

## 202. Lambert Weitz: Beiträge zur Kenntniss der Thiophengruppe.

(Eingegangen am 7. April.)

### I. Untersuchung eines bei 78—80° siedenden, aus Theer ohne Behandlung mit Säuren dargestellten Benzols.

Die geringe Menge von Thiophen, welche sich im gewöhnlichen, also bei der Fabrikation mit Schwefelsäure behandelten Theerbenzol findet, sowie die Wahrscheinlichkeit, dass ein aus Theerdestillaten gewonnenes und nicht mit einer Säure in Berührung gekommenes Benzol reichhaltiger an Thiophen sei, veranlasste Hrn. Prof. Dr. V. Meyer, mich zu beauftragen, eine genaue Untersuchung letztgenannten Theerdestillates vorzunehmen.

Ermöglicht wurde dieser Versuch durch das überaus freundliche Entgegenkommen des Hrn. Dr. Weyl, Besitzers der Theerdestillation Lindenhof in Mannheim und Hüningen. Hr. Dr. Weyl hatte die Güte, Hrn. Prof. Meyer einige Kilogramme eines bei 78—80° siedenden Benzols aus Theer zu bereiten, welches nur durch Rektification gereinigt, niemals aber mit einer Säure in Berührung gebracht worden war. — Das schliessliche Resultat meiner Versuche hat Hr. Prof. V. Meyer bereits in seiner ersten Abhandlung über das Thiophen (S. 1475) angeführt. Im Folgenden erlaube ich mir, über diese Versuche zu berichten.

Da es sehr leicht möglich war, dass dem auf obige Weise gewonnenen Theerbenzol Verunreinigungen, Basen etc. beigemischt waren, wodurch die Ausbeute an Thiophen sich verringern konnte, unternahm ich zuerst einen Vorversuch, um zu erfahren, ob sich diese Beimengungen durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure dem Rohöl entziehen liessen.

Zu diesem Behufe wurden 100 ccm des Rohbenzols mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, die salzsaure Lösung abgeschieden und auf dem Wasserbade eingedampft. Es resultirte nur eine sehr geringe Menge einer schwarzen, harzigen Masse. Eine vorherige Behandlung des Rohöls mit verdünnter Salzsäure erwies sich demnach als überflüssig.

Von derselben Substanz wurden dann 500 ccm mit 50 ccm concentrirter Schwefelsäure so lange anhaltend durchgeschüttelt, bis eine Probe des oben schwimmenden Benzols die Indopheninreaktion nicht mehr gab. Letzteres erfolgte nach etwa 2stündigem Schütteln. Die schwefelsaure Lösung wurde vom Benzol getrennt und mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt. Die so erhaltene, braungefärbte und mit harzigen Bestandtheilen verunreinigte saure, wässrige Lösung wurde mit Bleicarbonat neutralisirt, filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft.

Es hinterblieb eine schwarze, pechartige Masse, die sich wegen Klebrigkeit nicht zerreiben liess; dieselbe wurde in Wasser gelöst, das Blei durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt und die Lösung vom Niederschlag abfiltrirt. Das ziemlich eingeeengte Filtrat der freien Sulfosäure wurde nun aus einem Kolben destillirt.

Bei der Destillation des so gewonnenen Oels fand ich in der zwischen 80—90° siedenden Fraktion das gewünschte Thiophen. Das rohe Destillat wurde zur Reinigung unter Abkühlung vorsichtig bis zur alkalischen Reaktion mit Kali versetzt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Zur weiteren Reinigung wurde das erhaltene Produkt einer nochmaligen Destillation unterworfen. Die Ausbeute an Rohthiophen, welche ich so erhielt, war indessen geringer als die, welche aus einem der angewandten Materialmenge gleichen Quantum gewöhnlichen Benzols erhalten wird.

Wie nun schon dieser Versuch zeigt, ist das aus der Fabrik von Hrn. Dr. Weyl erhaltene, vorher mit keiner Säure behandelte Theerbenzol durchaus nicht reichhaltiger an Thiophen, als das gewöhnliche reinste Benzol des Handels.

