

## 111. J. Langer: Ueber isomere Sulfosäuren des Thiophens.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup>, welche die Isomerieverhältnisse in der Thiophenreihe behandelte, habe ich eine Mono- und eine Disulfosäure des Dibromthiophens erwähnt. Da diese Verbindungen noch nicht näher charakterisirt worden sind, so habe ich mich in letzter Zeit mit ihrem Studium eingehender beschäftigt, und gebe hier die Resultate dieser Untersuchung.

Dibromthiophenmonosulfosäure,  $(C_4SBr_2H)SO_3H$ .

Das von mir schon früher beschriebene dibromthiophenmonosulfosaure Blei wurde durch Behandlung mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron in der Wärme in das Natriumsalz überführt und dieses nach dem Trocknen bei  $120^\circ C.$  in der bekannten Weise mittelst fünffach Chlorphosphor in das Chlorid verwandelt.

Nach dem Abdunsten des Aethers, durch welchen dasselbe dem in Wasser gegossenen Reaktionsgemische entzogen worden war, hinterblieb es als ein gelbliches Oel vom charakteristischen Geruche der Sulfochloride. Da es auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrte, wurde es mittelst Ammoncarbonat in das Amid überführt; das überschüssige kohlen-saure Ammoniak wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt, die Reaktionsmasse in heissem Wasser gelöst und durch Eindampfen diese Lösung etwas concentrirt, wobei das Amid in schönen, filzigen Nadeln ausfiel, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurden. Auf diese Weise bekam man den Körper vollkommen weiss. Er besitzt einen Schmelzpunkt von  $146.5 - 147^\circ C.$ , ist in kaltem Wasser kaum und auch in heissem Wasser etwas schwierig löslich, so dass schon beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung der grösste Theil in Form von Nadeln ausfällt.

Eine Analyse ergab folgende Werthe:

Berechnet für  $C_4SBr_2H \dots SO_2 \dots NH_2$ : 49.844 pCt. Brom.

Gefunden: 0.1434 g Substanz gaben 0.1687 g Bromsilber

= 0.0717872 g Brom = 50.06 pCt.

Durch Reduktion der Dibromthiophenmonosulfosäure mit Natrium-amalgam habe ich die  $\beta$ -Thiophenmonosulfosäure erhalten, deren Chlorid und Amid ich schon in meiner früheren Arbeit erwähnt habe. Zur näheren Charakterisirung dieser Verbindung habe ich sie nun

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1571.

noch in freiem Zustande untersucht, sowie auch ein Salz derselben dargestellt.

#### Freie $\beta$ -Thiophenmonosulfosäure, $C_4SH_3 \cdot SO_3H$ .

Das bereits früher ausführlicher beschriebene Chlorid derselben wurde durch Kochen mit Wasser am Rückflusskühler zerlegt und die gebildete freie Salzsäure durch Zufügen von in Wasser aufgeschlämmtem Silberoxydhydrat gefällt. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Lösung des Silbersalzes wurde dann das Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt, der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt und die Flüssigkeit eingedampft. Man erhielt so die freie Säure als weisse, krystallinische, an der Luft zerfliessliche Masse von stark saurer Reaktion und stark saurem Geschmacke, die sich in kaltem Wasser leicht löste. Mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, gab dieselbe eine prachtvoll kornblumenblaue Färbung.

#### $\beta$ -Thiophenmonosulfosaures Baryum, $(C_4SH_3SO_3)_2Ba$ .

Dieses wurde durch Sättigung der Lösung der freien Säure in Wasser mit kohlensaurem Baryt in der Siedhitze bereitet. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung schied sich ein Salz in kleinen, weissen Kryställchen aus. Für die Analyse wurde dasselbe einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, auf der Thonplatte gut abgepresst und kurze Zeit im Exsiccator getrocknet.

Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser und es kommt ihm die Formel  $(C_4SH_3SO_3)_2Ba$  zu.

