyse vorgekommenes Versehen.

Leitet man Rohthiophen — eine Mischung von Benzol und Thiophen — durch eine sehr schwach glühende Röhre, so wird nicht — wie ich erwartete, weil ja Benzol bei dieser Temperatur wenig verändert wird — reines Dithiänyl erhalten, sondern ein Gemisch, das wahrscheinlich die 3 Körper:



enthält. Dasselbe ergab einen Schwefelgehalt von nur 4.13 pCt.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

201. A. Comey: Ueber Phenylthiänylketon.

(Eingegangen am 7. April.)

Eine Untersuchung über die Frage, ob das Thiophen, wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Friedel-Crafts'schen Reaktion zugänglich sei, musste ich leider nach Erlangung der ersten Resultate — durch äussere Verhältnisse gezwungen — abbrechen. Ich erlaube mir, das bisher Festgestellte kurz mitzuthemen.

Wird »Rohthiophen« — die oftmals erwähnte Mischung von circa 60 pCt. Thiophen und 40 pCt. Benzol, welche zu den meisten Versuchen über die Thiophengruppe dient¹⁾, — mit Chlorbenzoyl und Aluminiumchlorid versetzt, so entweicht reichlich Salzsäure. Da das Thiophen vor dem Benzol angegriffen wird, so ist die Anwendung von reinem Thiophen ganz unnöthig.

Die Operation ward folgendermaassen geleitet: Zu einer Mischung von 20 g Rohthiophen und 25 g Chlorbenzoyl brachte ich 2 g Aluminiumchlorid und erwärmte im Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung. Schwefelwasserstoff entweicht in kleiner Menge. Durch andauernde Destillation mit Wasserdampf und Extraktion des Destillats

¹⁾ Man vergleiche diese Berichte XVI, 1467. Grosse Mengen der Sulfosäure dieses Gemisches sind mir von den HHrn. Bindschedler, Busch & Co. wiederholt in zuvorkommendster Weise hergestellt worden, wofür ich denselben aufrichtigen Dank schulde.

V. Meyer.