Eine noch genauere Bestätigung dieses Ergebnisses liefern die quantitativen Schwefelbestimmungen des Dr. Weyl'schen Produktes.

Die nachfolgenden Analysen wurden genau nach der von Hrn. Prof. Dr. V. Meyer angegebenen Methode zur Bestimmung des Schwefelgehaltes im Handelsbenzol vorgenommen<sup>1)</sup>.

Nach diesen Analysen ergab sich für das gewöhnliche Handelsbenzol ein Schwefelgehalt von 0.15—0.2 pCt.

Im Dr. Weyl'schen Produkt fand ich:

	I.	II.
Schwefel	0.161	0.169 pCt.

Es zeigt sich also, dass die Behandlung der Theeröle mit Schwefelsäure, wie sie in der Fabrikation geschieht, denselben wohl Basen und Harze, nicht aber Thiophen entzieht.

Das Theerbenzol des Handels bleibt also zur Zeit das geeignetste Material zur Gewinnung von Thiophen.

Was weiter die Darstellung von Rohthiophen aus dem hierzu dienenden rohen thiophensulfosauren Blei betrifft, so möchte ich Folgendes bemerken:

Bei der Destillation des rohen Bleisalzes aus gläsernen Retorten wurden Letztere, wenn nicht während der Operation, so doch meistens nach einmaligem Gebrauch unverwendbar. Ich versuchte deshalb das feingepulverte Gemisch des thiophensulfosauren Bleisalzes und Salmiak

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1474.

aus einer gewöhnlichen eisernen Röhre zu destilliren. Diese Methode erwies sich als sehr zweckmässig; denn einerseits brauchte man der Destillation, wenn dieselbe einmal begonnen hatte, fast keine weitere Aufmerksamkeit zu schenken, und andererseits gelangte man durch mässiges Erhitzen zu einer durchschnittlich besseren Ausbeute. Das Destillat wurde dann weiter, wie von V. Meyer beschrieben, verarbeitet<sup>1)</sup>. Während die bisherige Methode nur 8.9 pCt. an Ausbeute ergab, erhielt ich nunmehr bis zu 11.5 pCt. des angewandten Bleisalzes.

Eine Analyse des so gewonnenen Rohthiophens ergab einen Thiophengehalt von 54 pCt.

## II. Chlorderivate des Thiophens.

### a) Chlorirung des Rohthiophens.

V. Meyer theilte in einer früheren Abhandlung<sup>2)</sup> mit, dass durch langsames Zugeben von Brom zu Rohthiophen leicht die chemisch reinen Bromderivate erhalten werden. Auf analogem Wege versuchte ich, durch Einleiten von feuchtem Chlorgas in Rohthiophen zu den entsprechenden Chlorderivaten zu gelangen. Zu diesem Zwecke leitete ich durch etwa 20 ccm Rohthiophen eine Stunde lang einen lebhaften Chlorstrom.

Da die Flüssigkeit sich stark erwärmte, wurde dieselbe mit Eiswasser gekühlt.

Das Einwirkungsprodukt wurde hierauf mit alkoholischem Kali behandelt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation der so erhaltenen braungefärbten Flüssigkeit gingen ungefähr zwei Drittel derselben zwischen 80—90° über; offenbar noch unangegriffenes Benzol und Thiophen.

Aus dem Rest waren nach mehrmaligem Fraktioniren zwei bei 130° und 170° (uncorr.) siedende Fraktionen zu gewinnen.

Die so gewonnenen Körper bildeten klare, stark lichtbrechende Oele. Das bei 130° siedende Oel erwies sich als:

#### Monochlorthiophen.

Eine Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> ClS
S	26.66	27.02 pCt.
Cl	30.48	29.89 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1468.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1469.

## Bichlorthiophen.

Eine Analyse des bei 170° siedenden Körpers ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2Cl_2S$
S	20.66	20.94 pCt.
Cl	46.62	46.33 »

Sowohl das Mono- wie das Dichlorsubstitutionsprodukt bilden in ihren äusseren Eigenschaften den entsprechenden Chlorbenzolen ganz ähnliche Körper; sie sind schwere Oele, deren Geruch dem der Chlorbenzole gleicht. Die Indopheninreaktion gaben dieselben äusserst schön.

