

496. R. Nahnsen: Untersuchungen in der Thiophengruppe.

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber das Dithiänyl.

Vor einigen Monaten brachte ich¹⁾ in diesen Berichten die Mittheilung von der Entstehung von Dithiänyl $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \\ | \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \end{matrix}$ beim Durchleiten von Thiophen durch glühende Röhren. Da mir damals nur sehr geringe Mengen Dithiänyl zur Verfügung standen, war ich nicht in der Lage, die Analyse, welche einen Mindergehalt an Schwefel von 1.3 pCt. ergeben hatte, zu wiederholen. Nunmehr in den Besitz neuen Materials gelangt, habe ich eine neue Analyse ausgeführt.

0.1143 g Substanz gaben 0.3193 g BaSO₄.

	Gefunden	Ber. f. C ₈ H ₆ S ₂
S	38.40	38.60 pCt.

Das Dithiänyl wurde aus dem rohen Produkt mit Vortheil durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen.

Aus einer heissen Lösung in Alkohol oder Eisessig krystallisirt es leicht in atlasglänzenden Blättchen; der Schmelzpunkt liegt bei 83°, der corrigirte Siedepunkt constant bei 266°.

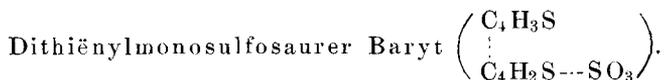
Das Dithiänyl löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure zu einer, im durchscheinenden Licht rothbraun, im auffallenden Licht tiefgrün erscheinenden Flüssigkeit. Beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser scheidet es sich unverändert wieder aus. Es unterscheidet sich hierin sehr vom Thiophen, welches mit Schwefelsäure unter Bildung eines dicken Breies reagiert. Durch vorsichtiges Erwärmen der Lösung in Schwefelsäure mit Isatin entsteht eine schöne violettblaue Lösung. Zur Charakterisirung des Dithiänyls wurde die Sulfosäure und das Perbromsubstitutionsprodukt desselben dargestellt.

Dithiänylsulfosäure, C₈H₅S₂SO₃H.

Eine Lösung von Dithiänyl in dem 20fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure wurde 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, in Wasser gegossen und in bekannter Weise auf das Barytsalz der Sulfosäure verarbeitet. Dasselbe wurde beim Eindampfen seiner Lösung als gelbbraune krystallinische Masse erhalten, welche

¹⁾ Diese Berichte XVII, 789.

an der Luft Wasser anzieht, so dass eine Bestimmung etwaigen Krystallwassergehalts nicht gelingt. Das bei 170⁰ getrocknete Salz erwies sich als

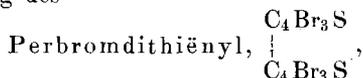


0.3623 g des bei 170⁰ getrockneten Salzes ergaben 0.1355 g BaSO₄.

	Gefunden	Ber. f. (C ₈ H ₅ S ₂ SO ₃) ₂ Ba
Ba	21.68	21.86 pCt.

Das entsprechende Kaliumsalz ist zerfliesslich. Mit Salmiak destillirt, liefert dieses Salz wiederum Dithiänyl, gekennzeichnet durch die fluoreszirende Lösung in Schwefelsäure und die blauviolette Lösung beim Erwärmen mit Isatin und Schwefelsäure.

Zur Darstellung des



wurde eine Lösung von Dithiänyl in Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit  berschussigem Brom erwärmt. Die erhaltene Krystallmasse wurde abfiltrirt und zur Entfernung niedriger, substituirt Bromderivate mit viel Alkohol ausgekocht, das rückständige weissgelbe Pulver aus heissem Benzol umkrystallisirt.

0.06935 g Substanz lieferten 0.1207 g AgBr.

	Gefunden	Ber. für C ₈ Br ₆ S ₂
B	74.13	74.97 pCt.

Das Perbromdithi nyl ist in heissem Alkohol und kaltem Benzol sehr wenig löslich, leicht in kochendem Benzol, aus welcher Lösung es in kleinen Nadeln krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 255⁰ (uncorr.).