Eine Analyse ergab:

Berechnet: 29.58 pCt. Baryum.

Gefunden: 0.1703 g lufttrockenes Salz gaben 0.0859 g  $BaSO_4$ ,  
entsprechend 0.0505077 g Baryum oder 29.65 pCt. Baryum.

Die Eigenschaften des Salzes sind schon oben geschildert.

Zu erwähnen ist nur noch, dass dasselbe schon in kaltem Wasser ziemlich, sehr leicht aber in heissem Wasser löslich ist.

#### Entbromung der Dibromthiophendisulfosäure.

Bei der bemerkenswerthen Leichtigkeit, mit welcher die Entbromung der Dibromthiophenmonosulfosäure vor sich geht, war es von Interesse, in dieser Hinsicht auch die Dibromthiophendisulfosäure zu untersuchen, welche man aus dem Anhydride derselben durch Verseifung mit Alkalien erhält. Der eingeschlagene Weg ist kurz folgender:

Das Anhydrid der Dibromthiophendisulfosäure wird durch Kochen mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Aetznatron verseift und so eine Lösung von dibromthiophendisulfosaurem Natrium erhalten.

Dieselbe lässt sich ganz in derselben Weise wie die Monosulfosäure sehr leicht mittelst Natriumamalgam entbromen. Concentriert man nämlich die Lösung des Natriumsalzes durch Eindampfen einigermaassen und trägt unter gutem Umschütteln allmählich Stücke von 5 pCt. Natriumamalgam ein, so erwärmt sich die Flüssigkeit meist selbst genügend (eventuell wird etwas erhitzt), und das Amalgam zergeht rasch. Man fährt nun mit dem Zusatze desselben so lange fort, bis es nur noch langsam zerfliesst. Auch hier ist das Ende der Entbromung dann erreicht, wenn das Amalgam lange unangegriffen in der Flüssigkeit bleibt. Die sichere Ueberzeugung liefert übrigens eine schon bei der Monosulfosäure ausführlicher beschriebene Prüfung. Hier ergab dieselbe kein Brom mehr in der entbromten Lösung.

Nach Neutralisation der vom Quecksilber abgossenen Flüssigkeit mit Salzsäure wurde zur Trockene gebracht, und das Gemenge des Natriumsalzes mit Kochsalz und Bromnatrium, ohne weitere Trennung der organischen Körper von den unorganischen, durch Verreiben mit Chlorphosphor unter Erwärmung wiederum in das Chlorid überführt. Die über Chlorcalcium getrocknete, ätherische Lösung desselben hinterliess nach dem Verjagen des Aethers in der That das Chlorid einer neuen Thiophendisulfosäure.



Der Körper krystallisirt in kleinen Schuppen oder Blättchen, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether unter Anwendung von Thierkohle blendend weiss und vollkommen rein erhalten wurden. Die Verschiedenheit des Körpers von einem anderen, von Hrn. Jaekel im hiesigen Laboratorium durch direkte Sulfurirung dargestellten Chloride ergab eine Bestimmung des Schmelzpunktes: Beim Erhitzen blieb der oben geschilderte Körper zunächst bis über 130° C. weiss und unverändert, um sich von 140° an zu bräunen und unter Schwarzfärbung endlich bei 148—149° C. zu schmelzen, während das von Hrn. Jaekel dargestellte Präparat sich schon bei 70° C. verflüssigt.

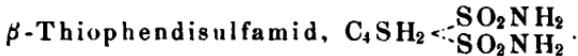
Das Disulfochlorid ist in Aether leicht löslich und zeigt den charakteristischen Geruch dieser Körperklasse. Mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, giebt der Körper eine blauviolette Färbung.

Eine Analyse der Verbindung bestätigte die oben aufgestellte Formel:

Berechnet für  $C_4SH_2 \begin{array}{l} \leftarrow S O_2 Cl \\ \leftarrow S O_2 Cl \end{array}$ : 25.266 pCt. Chlor.