## b) Darstellung von Tetrachlorthiophen.

Hierzu benutzte ich Dibromthiophen<sup>1)</sup>, das sich ja so leicht rein und frei von Phenylverbindungen erhalten lässt und das ich gerade vorrätig hatte. Man kann auch ebenso gut die bei der Fraktionierung desselben erhaltenen Nebenfraktionen verwenden. Ich leitete durch das Bromid bis zur vollständigen Austreibung des Broms einen starken Chlorstrom.

Da sich das Produkt unter Entwicklung von Bromdämpfen ziemlich erwärmte, so wurde es ebenfalls mit Eiswasser gekühlt.

Das Reaktionsprodukt wurde mit alkoholischem Kali längere Zeit gekocht, um Additionsprodukte zu zerstören, und mit Wasser gewaschen.

Hierbei resultirte eine dunkle Flüssigkeit; dieselbe wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Thierkohle behandelt und über Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers wurde die schwer bewegliche, dunkelbraune Flüssigkeit destillirt. Bei der Destillation zeigte sich bis 200° fast gar kein Vorlauf; bis 245° ging das ganze Produkt als klares, schweres Oel über. Die über 215° siedenden Fraktionen krystallisirten gleich nach dem Erkalten in wunderschönen, langen Nadeln, ganz ähnlich dem Tetrabromthiophen, aus.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt ich die Krystalle chemisch rein; als solche bilden sie ganz weisse, lange, atlasglänzende Spiesse<sup>2)</sup>, die bei 36° schmelzen.

Eine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_4Cl_4S$
S	14.38	14.41 pCt.
Cl	64.04	63.96 »

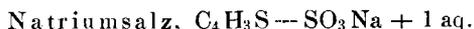
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1469.

<sup>2)</sup> Tetrabrom- und Tetrachlorthiophen sind leicht in grossen, messbaren Krystallen zu erhalten. Es bleibt zu untersuchen, ob dieselben den entsprechenden Benzolderivaten isomorph sind.

## III. Thiophensulfosäure.

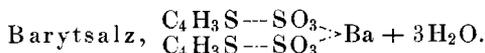
Die von den HHrn. Prof. V. Meyer und Kreis bereits dargestellte, indessen nicht näher untersuchte Thiophensulfosäure unterzog ich durch Darstellung verschiedener Derivate einer eingehenden Untersuchung in Bezug auf ihre Analogie mit der Benzolsulfosäure. V. Meyer und Kreis haben ausschliesslich das Amid der Säure analysirt, einige andere Derivate nur qualitativ charakterisirt. Salze haben sie noch nicht beschrieben.

Die freie Thiophensulfosäure gewann ich auf die von Hrn. Prof. V. Meyer zur Darstellung des chemisch reinen Thiophens angegebene Weise<sup>1)</sup>. Sie ist hygroskopisch und stark sauer.



Thiophensulfosaures Blei wurde mit der äquivalenten Menge Natroncarbonat, beide in wässriger Lösung, versetzt und vom Bleicarbonat abfiltrirt. Die Lösung des thiophensulfosauren Natriums liess ich im Vacuum über Schwefelsäure auskrystallisiren. Nachdem sich das Salz zum grössten Theil in weissen, glänzenden Blättchen ausgeschieden hatte, wurde es auf einem kleinen Filter vermittelst der Saugpumpe von noch vorhandener Mutterlauge befreit, zwischen Fliesspapier abgepresst, über Chlorcalcium getrocknet und analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \text{---} \text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	8.61	8.82 pCt.
Na	12.19	12.36 » (Im wasserfreien Salz.)



Die freie Thiophensulfosäure wurde mit Baryumcarbonat gesättigt, von überflüssigem Baryumcarbonat abfiltrirt und weiter wie das Natriumsalz behandelt.

Das Barytsalz krystallisirt in Warzen und ist in Wasser leicht löslich.

Eine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \text{---} \text{SO}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \text{---} \text{SO}_3 \end{matrix} \text{>Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	10.33	10.44 pCt.
Ba	29.64	29.58 » (Im wasserfreien Salz.)

