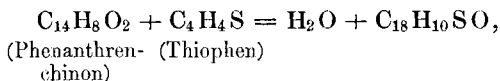


Dieser Farbstoff, welchen mir Hr. Prof. V. Meyer zur weiteren Untersuchung übergab, entsteht nach der Gleichung:



und verhält sich sonst in seinen Eigenschaften, wie zu erwarten, seinem nächst höheren Homologen ähnlich.

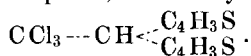
Ueber Zinkstaub destillirt geben beide Farbstoffe Phenanthren.

327. Arnold Peter: Ueber Condensationsprodukte des Thiophens mit Aldehyden, Methylal und Benzylalkohol.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Das Thiophen zeigt in vielen seiner Derivate und Reaktionen eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol, dass es nicht ohne Interesse schien, die Frage zu prüfen, ob dasselbe ähnliche Condensationsprodukte mit Aldehyden und Alkoholen liefere, wie letzteres; zumal inzwischen auch die Anwendbarkeit der Friedel-Crafts'schen Reaktion auf das Thiophen von A. Comey ¹⁾ dargethan wurde und ferner die pyrogene Dithiënylbildung von Nahnsen ²⁾ aufgefunden worden ist. Ueber die von mir angestellten Versuche ist bisher nur eine kurze Andeutung veröffentlicht ³⁾ und erlaube ich mir nun, dieselben zu beschreiben.

Chloral und Thiophen; Dithiënyltrichloräthan,



Das Diphenyltrichloräthan wird nach Baeyer aus Chloral und Benzol mittelst Schwefelsäure erhalten; in ganz analoger Weise wird Dithiënyltrichloräthan nach folgender Vorschrift dargestellt: 10 g Choral und 23 g Rohthiophen (das Gemisch von annähernd gleichen Theilen Thiophen und Benzol) werden in 200 g Eisessig gelöst. Zu dieser Mischung wird das gleiche Volumen eines Gemisches von gleichen Theilen Eisessig und concentrirter Schwefelsäure aus einem Tropftrichter langsam zugegeben, alsdann concentrirte Schwefelsäure zugefügt, bis die Thiophenreaktion (mittelst Isatin und Schwefelsäure) auf-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 590.

²⁾ Diese Berichte XVII, 789.

³⁾ V. Meyer, diese Berichte XVI, 2968.

hört; dabei wird mit Wasser oder Eis gut gekühlt. Sobald die blaue Farbe des Indophenins bei der Probe nicht mehr zu erkennen ist, wird in Wasser gegossen, mit Petroläther ausgeschüttelt, der Auszug mit Soda gewaschen, getrocknet, mit Thierkohle entfärbt und das Ligroin abdestillirt. Es hinterlässt ein gelblich gefärbtes Oel, welches bald zu büschelförmig angeordneten Krystallen erstarrt. Wird die Petrolätherlösung nicht zu stark concentrirt, so können sehr schöne tafelförmige Krystalle erhalten werden. Die Krystalle, von der Mutterlauge abgepresst und ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt, sind analysenrein und lieferten folgende Zahlen:

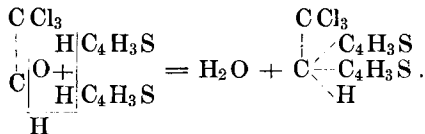
I. 0.1536 g Substanz gaben 0.2414 g BaS O₄, entsprechend 0.03315 g Schwefel.

II. 0.1152 g Substanz gaben 0.1680 g Chlorsilber, entsprechend 0.0415 g Chlor.

III. 0.1708 g Substanz gaben 0.2480 g Chlorsilber, entsprechend 0.06135 g Chlor.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für C ₁₀ H ₇ Cl ₃ S ₂ = CCl ₃ -CH<-C ₄ H ₃ S
S	21.58	—	—	21.55 pCt.
Cl	—	36.02	35.91	35.80 »

Das Dithiänyltrichloräthan ist leicht löslich in Aether, Petroläther Schwefelkohlenstoff, in heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 76° C. Wird dasselbe mit Schwefelsäure und Isatin erhitzt, so tritt eine sehr schöne, violettrothe Färbung ein. Die Farbenreaktion ist so intensiv, dass geringe Spuren dadurch zu erkennen sind. Die Bildung des Dithiänyltrichloräthan erfolgt nach der Gleichung:



Die Ausbeute betrug im besten Falle nicht über 30 pCt. Es war dies auffallend, da beim Arbeiten streng nach obiger Vorschrift die Verharzung auf ein Minimum beschränkt bleibt; dies veranlasste mich, die wässrige Lösung auf Sulfosäuren zu untersuchen. In der That wurden reichliche Mengen des Bleisalzes einer Sulfosäure aus derselben gewonnen, welches »aktiv« war, d. h. beim Erwärmen mit Isatin und Schwefelsäure eine schön blaue Färbung gab. Die geringe Ausbeute an Dithiänyltrichloräthan erklärt sich also dadurch, dass ein grosser Theil desselben als Sulfosäure in Lösung geht.

