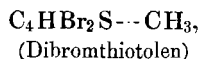


199. Victor Meyer und Hans Kreis: Ueber den Begleiter
des Theertoluols.

(Eingegangen am 7. April.)

Wie früher mitgetheilt¹⁾, enthält das Toluol des Theers als Begleiter das nächst höhere Homologe des Thiophens, dessen Anwesenheit die Laubenheimer'sche Reaktion bedingt und dessen Zusammensetzung durch die Isolirung seines Dibromsubstitutionsproduktes



festgestellt wurde. Dieses bildet ein Oel vom Siedepunkt 227—229°, das den gebromten aromatischen Kohlenwasserstoffen gleicht und dessen Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	12.60	12.50 pCt.

Durch Behandlung mit überschüssigem Brom in der Kälte erhält man aus diesem Körper mit Leichtigkeit das



Abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, stellt es glänzende, weisse Nadeln dar, die bei 74° C. schmelzen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
S	9.57	9.70	9.55 pCt.
Br	71.49	—	71.64 »

So leicht es nun aber ist, die substituirtten Thiotolene zu isoliren, so unerwartet schwierig gestaltete sich zunächst die Reindarstellung des Körpers selbst. Wie (l. c.) angegeben, standen uns grosse Mengen eines aus Toluol mit Schwefelsäure extrahirten und aus der Sulfosäure wieder abgedehnten Oels zu Gebote, welches Hr. Dr. Caro für uns in der Badischen Anilin- und Sodafabrik gütigst hatte herstellen lassen und welches aus ca. 15 pCt. Thiotolen und 85 pCt. Toluol besteht. Dieses Oel siedet constant beim Kochpunkt des Toluols. Merkwürdigerweise konnten wir aus diesem Oele durch wiederholtes partielles Ausziehen mit Schwefelsäure kein Thiotolen isoliren, während das Gleiche doch beim Thiophen so leicht gelungen war. Wir extrahirten das Oel bis zum Verschwinden der Laubenheimer'schen Reaktion sowohl für sich als auch, nachdem es mit den verschieden-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1624, 2970.

artigsten Verdünnungsmitteln versetzt war — aber vergebens. Wir erreichten meistens nur totale Zerstörung des Produktes und gewannen reine Toluolsulfosäure oder aber wir erhielten eine Säure, die bei Eliminirung der Sulfogruppe nur Spuren eines nur wenig aktiven Oels gab. Zum Ziel gelangten wir nach vielen mühevollen Versuchen auf folgendem Wege: Wie der Eine von uns gemeinschaftlich mit Hrn. Dyson gefunden hat und später näher beschreiben wird, werden das Thiophen und seine Homologen durch Jod und Jodsäure oder auch durch Jod und Quecksilberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Reaktion in Jodsubstitutionsprodukte übergeführt. Da bekanntlich die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe die analoge Umwandlung erst bei hoher Temperatur erfahren, so kann man aus Gemischen der Thiophene und Benzolkohlenwasserstoffe sehr leicht die ersteren in Form von hochsiedenden Jodsubstitutionsprodukten ab scheiden. Wird nun das Rohthiolen so behandelt, das Jodsubstitutionsprodukt von Toluol befreit und aus dem ersteren das Jod eliminiert, so resultirt reines

Thiolen.

100 g Rohöl wurde mit 37 g Jod versetzt und allmählich 40 g gelbes Quecksilberoxyd zugegeben. Die Reaktion verläuft unter starker Selbsterwärmung. Nachdem alles Jod verschwunden, wurde das Produkt vom Jodquecksilber durch Abgiessen und Extraction mit Aether getrennt und darauf das Toluol abdestillirt. Sobald das Thermometer auf 180° gestiegen war, hinterblieb ein bei der Destillation sich theilweise zersetzendes Jodthiolen, auf dessen Destillation und Reindarstellung daher verzichtet wurde. Natriumamalgam und Wasser entjoden dasselbe langsam und schwierig, leicht aber wirkt metallisches Natrium und Alkohol. 22 g des Jodprodukts wurden in Alkohol gelöst und allmählich 10 g Natrium unter Schütteln eingetragen. Sobald die Masse sich durch Salzausscheidung zu verdicken begann, ward tropfenweise Wasser bis zur Lösung zugegeben. So gelang die Reduktion in einigen Stunden recht gut. Durch Abscheiden mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Rektifikation wurde das Produkt rein erhalten.

Thiolen bildet ein farbloses, leicht bewegliches, nicht stark riechendes Oel, welches constant bei 113° C. (corr.) siedet. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₆ S
S	32.63	32.65 pCt.

Das specifische Gewicht beträgt 1.0194 bei 18° C., bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Die Laubenheimer'sche Reaction 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 Theerxylofen, welche die Laubenheimer'sche Reaction 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 Condensationserscheinungen zeigt, lag der Gedanke nicht allzu fern, dass es auch der eigenthümlichen pyrogenen Reaction, 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 ausgezeichnete schöne Indopheninreaction — 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