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1471.

Silbersalz,  $C_4H_3S \text{---} SO_3 Ag + 3H_2O$ .

Silbercarbonat wurde zu freier Thiophensulfosäure gesetzt, so lange man noch ein Aufschäumen erkennen konnte; die Lösung des Silbersalzes wurde hierauf von überschüssigem Silbercarbonat in eine Krystallisirschale abfiltrirt und bei Abschluss des Lichtes im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Das thiophensulfosaure Silber krystallisirt in weissen Blättchen, die sich bald am Licht schwärzen.

Das Salz erwies sich in der weiteren Behandlung als so stark hygroskopisch und zugleich in der Wärme so unbeständig, dass von einer direkten Wasserbestimmung Abstand genommen werden musste; es wurde daher in einem Trockengläschen bis zum constanten Gewicht im Exsiccator gelassen und hierauf der Silbergehalt wie gewöhnlich bestimmt.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S \text{---} SO_3 Ag + 3 aq$
Ag	33.03	33.23 pCt.

Bleisalz,  $C_4H_3S \text{---} SO_3 \text{---} SO_3 \text{---} Pb + H_2O$ .

Zur Darstellung des reinen Bleisalzes verwandte ich das durch Sättigen der rohen Sulfosäure mit Bleicarbonat gewonnene thiophensulfosaure Blei. Das Salz wurde in Wasser gelöst, die Lösung von Unreinigkeiten abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation über Schwefelsäure gestellt. Im lufttrockenen Zustande zeigt das Salz kaum erkennbar krystallinische Form; es ist in Wasser leicht löslich und stark hygroskopisch.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S \text{---} SO_3 \text{---} SO_3 \text{---} Pb + H_2O$
H <sub>2</sub> O	3.8	3.2 pCt.
Pb	38.89	38.77 »

Calciumsalz,  $C_4H_3S \text{---} SO_3 \text{---} SO_3 \text{---} Ca$ .

Dasselbe wurde auf die übliche Weise durch Neutralisation der freien Thiophensulfosäure mit Calciumcarbonat bereitet. Trotz wochenlangem Stehen im Exsiccator wurde dasselbe nicht gewichtsconstant und musste daher von einer Wasserbestimmung abgesehen werden. Das Calciumsalz krystallisirt in schönen, weissen Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind. Die Metallanalyse in dem bei 130° getrockneten Salze ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S \text{---} SO_3 \text{---} SO_3 \text{---} Ca$
Ca	10.74	10.92 pCt.

Thiophensulfochlorid,  $C_4H_3S--SO_2Cl$ .

5 g gepulvertes und wohl getrocknetes thiophensulfosaures Natrium wurden mit  $\frac{1}{4}$  mehr als der theoretischen Menge Phosphorchlorid verrieben, bis die Masse flüssig geworden. Nachdem ich das meiste Phosphoroxchlorid verjagt hatte, brachte ich die Substanz in Eiswasser und extrahirte nach einiger Zeit das Thiophensulfochlorid mit Aether.

Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und mit Thierkohle behandelt; nach dem Verdampfen erhielt ich das Thiophensulfochlorid — das V. Meyer und Kreis schon erwähnt, aber nicht analysirt haben — als ein klares, schweres Oel in reinem Zustande. Sein Geruch ist von dem des Benzolsulfochlorids nicht zu unterscheiden, es siedet ebenfalls wie letzteres unter Zersetzung über  $200^\circ$ . Die Ausbeute ist fast die theoretische.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S--SO_2Cl$
Cl	19.2	19.4 pCt.

Festes Thiophensulfochlorid,  $C_4H_3S---SO_2Cl$ .

Es erübrigt nur noch, eine merkwürdige Beobachtung über die Krystallisation des flüssigen Thiophensulfochlorids mitzuthellen. Bei niedriger Temperatur hatten sich nach längerem Stehenlassen des flüssigen Chlorids ein Mal am Boden des Gefäßes überaus schöne Krystalle abgesetzt. Dieselben hatten einen Schmelzpunkt von  $28^\circ$  und siedeten und sublimirten ohne jegliche Zersetzung. Die Krystalle waren in kaltem wie in warmem Wasser unlöslich, in letzterem bildeten sie schwere Oeltröpfchen. Da ich leider nur sehr wenig von diesen Krystalle erhalten hatte und sich auch keine neuen mehr aus dem flüssigen Chlorid ausscheiden wollten, musste ich von einer weiteren Untersuchung des Körpers absehen.