Gefunden: 0.1485 g Substanz gaben 0.1505 g Chlorsilber, entsprechend 0.037231 g Chlor oder 25.07 pCt. Chlor.

Die neue Disulfosäure wurde des weiteren noch durch ihr Amid charakterisirt.



Dieses wurde aus dem soeben beschriebenen Chlorid durch Verreiben desselben mit festem, kohle-sauren Ammoniak unter Erwärmen auf dem schon mehrmals erwähnten Wege dargestellt und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Beim Eindampfen der Lösung schied es sich bald in Form ziemlich grosser, weisser Nadeln aus, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem dagegen leichter löslich sind. Während ein von Hrn. Jaekel aus dem vorhin erwähnten Chloride gewonnenes Amid einer isomeren Disulfosäure einen Schmelzpunkt von  $213^{\circ}C.$  zeigt, färbte sich der oben beschriebene Körper von  $240^{\circ}C.$  an immer dunkler, um endlich oberhalb  $280^{\circ}C.$  unter starker Schwärzung zu schmelzen.

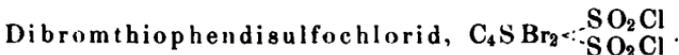
Eine Analyse bestätigte die oben aufgestellte Formel.

0.1165 g Substanz ergaben 12.2 ccm feuchten Stickstoff bei dem Barometerstande von 731 mm und der Temperatur  $16^{\circ}C.$ , d. i. in Procenten 11.73 pCt. Stickstoff.

Berechnet: 11.57 pCt. Stickstoff.

Ueber eine ausführlichere Charakterisirung der neuen Säure durch weitere Derivate hoffe ich bald berichten zu können.

Auch von der schon des Oefteren erwähnten Dibromthiophendisulfosäure wurden einige weitere Abkömmlinge dargestellt.



Behandelt man das durch Verseifung des Anhydrides mit Aetznatron und Eindampfen der erhaltenen Lösung gewonnene Natriumsalz direkt mit Chlorphosphor unter gelindem Erwärmen, so bildet sich das Chlorid der Dibromthiophendisulfosäure, welches sich beim Eingiessen der Masse in Wasser anfangs als zähes Oel abscheidet, bald aber fest wird. Durch Aether dem Wasser entzogen, über Chlorcalcium in der ätherischen Lösung getrocknet, bleibt dasselbe nach Wegnahme des Aethers in prächtigen, atlasglänzenden Nadeln zurück, welche den Geruch der Sulfochloride nur sehr schwach zeigen. Durch Umkrystallisiren aus Aether unter Zuhilfenahme von Thierkohle kann der Körper vollkommen rein und glänzend weiss erhalten werden. Er besitzt einen Schmelzpunkt von  $215^{\circ}C.$ , ist jedoch bei dieser Temperatur schon stark geschwärzt, nachdem er um  $180^{\circ}C.$  sich zu bräunen angefangen hat. In Aether löst sich die Verbindung, jedoch etwas schwerer als die bereits erwähnten Chloride.

Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab folgende Werthe:

Berechnet für  $C_4SBr_2 \cdot \begin{matrix} SO_2Cl \\ SO_2Cl \end{matrix}$ : 21.867 pCt. Schwefel.

Gefunden: 0.1317 g Substanz ergaben 0.2089 g  $SO_4Ba$ , entsprechend 0.02869 g Schwefel oder 21.79 pCt.

Dibromthiophendisulfamid,  $C_4SBr_2 \cdot \begin{matrix} SO_2NH_2 \\ SO_2NH_2 \end{matrix}$

Wird das Sulfochlorid mit festem, kohleisuren Ammoniak innig verrieben und erwärmt, so geht es in das Amid über.