Dithiényldichloräthylen, $\text{CCl}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \end{smallmatrix}$.

Dasselbe wird wie das Diphenyldichloräthylen Baeyer's aus Dithiényltrichloräthan durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Auf 1 Molekül Dithiényltrichloräthan wird $1\frac{1}{4}$ Molekül Kali angewendet und am Rückflusskühler einige Zeit gekocht. Die Ausbeute ist ziemlich gering, besser aber bei Anwendung von Cyankalium statt Kali. Zur Isolirung wird der Alkohol verdampft, der Rückstand mit Aether behandelt, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und verdampft. Es hinterbleibt ein bräunlich gefärbtes Oel. Reiner wird der Körper erhalten, wenn man den Rückstand nach Verjagen des Alkohols mit Wasserdampf destillirt, wobei Dithiényldichloräthylen als wasserhelles Oel übergeht. Dasselbe ergab bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0.2136 g Substanz gaben 0.3818 g BaSO_4 , entsprechend 0.05243 g Schwefel.

II. 0.2286 g Substanz gaben 0.4062 g BaSO_4 , entsprechend 0.055785 g Schwefel.

III. 0.1354 g Substanz gaben 0.1479 g Chlorsilber, entsprechend 0.036606 g Chlor.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{S}_2 = \text{CCl}_2 : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \end{smallmatrix}$
S	24.57	24.40	—	24.52 pCt.
Cl	—	—	27.02	27.20 »

Das Dithiényldichloräthylen giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine schöne, violettblaue Farbe schon in der Kälte, beim gelinden Erwärmen wird sie besonders schön und bekommt einen Stich ins Rothe. Dithiényldichloräthylen wird — verschieden von Dithiényltrichloräthan — von concentrirter Schwefelsäure verharzt.

Hexabromdithiényltrichloräthan, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{Br}_3\text{S} \\ \text{C}_4\text{Br}_3\text{S} \end{smallmatrix}$.

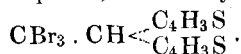
Wird fein gepulvertes oder in Schwefelkohlenstoff gelöstes Dithiényltrichloräthan mit Brom zusammengebracht, so findet unter Erwärmung heftige Bromwasserstoffentwicklung statt. Es wurde nun mit Brom am Rückflusskühler gekocht, bis keine Bromwasserstoffdämpfe mehr entwichen. Das Einwirkungsprodukt war ein brauner Syrup, welcher die Augen aufs Heftigste zu Thränen reizt. Beim längeren Stehen krystallisirt er theilweise. Die Krystalle wurden abgepresst und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. Auf diese Weise wurde ein krystallinisches, weisses Pulver erhalten. Dasselbe, mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, gab, wie nach Analogie mit dem Perbromthiophen

zu erwarten war, gar keine Farbenreaktion, hingegen konnte leicht Schwefel und Halogen nachgewiesen werden. Der Körper ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in siedendem Alkohol, dagegen leicht in Aether und Chloroform. Schmelzpunkt 176° C.

0.0728 g Substanz gaben 0.0422 g BaSO₃, entsprechend 0.005795 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet
		für C ₁₀ HBr ₆ Cl ₃ S ₂ = CCl ₃ · CH<<C ₄ Br ₃ S C ₄ Br ₃ S
S	8.0	8.3 pCt.

Bromal und Thiophen; Dithiényltribromäthan,



Bei der Herstellung dieses Körpers wird ganz die gleiche Vorschrift innegehalten, wie dieselbe für Dithiényltrichloräthan angegeben ist. 1 Molekül Bromal wird mit 2 Molekülen Thiophen condensirt. Der entstehende Körper krystallisirt aus einer nicht zu concentrirten Lösung in sehr schön ausgebildeten kleinen Pyramiden. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist der Körper analysenrein. Schmelzpunkt 101—102° C. In Bezug auf Löslichkeit, Reaktionen u. s. w. verhält sich Dithiényltribromäthan vollkommen analog dem Dithiényltrichloräthan.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

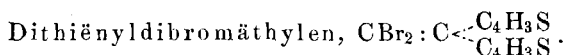
I. 0.0960 g Substanz gaben 0.1046 g BaSO₄, entsprechend 0.01436 g Schwefel.