Eine Schwefel- und Chlorbestimmung ergaben folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S---SO_2Cl$
S	34.93	35.06 pCt.
Cl	20.12	19.45 »

Wegen vollständigen Mangels an Substanz konnte keine zweite Chlorbestimmung vorgenommen werden, indessen dürften bereits obige Resultate genügen, um zu zeigen, dass die Krystalle dieselbe Zusammensetzung wie Thiophensulfochlorid haben. Ob es sich um eine besondere Modifikation oder aber um den Körper in absolut reinem Zustande handelt, möchte ich unentschieden lassen.

Silbersalz des Thiophensulfamids,  $C_4H_3S \cdots SO_2NHAg$ .

Das von V. Meyer und Kreis beschriebene Thiophensulfamid wurde in Alkohol gelöst, mit der theoretischen Menge Silbernitratlösung versetzt und zur Fällung des Silbersalzes bis zur vollständigen Ausscheidung desselben vorsichtig Ammoniaklösung zugegeben. Es fiel ein Niederschlag perlmutterglänzender Schuppen. Nachdem er sorgfältig ausgewaschen war, wurde er im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz stellt einen schönen, weissen, krystallinischen Körper dar.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S \cdots SO_2NHAg$
Ag	39.8	40.0 pCt.

Thiophensulfanilid,  $C_4H_3S \cdots SO_2 \cdots N \leftarrow \begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}$ .

Zur Darstellung desselben brachte ich bei gewöhnlicher Temperatur 2 g Anilin zu 1 g Thiophensulfochlorid und liess das Gemisch einige Stunden stehen. Nachdem die Einwirkung, welche unter Wärmeentwicklung erfolgt, vorüber war, wurde das Anilid — roh eine ölartige Substanz — mit Aether ausgezogen und nach dem Verdampfen des letzteren in verdünntem Alkohol gelöst.

Aus diesem krystallisirt dasselbe in schönen Nadeln und ist nach einmaligem Umkrystallisiren chemisch rein. Es schmilzt bei  $96^\circ$  und lässt sich nicht sublimiren.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S \cdots SO_2 \cdots N \leftarrow \begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}$
S	26.68	26.77 pCt.

Aethyläther der Thiophensulfosäure,  
 $C_4H_3S \cdots SO_2 \cdots O \cdots C_2H_5$ .

Zu ganz reinem, frisch dargestellten Natriumalkoholat wurde langsam die theoretische Menge Thiophensulfochlorid zugegeben und das Gemenge einige Zeit sich selbst überlassen.

Die Einwirkung des Sulfochlorids erfolgt unter bedeutender Wärmeentwicklung.

Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasser behandelt, mit Aether ausgezogen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers erhielt ich den gewünschten Körper als ein gelbliches Oel. Zur vollständigen Trocknung wurde derselbe längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure gelassen und dann analysirt. Der so erhaltene Aethyläther der Thiophensulfosäure hat ähnlich dem entsprechenden Benzolkörper einen schwach weinartigen Geruch.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S \cdots SO_2 \cdots O \cdots C_2H_5$
S	33.26	33.33 pCt.

IV. Thiophensulfinsäure,  $C_4H_3S---SO_2H$ .

Thiophensulfchlorid wurde im mehrfachen Volumen Alkohol gelöst und durch allmählichen Zusatz von Zinkstaub, unter steter Abkühlung, in das Zinksalz der Thiophensulfinsäure verwandelt.

