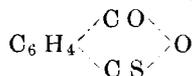


durch direkte Reduktion von Phtalsäureanhydrid und drittens durch obige Reaktion.

Eine Modification der letzteren haben wir noch beobachtet. Man kann das Phtalsäureanhydrid durch Thiophthalsäure ersetzen. Die Condensation unter Austritt von Schwefelwasserstoff erfolgt wesentlich leichter als die Diphtalylbildung aus Phtalid und Phtalsäureanhydrid. Schon beim Erwärmen eines Gemenges von Phtalid und Thiophthalsäureanhydrid auf 100° bemerkt man das Auftreten von Schwefelwasserstoff. Bei der Temperatur von 218° ist sie sehr reichlich, während beim Erhitzen von Phtalid und Phtalsäureanhydrid bis zur Temperatur des Naphtalinsiedepunktes nach 7 Stunden keine nachweisbare Menge von Diphtalyl entstanden war.

Die Condensation des Phtalids und der Thiophthalsäure beweist auch, dass das Anhydrid der letzteren folgender Formel



entsprechend zusammengesetzt ist, wie dies schon von dem Einen¹⁾ von uns in einer gemeinschaftlichen Arbeit mit Zschokke angenommen wurde.

Es scheint sich auch gleichzeitig etwas geschwefeltes Diphtalyl zu bilden, doch müssen hierüber noch weitere Versuche gemacht werden.

Genf, Universitätslaboratorium.

612. K. E. Schulze: Ueber ein einfaches Verfahren zur Gewinnung von Thiotolen und Thioxen.

(Eingegangen am 10. December.)

Im letzten Heft dieser Berichte veröffentlichte V. Meyer ein Verfahren zur Gewinnung von Thiophen, das aber immer noch an den Umständen leidet, dass man bei der Darstellung des sulfosauren Bleisalzes mit grossen Mengen Flüssigkeit operiren muss und bei der Rückverwandlung der Sulfosäure durch trockne Destillation ihres Ammoniumsalzes ziemlich bedeutende Verluste wohl kaum zu umgehen sind. Da mir gerade Xylol- und Toluolreinigungssäure zu Gebote standen, so versuchte ich, aus ihnen direkt durch Destillation mit Wasserdampf die Thiocarbene abzuschneiden. Gleich der erste Versuch überzeugte mich von der Möglichkeit, diese Reaktion zu dem angegebenen Zweck

¹⁾ Graebe und Zschokke, diese Berichte XVII, 1175.

verwerthen zu können. Ich erhielt aus 1000 g Reinigungssäure etwa 20 g eines von circa 134 — 142° siedenden Oels, das die Laubheimer'sche Reaction in ausgezeichneter Weise zeigte. Dabei war ich so verfahren, dass ich in die auf etwa 100° erhitzte Säure den Wasserdampf in mässig starkem Strahl eintreten liess, wobei aber Ströme von schwefliger Säure unausgesetzt entwichen.

Da dieser letztere Umstand unzweideutig auf eine partielle Zersetzung der Sulfosäure des Thioxens hindeutete, so versuchte ich, durch geeignete Verdünnung zu einem günstigeren Resultat zu gelangen. 3500 g der Reinigungssäure wurden in einem 4 Liter-Kolben mit 700 g siedenden Wassers gemengt und sofort Wasserdampf in langsamem Strom eingeleitet. Dabei destillirten während der ersten Viertelstunde 365 g Oel über.

Da in der Folge nur wenig Oel überging, unterbrach ich die Dampfzufuhr.

Das erhaltene Produkt begann bei etwa 135° zu siedend und gingen bei 138° 90 pCt. über. Der Rest bestand aus höher siedendem Oel und polymerisirten Kohlenwasserstoffen. Eine Schwefelbestimmung in dem abdestillirten Rohthioxen gab folgendes Resultat: 0.5475 g Substanz ergaben 0.505 g BaSO₄, entsprechend einem Reingehalt von 44.4 pCt. Thioxen.