Dieser Körper ist selbst in kochendem Wasser fast ganz unlöslich, so dass er beim Aufnehmen des Reaktionsgemisches mit solchem als schweres, sandiges Pulver zurückbleibt. Es gelingt nur äusserst schwer, die Verbindung aus sehr viel kochendem Wasser umzukrystallisiren. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb  $270^0$  C.; übrigens färbt sich der Körper bei diesem hohen Erhitzen sehr dunkel. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren und eine Analyse konnten wegen zu geringer Mengen, die bisher erhalten wurden, noch nicht gemacht werden. Doch ist die neuerliche Darstellung bereits im Gange.

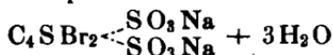
Dibromthiophendisulfosaures Blei,  $C_4SBr_2 \cdot \begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \end{matrix} Pb$ .

Zur Darstellung dieses Salzes wird das Anhydrid der Säure am besten durch anhaltendes Kochen mit einer concentrirten Lösung von Barytwasser unter Zusatz von überschüssigem festen Aetzbaryt in das Baryumsalz überführt und dieses durch Schwefelsäure zerlegt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit, ein Gemenge von freier Sulfosäure mit Schwefelsäure, wird in gewöhnlicher Weise auf Bleisalz verarbeitet. Beim Einengen der heissen Lösung fällt dasselbe bald in schönen, glänzenden Blättchen aus, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und nochmals aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Man erhält so einen sehr beständigen, gut krystallisirten Körper, der in kaltem Wasser schwierig, in heissem aber leicht löslich ist. Eine Analyse des lufttrockenen Salzes ergab Zahlen, welchen die Formel  $C_4SBr_2(SO_3)_2Pb$  entspricht.

Gefunden: 0.0947 g Substanz ergaben 0.0476 g  $PbSO_4$ , entsprechend 0.03251 g Blei oder 34.33 pCt. Blei.

Berechnet: 34.102 pCt. Blei.

Dibromthiophendisulfosaures Natrium,



Durch Verseifung des Anhydrides der Dibromthiophendisulfosäure mit Natronlauge wird ein Gemenge von sulfosaurem Natrium mit Aetzatron erhalten. Da eine Trennung dieser beiden Körper wegen der

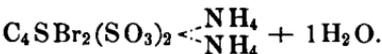
Leichtlöslichkeit des Natriumsalzes auch in kaltem Wasser nicht gelingt, wurde behufs Reindarstellung des letzteren so vorgegangen, dass überschüssiges Anhydrid mit einer zur vollständigen Auflösung nicht genügenden Menge von Natronlauge längere Zeit gekocht und nach dem Verdünnen mit Wasser von dem noch unangegriffen gebliebenen Anhydride abfiltrirt wurde. Das Filtrat enthielt eine Lösung von reinem Natriumsalz, frei von Aetznatron. Durch Eindampfen gewinnt man den Körper, der aus Wasser umkrystallisirt, prächtig seiden-glänzende, sternförmig angeordnete Nadeln bildet; wie bereits bemerkt, sind dieselben selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Eine Analyse des gut abgepressten und einige Zeit im Exsiccator gestandenen Salzes ergab, entsprechend der Formel:  $C_4SBr_2 \cdot \begin{matrix} SO_3Na \\ SO_3Na \end{matrix} + 3H_2O$ , folgende Werthe:

Wasser	}	Berechnet (für 3 Moleküle): 10.80 pCt. Wasser.
		Gefunden: 0.1288 g Substanz gaben durch Trocknen bei 130° C. 0.0142 g Wasser ab, entsprechend 11.02 pCt. Wasser.
Natrium	}	Berechnet: 10.31 pCt. Natrium.
		Gefunden (im wasserfreien Salz): 0.1146 g Substanz gaben 0.03656 g $Na_2SO_4$ , entsprechend 0.0118436 g Natrium oder 10.33 pCt.