II. 0.1122 g Substanz gaben 0.1226 g BaSO₄, entsprechend 0.016865 g Schwefel.

III. 0.1658 g Substanz gaben 0.2130 g AgBr + 0.0020 g Silber, entsprechend 0.09211 g Brom.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für C ₁₀ H ₇ Br ₃ S ₂ = CBr ₃ · CH<<C ₄ H ₃ S C ₄ H ₃ S
S	14.96	15.02	—	14.85 pCt.
Br	—	—	55.62	55.68 »

Die Ausbeute ist die gleiche wie beim Dithiényltrichloräthan.



Wird in analoger Weise wie Dithiényldichloräthylen dargestellt, indem Dithiényltribromäthan mit alkoholischer Kalilauge, oder besser Cyankalium, gekocht wird. Die Ausbeute ist bei Anwendung von Kali auch hier gering. Dithiényldibromäthylen ist ein farbloses Oel,

das durch Destillation mit Wasser gereinigt wird. Dasselbe giebt mit Isatin und Schwefelsäure schon in der Kälte eine violettrothe Farbenreaktion, schöner beim gelinden Erwärmen. Von Schwefelsäure wird es ebenfalls verharzt. Die Analyse ergab:

0.0964 g gaben 0.1300 g BaSO₄.

0.1216 g gaben 0.1090 g AgBr und

0.0128 g Ag, entsprechend 0.0558 g Br.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₆ Br ₂ S ₂
S	18.52	18.29 pCt.
Br	45.88	45.71 »

Methylal und Thiophen; Dithiénylmethan, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \end{matrix}$.

Dasselbe wurde in analoger Weise wie Diänylmethan mittelst der Baeyer'schen Reaktion gewonnen. Allein wenn schon bei der Bildung des widerstandsfähigeren Dithiényltrichloräthan die Schwefelsäure sulfurirend auf das gebildete Produkt einwirkte, so war dies hier in einem so bedeutenden Maasse der Fall, dass auch nach vielfältigen Abänderungen die Ausbeute nie 10 pCt. erreichte. Nach folgender Vorschrift wurde die beste Ausbeute erzielt: 2 g Methylal und 9 g Rohthiophen werden in 60 g Eisessig gelöst und dazu langsam ein Gemisch von gleichen Theilen Schwefelsäure und Eisessig tropfen gelassen. Bald färbt sich die Flüssigkeit gelb und nachdem etwa 20 ccm Schwefelsäuregemisch zugesetzt sind, beginnt schon in kurzer Zeit die Verharzung. Bei diesem Punkt angelangt, wird das Produkt in Wasser gegossen und mit Aether ausgeschüttelt; derselbe wird mit Alkali gewaschen, abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt.

Aus dem Destillat wird mit Aether ein Oel isolirt, das sehr angenehm nach Orangen — genau wie Diphenylmethan — riecht. Dasselbe siedet bei 267° und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.1448 g Substanz gaben 0.3716 g BaSO₄, entsprechend 0.05103 g Schwefel.

II. 0.0854 g Substanz gaben 0.2192 g BaSO₄, entsprechend 0.030179 g Schwefel, 0.4062 g CO₂.

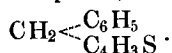
III. 0.1838 g Substanz gaben 0.0840 g Wasser, entsprechend 0.00933 g Wasserstoff.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für C ₉ H ₆ S ₂ = CH ₂ $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \end{matrix}$
C	—	—	60.27	60.00 pCt.
H	—	—	5.05	4.45 »
S	35.28	35.34	—	35.55 »

Wird eine Spur des Oels mit Isatin und Schwefelsäure zusammengebracht, so tritt eine schön rothe Färbung ein, und zwar schon in der Kälte, stärker aber bei gelindem Erwärmen. Wird aber das Oel mit concentrirter Schwefelsäure allein zusammengebracht, so tritt, wie beim Thiophen, sogleich Verharzung ein. Mit rauchender Salpetersäure zersetzt sich der Körper sehr heftig, dennoch muss bei den Schwefelbestimmungen (nach Carius) lange und auf hohe Temperatur erhitzt werden, indem wahrscheinlich Sulfosäuren entstehen, welche schwer zu zersetzen sind.