Nachdem das Reaktionsprodukt breiig geworden und den charakteristischen Geruch nach Sulfochlorid nicht mehr zeigte, wurde die Masse bis zur Entfernung der alkoholischen Chlorzinklösung auf einem Filter mit Wasser gewaschen; der Rückstand, ein Gemenge von thiophensulfinsaurem Zink und überschüssigem Zinkstaub, wird in Wasser suspendirt und das Zinksalz vermittelst einer Sodalösung in das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz umgesetzt. Das Natronsalz wurde dann vom überschüssigen Zinkstaub und Zinkcarbonat abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeeengt, nach dem Erkalten mit Salzsäure die Sulfinsäure ausgefällt und mit Aether extrahirt. Die freie Sulfinsäure stellte nach dem Verdampfen des Aethers ein schwach gelb gefärbtes Oel dar, welches stark saure Reaktion zeigte und im Vacuum über Schwefelsäure zu schönen Nadeln erstarrte. Die Säure aus irgend einer Flüssigkeit umzukrystallisiren gelang mir bis jetzt nicht, überhaupt zeichnet sich dieselbe durch eine grosse Unbeständigkeit aus. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich; die Indophenireaktion giebt die Säure in prachtvoller Weise. Die Krystalle zeigen einen Schmelzpunkt von  $67^{\circ}$ .

Die Ausbeute an freier Sulfinsäure war ziemlich gering. Eine Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S---SO_2H$
S	43.17	43.24 pCt.

## Derivate der Thiophensulfinsäure.

Silbersalz,  $C_4H_3S---SO_2Ag$ .

Die freie, krystallinische Sulfinsäure wurde mit Ammoniak neutralisirt und hierauf eine concentrirte Silbernitratlösung bis zur vollständigen Ausfällung des Silbersalzes zugegeben.

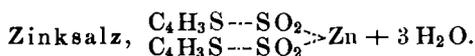
Das so gewonnene Salz stellt nach dem Trocknen einen schönen, weissen, krystallinischen Körper dar.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S---SO_2Ag$
Ag	42.24	42.35 pCt.

Baryumsalz,  $C_4H_3S---SO_2 \xrightarrow{Ba} Ba + 2H_2O$ .

Das Barytsalz wurde auf die übliche Weise durch Neutralisation der in Wasser gelösten Sulfinsäure mit Baryumcarbonat gewonnen. In reinem Zustande bildet das Salz einen schönen, weissen, blättrig krystallinischen Körper, der in Wasser leicht löslich ist.

Gefunden		Berechnet
		für $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \end{matrix} \rightarrow \text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	7.6	7.7 pCt.
$\text{Ba}$	31.67	31.78 » (Im wasserfreien Salz.)



Das rohe Salz wurde auf die bereits bei der Darstellung der Sulfinsäure beschriebene Weise gewonnen. Isolirt wurde dasselbe in der Art, dass das Gemisch von thiophensulfinsaurem Zink und überschüssigem Zinkstaub nach der Entfernung von Chlorzink mit siedendem Wasser ausgezogen wurde. Nachdem der wässrige Auszug auf dem Wasserbade genügend eingeengt war, krystallisirte das Salz in schönen, weissen Blättchen; dasselbe ist in Wasser ziemlich löslich.

Gefunden		Berechnet
		für $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \end{matrix} \rightarrow \text{Zn} + 3 \text{H}_2\text{O}.$
$\text{H}_2\text{O}$	12.94	13.07 pCt.
$\text{Zn}$	17.93	18.10 » (Im wasserfreien Salz.)

Wie alle bisher bekannten Thiophenderivate zeigen auch die hier beschriebenen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Benzolabkömmlingen. Aber sie sind dadurch charakterisirt, dass sie, mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, die tief blaue Farbe der Indophenolösung annehmen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

## 203. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Nitrosophenole.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. April.)

Vor Kurzem habe ich, gestützt auf die von mir gefundene Bildung der Nitrosophenole aus Chinonen und Hydroxylamin, auf die Möglichkeit hingewiesen<sup>1)</sup>, dass die Constitution derselben nicht wie bisher üblich anzunehmen sei, sondern dass die Nitrosophenole als Chinonoxime aufgefasst werden müssten. Für zwei »Nitrosophenole«, nämlich für das  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol und für das  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol, bin ich nun heute in der Lage, entscheidende Argumente zu erbringen, wonach diese Körper sicher als Oximidverbindungen anzusehen sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 215.