Dibromthiophendisulfosaures Ammonium,



Auch durch Kochen mit Ammoniakflüssigkeit lässt sich das Anhydrid verseifen. Nach dem Verdampfen zur Trockene braucht man nur, um von etwa auch gebildetem Amid und sonstigen Verunreinigungen zu trennen, mit kaltem Wasser aufzunehmen, in welchem sich das Ammoniaksalz, wenn auch schwerer, wie das Natriumsalz, doch vollständig löst. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle erhält man endlich in mikroskopischen Kryställchen ein prächtig atlasglänzendes Salz. Der Körper krystallisirt mit einem Moleküle Wasser, und es kommt ihm sonach die Formel zu:



Analyse:

Wasser	}	Berechnet (für 1 Molekül): 3.96 pCt. Wasser.
		Gefunden: 0.1125 g Substanz gaben bei 130° C. 0.0042 g Wasser ab, entsprechend 3.74 pCt. Wasser.
Stickstoff	}	Berechnet: 6.42 pCt.
		Gefunden (im wasserfreien Salz): 0.1083 g Substanz gaben 6.60 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 723 mm Barometerstand, d. i. also 6.73 pCt. Stickstoff.

Freie Dibromthiophendisulfosäure,  $C_4SBr_2 \begin{matrix} \text{SO}_3H \\ \text{SO}_3H \end{matrix}$ .

Diese wird dargestellt durch Fällung einer wässrigen Lösung des vorhin beschriebenen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Beim Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit hinterbleibt die freie Säure als feste, krystallinische, an der Luft recht beständige, weisse Masse, die sich in Wasser leicht löst, und saure Reaktion sowie schwach sauren Geschmack zeigt.

### Sulfurirung des Monojodthiophens.

Es ist endlich noch der Versuche, Monojodthiophen zu sulfuriren, Erwähnung zu thun. In einer früheren Mittheilung hat Herr Nahnsen darauf hingewiesen, dass man aus Monojodthiophen mit Hülfe der Wurtz'schen Chlorkohlensäureäthersynthese die  $\beta$ -Monocarbonsäure erhalten kann. Demnach kommt also dem Monojodthiophen die  $\beta$ -Stellung zu.

Diese Stellung des Jodatoms regt die Frage an, welche der beiden Monosulfosäuren ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -) durch Sulfurirung des Jodthiophens und nachherige Entjodung des Körpers erhalten werden.

Sind die Versuche hierüber auch noch nicht abgeschlossen, so zeigen sie doch, dass man auf diesem Wege ein Mittel zu einer neuen, dritten, von den beiden schon erwähnten Säuren verschiedenen Disulfosäure, zweitens aber auch zu Monoderivaten gelangen könne, welche die Sulfogruppe in der  $\beta$ -Stellung enthalten. Ich führe die bisher erhaltenen Resultate hier an, behalte mir jedoch vor, des Genaueren noch später darauf zurückzukommen.

Jodthiophen lässt sich nur schwer sulfuriren. Sowohl für sich, als verdünnt mit Petroläther, scheidet es beim Zufügen von gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure massenhaft Jod und Harz aus. Der folgende Weg, der allerdings oftmalige Wiederholung des Versuchs erheischt, führte aber dennoch zum Ziele:

In eine Reagenzröhre wurden einige Tropfen Jodthiophen, verdünnt mit dem gleichen bis doppelten Volumen Ligroin, gebracht, und nun etwa die gleiche Anzahl von Tropfen rauchender Schwefelsäure allmählich an den Wandungen des Gefässes hinab, dazu fliessen gelassen. Kräftiges Umschütteln der Flüssigkeit, wobei etwa der Petroläther ins Sieden geräth, muss vermieden werden. Eine theilweise Mischung der beiden Flüssigkeiten wird nur durch gelindes Neigen der Reagenzröhre hervorgebracht. Um grössere Verluste zu vermeiden, wird nach kurzer Zeit die Petrolätherlösung in ein besonderes Aufsammlungsgefäss abgegossen und das Zurückgebliebene mit viel Wasser verdünnt, wobei eine fast klare, grünlichbraune Lösung entsteht und die Jod- und Harzausscheidung nur gering ist. Die Lösung wird in der

bekannten Weise auf Bleisalz verarbeitet. Beim Eindampfen derselben scheidet sich zunächst Jodblei aus, von dem abfiltrirt wird. Sodann wird zur Trockene verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen. Das Bleisalz löst sich darin leicht auf, während etwa noch vorhandenes Jodblei zurückbleibt.

