

Di-*p*-tolyloxyd wurde auch beim Erhitzen des *p*-Kresols mit Chlorzink, sowie mit Chlorzink-Anilin gebildet.

Anilin und Benzolphenol liefern mit überschüssigem Chlorcalcium bei 300<sup>o</sup> Diphenylamin, aber nur in geringen Mengen.

Diphenylamin entsteht ferner, und zwar in Begleit von metallischem Antimon und harziger Substanz, bei der Einwirkung von dreifach Chlorantimon schon auf Anilin allein, aber um Vieles reichlicher auf ein Gemisch von Anilin und Benzolphenol.

Zur Umsetzung des Anilins mit reinem salzsaurem Salz gesellt sich in diesem Falle noch die Reaktion mit dem Phenol.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

#### 565. Victor Meyer: Herstellung des reinen Thiophens.

(Eingegangen am 13. November.)

Die Bereitung des Rohthiophens, d. i. eines Gemisches von annähernd gleichen Mengen Benzol und Thiophen, ist nach meinen früheren Publikationen leicht, während die Herstellung des reinen Thiophens aus diesem Rohprodukt eine mühevoll und mit Verlusten verbundene Operation ist.

Im letzten Sommer angestellte Versuche haben aber gelehrt, dass es möglich ist, direkt aus Theerbenzol in einmaliger Operation ein reines, benzolfreies Thiophen zu gewinnen. Die Darstellung des reinen Präparats wird hierdurch zu einer Operation, welche nicht schwieriger ist, als die Gewinnung des Rohthiophens.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass man, durch Beschränkung des angewandten Quantums Schwefelsäure beim Ausschütteln, das Theerbenzol in der Art extrahiren kann, dass nur Thiophen, dagegen kein Benzol mit in Lösung geht. Die so gewonnene Sulfosäure liefert dann bei der trocknen Destillation sofort chemisch reines Thiophen.

Wenn auch hierbei selbstredend nicht alles Thiophen des Theerbenzols gewonnen wird, sondern ein Theil desselben in dem extrahirten Benzol zurückbleibt, so bietet das Verfahren doch den grossen Vortheil, dass nunmehr die weitere umständliche Reindarstellung des Thiophens fortfällt.

Die Versuche mussten naturgemäss im grösseren Maassstab angestellt werden und erschienen daher für Vornahme im Laboratorium nicht geeignet. Sie sind theils in der chemischen Fabrik Griesheim

bei Frankfurt a/M., theils in der Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans & Co., Mainkur, angestellt worden.

Hrn. Direktor Dr. Stroof in Griesheim sowie Hr. Dr. Leo Gans in Frankfurt a/M. bin ich für ihre freundliche Beihilfe zu grossem Danke verpflichtet.

2000 kg reines, innerhalb der Grenzen eines halben Grades siedendes Theerbenzol wurden während sechs Stunden mit 100 kg concentrirter Schwefelsäure andauernd geschüttelt und die schwarze Säureschicht, deren Menge 90 kg betrug, abgesondert. Von dieser Säure wurde nur ein Theil, 20 kg, in üblicher Weise auf Bleisalz verarbeitet und so 3.2 kg eines Rohsalzes gewonnen, welches bei der trocknen Destillation mit Salmiak chemisch reines Thiophen lieferte. Aus je einem kg des Bleisalzes werden 135 g Thiophen erhalten. Das verarbeitete Quantum von Benzol, das im Ganzen 14.4 kg Bleisalz liefert, giebt also schliesslich 1944 g reines Thiophen. Das letztere, durch einmalige Destillation gereinigt, ergab bei der Analyse:

	Berechnet für $C_4H_4S$	Gefunden
Schwefel	38.1	37.9 pCt.

Es war also Benzol nicht in nachweisbarer Menge demselben beigemischt.

Von grösster Wichtigkeit ist es, die schwarze Säureschicht nach dem Ausschütteln sofort mit Wasser zu verdünnen, da sie sonst über Nacht vollständig verkohlt.

Bei einem zweiten, anscheinend in ganz derselben Weise geleiteten Versuche wurde ein Bleisalz erhalten, das ein Thiophen von 37.4 pCt. Schwefelgehalt ergab.

Da sich für  $C_4H_4S$  38.1 pCt. berechnen, so enthielt in diesem Falle das Präparat 98.2 pCt. reines Thiophen.

Will man daher ganz sicher gehen, so empfiehlt sich eine noch etwas weiter gehende Verringerung des Schwefelsäurequantums. Man erhält dann, wie beim ersten Versuch, unbedingt sogleich ein hundertprocentiges Thiophen. Zum Belege das Folgende: 400 kg Benzol, 2 Stunden lang mit 16 kg Schwefelsäure geschüttelt, gaben ein zwar schwarzes und sehr schmieriges Bleisalz, das aber keine Spur Benzolverbindungen enthielt. Es ward, da es sich nicht pulvern liess, mit Schwefelwasserstoff entbleit und die Säure in's Ammonsalz übergeführt. Letzteres, destillirt, gab reines Thiophen:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	38.1	38.04 37.90 pCt.

Da die Darstellung des reinen Thiophens nunmehr durch diese Beobachtungen zu einer einfachen Operation geworden ist, so sind eine

Anzahl von Versuchen, die unter Anwendung des Rohprodukts nicht ausführbar waren, in Angriff genommen worden. Für die meisten Zwecke aber wird man sich, in Rücksicht auf die bessere Ausbeute bei der Gewinnung, auch fernerhin des circa 60procentigen Rohthiophens bedienen können.

Zürich, im Juni 1884.

### 566. Arnold Peter: Ueber Acetothiënon und einige Derivate.

(Eingegangen am 13. November.)

Vor einiger Zeit machte ich die Mittheilung<sup>1)</sup>, dass unter der Anwendung der Baeyer'schen Reaction zwischen Aldehyden und Thiophen ganz analoge Condensationsprodukte entstehen, wie zwischen Aldehyden und Benzol. Ueber die Anwendbarkeit der Friedel-Crafts'schen Reaction hatte bereits Hr. Comey Bericht erstattet<sup>2)</sup>, welcher aus Benzoylchlorid und Thiophen mittelst Aluminiumchlorid zum Phenylthiënylketon gelangte. Da Hr. Comey in Folge seines Wegzugs von Zürich dieses Studium nicht mehr verfolgte, so hatte mein hochverehrter Lehrer Hr. Prof. V. Meyer die Güte mir dieses Gebiet zur Bearbeitung zu überlassen.

#### Acetylchlorid und Thiophen.



Wird der Vorschrift gemäss, welche Comey zur Darstellung des Phenylthiënylketons befolgte, 20 g Rohthiophen (50 pCt. Thiophen) und 9 g Acetylchlorid nach und nach mit 1.5 g Aluminiumchlorid versetzt, so findet reichliche Salzsäureentwicklung statt und es kann nach dem Vollenden der Reaction leicht das Methylthiënylketon erhalten werden. Allein während nach dieser Vorschrift höchstens 30 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten werden wird nach folgender Methode mit Leichtigkeit 50 pCt. der Theorie entsprechend erhalten: 10 g Thiophen (98 pCt. Thiophen) und 9.1 g Acetylchlorid werden in 50 g Petroläther gelöst und es wird Aluminiumchlorid zugegeben bis die Salzsäureentwicklung lebhaft vor sich geht. Von Zeit zu Zeit setzt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1341.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 790.