Der Körper wird, wie gesagt, als Oel erhalten. Ein einziges Mal kam es indess vor, dass das mit Wasserdämpfen destillirte Oel nachher zu spiessigen Krystallen erstarrte, welche den Geruch des Dithiënylmethan resp. Diphenylmethan zeigten, die Reaction mit Isatin und Schwefelsäure gaben und den scharfen Schmelzpunkt 43° C. besaßen. Die Menge der Krystalle betrug aber nur etwa 3 cg. Trotzdem mit peinlichster Sorgfalt versucht wurde, dieselben Bedingungen einzuhalten, gelang es nicht mehr diese Krystalle zu erhalten. Es kann nicht entschieden werden, ob in diesem Fall das Produkt in absolut reinem Zustand vorlag oder ein Isomeres war.

Benzylalkohol und Thiophen; Phenyl-Thiënylmethan,



Dieser Körper wird aus Benzylalkohol und Thiophen durch Condensation mit Zinntetrachlorid, besser aber nach der Methode dargestellt, vermittelt welcher V. Meyer und Wurster aus Benzylalkohol und Benzol Diphenylmethan gewannen. 5 g Benzylalkohol und 6 g reines, mit dem gleichen Volumen Ligroïn verdünntes Thiophen (der Ueberschuss von Thiophen dient zur Beseitigung allen Benzylalkohols) werden in 100 g Eisessig gelöst und dazu das gleiche Volumen eines Gemisches von gleichen Theilen Schwefelsäure und Eisessig gegeben und hernach Schwefelsäure zugefügt, bis die Thiophenreaction nicht mehr eintritt. Dann wird in Wasser gegossen, mit Aether ausgeschüttelt, derselbe gewaschen, abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat wurde mit Aether ein constant siedendes Oel isolirt. Die Abwesenheit von Benzylalkohol ergab sich aus der völligen Indifferenz gegen Acetylchlorid, ferner aus dem constanten Siedepunkt.

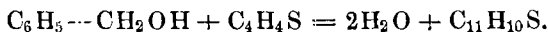
Phenylthiënylmethan bildet ein Oel von sehr angenehmem Fruchtgeruch und dem Siedepunkt 265° C. (corrigirt). Es giebt mit Schwefelsäure und Isatin in der Kälte eine schöne rothe Farbe, welche bei gelindem Erwärmen in ein prachtvolles Fuchsinroth übergeht. Die Analyse ergab:

I. 0.1260 g Substanz gaben 0.1670 g Ba S O₄, entsprechend 0.022963 g Schwefel.

II. 0.1034 g Substanz gaben 0.1370 g BaSO₄, entsprechend 0.018814 g Schwefel.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C ₁₁ H ₁₀ S
S	18.22	18.21	18.39 pCt.

Das Phenylthiénylmethan verharzt mit Schwefelsäure nicht so rasch, und daher resultirt eine bessere Ausbeute. Es zersetzt sich dagegen lebhaft mit rauchender Salpetersäure, trotzdem muss bei Schwefelbestimmungen, wie bei der des Dithiénylmethans, lange und auf hohe Temperatur erhitzt werden. — Die Entstehung des Körpers erfolgt nach der Gleichung:



Zürich, im Mai, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer.

328. M. Ilinski: Zur Dumas'schen Stickstoffbestimmung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie zu Münster.]
(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Dumas'sche Methode der Stickstoffbestimmung ist einer so allgemeinen Anwendung fähig, dass man sich bereits von verschiedenen Seiten bemühte, sie zu einer möglichst einfachen analytischen Operation zu gestalten. K. Zulkowski¹⁾, W. Hanko²⁾, H. Schwarz³⁾, E. Ludwig⁴⁾, H. Schiff⁵⁾, W. Städel⁶⁾ und R. Schmitt⁷⁾ haben für diesen Zweck mehr oder weniger einfache Apparate angegeben. Sie besitzen alle ihre speciellen Vorzüge, jedoch auch nicht ausser Acht zu lassende Nachteile. Theils sind sie ziemlich zerbrechlich, theils mit Gummischläuchen versehen, welche bei längerer Berührung mit concentrirter Lauge undicht und schlüpfrig werden und zu unangenehmen Zwischenfällen Veranlassung geben können; gleichzeitig bedingt ihre Anschaffung, bis auf den von Schmitt angegebene, nicht unerhebliche Ausgaben.

1) Ann. 182, 296 sowie diese Berichte XIII, 1096.

2) Diese Berichte XII, 451.

3) Ebendasselbst XIII, 771.

4) Ebendasselbst XIII, 883.

5) Ebendasselbst XIII, 885.

6) Zeitschrift für anal. Chemie 19, 452.

7) Journal für prakt. Chemie 24, 444.