Da das Bleisalz nur schlecht krystallisirt, so wurde es weiter in die freie Sulfosäure verarbeitet, durch Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff, Trennung vom Schwefelblei durch Filtration und Eindampfen der erhaltenen klaren Lösung zur Trockene.

Es blieb dabei eine krystallinische, an der Luft leicht zerfliessliche Masse von stark saurer Reaction und stark saurem Geschmacke zurück, die sich in Wasser leicht mit bräunlichgrüner Farbe löste.

Durch Sättigen ihrer Lösung in Wasser mit kohlensaurem Baryt in der Kochhitze erhielt man ein beständigeres Barytsalz, das aus Wasser umkrystallisirt und nach dem Trocknen im Exsiccator über Chlorcalcium analysirt wurde. Ursprünglich dachte ich eine Mono-sulfosäure vor mir zu haben, allein 3 mit dem Körper ausgeführte Analysen wiesen mich eher auf eine Disulfosäure hin.

Während nämlich für eine Jodmonosulfosäure der theoretische Baryumgehalt 19.15 pCt. beträgt, erhielt ich die Werthe von 26.3, 26.3 und 27.48 Procenten Baryum gegenüber von 27.12 pCt. Baryum, welche die Theorie für eine Joddisulfosäure erfordert. Eine Wasserbestimmung gab keine befriedigenden Resultate. Das bei 120—130° getrocknete Salz zeigte nachher immer einen zu hohen Barytgehalt, so dass sich die angeführten Zahlen auf lufttrockenes Salz beziehen. Zu erwähnen ist noch, dass der Körper schon in kaltem Wasser leicht löslich ist.

#### Entjodung der Sulfonsäure.

Da ich die gejodete Säure nicht rein erhielt, stellte ich sogleich die jodfreie Disulfosäure dar.

Auch die soeben geschilderte Jodsulfosäure lässt sich durch Natriumamalgam in wässriger Lösung, ebenso wie dies bei den Bromsulfosäuren erwähnt, leicht vom Jod befreien. Man stellt wieder durch Fällung des vorhin erwähnten Bleisalzes mit der äquivalenten Menge Soda das Natriumsalz dar, dessen wässrige Lösung unter gelindem Erwärmen so lange mit Natriumamalgam (5 pCt.) beschickt wird, bis die Flüssigkeit dasselbe nur noch langsam angreift. Den strikten Beweis der Vollendung der Entjodung liefert die schon des öfteren erwähnte Probe eines Theiles der Flüssigkeit: Hier bewies dieselbe völlige Entjodung.

Wird die Flüssigkeit vom Quecksilber abgossen, mit Salzsäure genau neutralisirt und eingedampft, so erhält man ein Gemenge des Natriumsalzes mit Kochsalz und Jodnatrium, welches mit Chlorphos-

phor leicht unter Bildung des Chlorides reagirt. Unterstützt durch gelindes Erwärmen wird die Masse leicht flüssig, und ein Aetherauszug der in Wasser gegossenen Reaktionsprodukte lässt das Chlorid als zähes Oel zurück. Es enthält dasselbe jedoch noch stets mechanisch freies Jod beigemischt, welches wohl durch Zerlegung des Jodnatriums durch die bei der Reaktion frei gewordene Salzsäure, entstanden sein mag. Da eine Trennung kaum Erfolg versprach, wurde das Chlorid sogleich mit festem kohlen-sauren Ammoniak in das Amid verwandelt.

### 3. Thiophendisulfamid, $\text{CSH}_2 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2\text{NH}_2 \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ .

Der Körper stellt Blättchen dar und besitzt einen Schmelzpunkt von  $142^\circ \text{C}$ ., was seine Verschiedenheit von dem bereits von mir erwähnten Disulfamid (Schmp. über  $270^\circ \text{C}$ .) und dem von Hrn. Jaekel erhaltenen (Schmp.  $213^\circ \text{C}$ .) bezeugt. In kaltem Wasser nur schwer, leichter dagegen in heissem löslich, kann die Verbindung durch Umkrystallisiren aus letzterem, unter Beigabe von etwas Thierkohle, gereinigt werden. Zwei mit dem Körper ausgeführte Stickstoffbestimmungen beweisen die oben gegebene Formel.

Gefunden: I) 0.1288 g Substanz ergaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von  $17^\circ \text{C}$ . und 729.5 mm Barometerstand, d. i. 11.59 pCt. Stickstoff.

II) 0.0772 g Substanz gaben 7.85 ccm feuchten Stickstoff bei  $16^\circ \text{C}$ . Temperatur und 732 mm Barometerstand, d. i. 11.41 pCt. Stickstoff.

Berechnet: 11.57 pCt. Stickstoff.

Mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, gab das Amid die bekannte tief blauviolette Färbung.

Auf diese Weise ist gezeigt, dass eine neue, dritte isomere Disulfosäure des Thiophens entstanden ist. Andererseits ist es aber auf diesem Wege auch möglich, unter geeigneten Bedingungen Monoderivate zu erhalten. Es liegt in der Art der eingangs erwähnten Sulfurirungsmethode, dass die Verhältnisse, unter welchen eine Bildung von Sulfosäuren hier stattfindet, wohl kaum immer mathematisch genau dieselben sein werden. Auf diese Weise ist es denn auch zu verstehen, dass zuweilen Abkömmlinge der Thiophenmonosulfosäure und zwar der  $\beta$ -Reihe erhalten werden.

So habe ich jüngst wieder eine Probe Jodthiophen unter sonst ganz gleichen Umständen sulfurirt, das Natriumsalz der gebildeten Jodsulfosäure mit Natriumamalgam entjodet, in das Chlorid übergeführt und dieses durch Kochen mit Wasser am Rückflusskühler verseift. Nach Entfernung der freien Salzsäure und des beigemischten Jodes mit in Wasser aufgeschlemmtem Silberoxyd, Zerlegung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der vom Schwefelsilber abfiltrirten

Lösung erhielt ich eine jodfreie Sulfosäure als krystallinische, bräunlichweisse, zerfliessliche Masse von stark saurer Reaktion und stark saurem Geschmacke. Diese lieferte nun durch Sättigung ihrer wässrigen Lösung in der Siedehitze mit kohlen Säurem Baryt ein Baryumsalz, das sich als glasartig glänzende, krystallinische Masse beim Eindampfen ausschied und schon in kaltem Wasser leicht löste.

Zwei Analysen des aus Wasser umkrystallisirten Präparates zeigten Werthe für Baryum, welche auf ein wasserfreies monosulfonsaures Baryum stimmten. Dem Körper kommt daher die Formel



zu.

Analysen:

Gefunden: I) 0.1141 g Substanz gaben 0.05655 g  $BaSO_4$ , entsprechend 0.0333 g Baryum oder in Procenten 29.20 pCt. Baryum.

II) 0.0913 g Substanz gaben 0.0459 g  $BaSO_4$ , entsprechend 0.02699 g Baryum oder in Procenten 29.56 pCt. Baryum.

Berechnet: 29.58 pCt. Baryum.

Zu erwähnen ist noch, dass die vorhin genannte freie Sulfosäure, mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, die bekannte blaue Flüssigkeit giebt.

Es bot nun Interesse, noch zu entscheiden, welche Stellung ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -) die Sulfogruppe in der erhaltenen Monosulfosäure habe. Um diese Frage zu lösen, wurde ihr Amid dargestellt, und dies erwies sich als der  $\beta$ -Reihe angehörig.