Bei der Behandlung der verdünnten Sulfosäure mit Wasserdampf war schweflige Säure nur in ganz untergeordneter Menge aufgetreten, dagegen die Ausbeute an Oel von 2 auf über 9 pCt. gestiegen. Hierbei muss ich noch bemerken, dass ich die Reinigungssäure nicht vorher von dem mechanisch beigemengten Xylol befreit habe, das etwa 20 pCt. des überdestillirten Oels ausmachen mochte. Wie schon erwähnt, giebt das Produkt mit Phenanthrenchinon die Laubheimer'sche Reaction, ferner beobachtete ich mit Isatin und Schwefelsäure eine intensive Rothfärbung. Jod wirkt bei Gegenwart von Quecksilberoxyd leicht und glatt auf das Rohthioxen ein, doch habe ich nach dieser Richtung hin jeden weiteren Versuch unterlassen, um nicht dem Arbeitsgebiete des Herrn V. Meyer zu nahe zu kommen.

Toluolreinigungssäure wurde in gleicher Weise erst unverdünnt, hernach mit 20 pCt. Wasser versetzt, der Behandlung mit Wasserdampf unterworfen. Hier traten dieselben Erscheinungen auf, nur zeigte sich die Thiotolensulfosäure weit zersetzlicher. Als ich ohne Verdünnung arbeitete, erhielt ich fast gar kein Oel, dagegen um so mehr schweflige Säure. Auch nach dem Verdünnen mit Wasser war die Bildung von schwefliger Säure nicht ganz zu umgehen, doch gestaltete sich hier die Ausbeute an rohem Thiotolen beträchtlich besser. Ich erhielt durchschnittlich 4 pCt. der angewandten Säure, doch war der Siedepunkt desselben längst nicht so constant, wie beim Roththioxen.

Durch Rektifikation in einem kleinen Colonnenapparat erhielt ich aber sofort ein von 111 — 113° siedendes Produkt: in Summa 500 g aus 18 kg Reinigungssäure, oder 2.77 pCt. Bei einer Schwefelbestimmung ergaben 0.4955 g: 0.263 g BaSO₄ entsprechend einem Gehalt von 22.3 pCt. Thiotolen.

Der gewonnene Vorlauf, wesentlich um 80° siedend, gab mit Isatin und Schwefelsäure die bekannte prächtige Blaufärbung und enthielt also jedenfalls Thiophen. Hierdurch erscheint es mir möglich, auch diesen Körper in gleicher Weise darzustellen. Sobald ich in den Besitz geeigneter Reinigungssäure gelangt sein werde, gedenke ich die Versuche wieder aufzunehmen und vornehmlich danach zu streben, sofort reine Produkte zu erhalten. Bei der Gewinnung von Rohthioxen und Rohthiotolen gewährt dies obige Verfahren schon jetzt bedeutende Vortheile gegenüber den früher von V. Meyer bekannt gegebenen.

Ferner möchte ich mir eine gleiche Behandlung von Naphtalin- und Phenolreinigungssäure vorbehalten.

Mannheim, den 8. December 1884.

613. August Bernthsen: Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe.

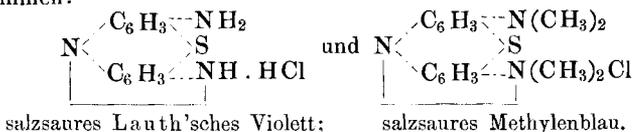
[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

[Vierte Mittheilung.]¹⁾

(Eingegangen am 11. December.)

Zur Constitution des Lauth'schen Violett und des Methylenblau.

In einer früheren Mittheilung²⁾ sind die Thatsachen besprochen worden, aus welchen man schliessen darf, dass dem Lauth'schen Violett und dem Methylenblau die nachstehenden Constitutionsformeln zukommen:



¹⁾ Seit meiner letzten Mittheilung über Lauth'sches Violett, dessen Isomeres und Methylenblau und deren Beziehungen zum Thiodiphenylamin, hat sich das gefundene thatsächliche Material so vermehrt, dass von einer ausführlichen Mittheilung desselben in diesen Berichten abgesehen werden musste, die demnächst in Liebig's Annalen erfolgen wird. Es ist daher heute in dieser und den nachfolgenden Mittheilungen über einige der wichtigsten erhaltenen Resultate berichtet.

Bernthsen.

²⁾ Diese Berichte XVII, 611; vergl. auch XVI, 2896 und 1025.