#### Thiophenmonosulfamid, $C_4SH_3SO_2NH_2$ .

Das soeben genauer beschriebene Barytsalz wurde durch Fällung mit der äquivalenten Menge Soda in die Natriumverbindung überführt, und weiter dann auf dem schon des Oefteren erwähnten Wege in das Amid. Aus dem mit heissem Wasser aufgenommenen Reaktionsgemische fiel beim Eindampfen der Lösung ein in schönen, weissen Blättchen krystallisirender Körper aus, der aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle 3mal umkrystallisirt und nun vollkommen rein und perlmutterglänzend erhalten wurde. Deutete schon das ganze Verhalten (Krystallform, Glanz u. s. w.) der Verbindung darauf hin, dass ein mit dem von mir in meiner ersten Abhandlung beschriebenen, aus Dibromthiophen gewonnenen  $\beta$ -Monosulfamid identisches Amid vorliege, so erhärtete das die Bestimmung des Schmelzpunktes. Beide Präparate wurden gleichzeitig am gleichen Thermometer erhitzt, wobei sich zeigte, dass beide bei etwa  $146^\circ C.$  zu sintern anfangen, der neu dargestellte Körper endlich bei  $147^\circ C.$ , das  $\beta$ -Sulfamid aus Dibromthiophen aber bei  $148^\circ C.$  schmolz. Bei  $142^\circ C.$ , wo die  $\alpha$ -Verbindung sich verflüssigt, war aber das neue Amid noch entschieden ganz fest. Es liegt demnach in der That  $\beta$ -Thiophenmonosulfamid vor.

Ich hoffe bald durch Darstellung weiterer Derivate die hier erwähnten Körper noch genauer charakterisiren zu können. So gedenke ich namentlich die Versuche auch dahin zu modificiren, dass die Sulfurirung des Jodthiophens durch langsames Eintropfen dieses Körpers in Pyroschwefelsäure bewirkt wird (was nach vorläufiger Probe gut gelingt), um so namentlich über die Bedingungen der Bildung von Mono- oder Biderivaten des Jodthiophens sichere Anhaltspunkte zu gewinnen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 112. Josef Messinger: Ueber das Thioxen des Steinkohlentheers.

(Eingegangen am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor einiger Zeit hat Hr. Prof. Victor Meyer nachgewiesen, dass das Xylol des Steinkohlentheers ein Thiophenderivat enthalten muss, da dasselbe die Laubenheimer'sche Reaction zeigt. Da nun im Steinkohlentheerbenzol das Thiophen  $C_4H_4S$  nachgewiesen ist, im Toluol das Thiotolen  $C_4H_3SCH_3$ , so musste der muthmassliche Begleiter des Xylols eine Verbindung  $C_4H_2S \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  sein, welche Hr. Prof. Meyer mit dem Namen Thioxen belegt hat.<sup>1)</sup>

Als Material für meine Untersuchung, welche die Isolirung des Thioxens bezweckte, stand mir ein Rohthioxen zur Verfügung, welches uns Hr. Dr. K. E. Schulze, Chemiker in der Fabrik des Hrn. Dr. C. Weyl in Mannheim, freundlichst übermittelt hatte. Dasselbe war von Hrn. Schulze nach dem von ihm beschriebenen Verfahren<sup>2)</sup> aus Xylolreinigungssäure dargestellt und enthielt, wie ich mich durch eine Schwefelbestimmung überzeugte, ca. 40 pCt. reines Thioxen. Das Präparat war eine wasserhelle Flüssigkeit, welche zwischen 133—135<sup>0</sup> destillirte.

Das erste Thioxenderivat, welches ich aus derselben isolirte, war das



In 50 g Rohthioxen wurden unter fortwährender Kühlung 50 g Brom tropfenweise eingetragen. (2 Moleküle Brom auf ein Molekül

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 789.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2352.