

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.

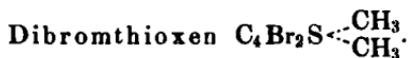
112. Josef Messinger: Ueber das Thioxen des Steinkohlentheers.

(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.¹⁾

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 Verfahren²⁾ 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—135⁰ 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

¹⁾ Diese Berichte XVII, 789.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2352.

Thioxen). Es entwichen grosse Mengen Bromwasserstoff, während die Masse sich dunkel färbte. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Rohprodukt mit Wasser gewaschen, dann einige Stunden lang mit alkoholischem Kali gekocht, um die entstandenen Bromadditionsprodukte zu zerstören, und sodann durch Eingiessen in Wasser und Abscheiden des braunen Oels vom Kali befreit. Nun wurde das Oel der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Nachdem die Destillation einige Zeit gegangen war, wurde der Kolbeninhalt dicklich, es trat so heftiges Stossen ein, dass ein Zusatz von etwas Weingeist nothwendig war, um die dicke Masse flüssig zu machen und die Fortführung der Wasserdampfdestillation zu ermöglichen. Die letzten Portionen, welche übergetrieben wurden, erstarrten zum Theil in der Vorlage zu prachtvollen Krystallen. Diese wurden abgesondert und für sich behandelt, während das zuerst übergangene, farblose Oel vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Fraktionierung unterworfen wurde. Ein grosser Theil destillirte zwischen $135-165^{\circ}$, dann stieg das Thermometer rasch bis 205° und erhob sich langsam bis 215° , wobei wieder eine grössere Menge Flüssigkeit überging. Die letzte Partie destillirte zwischen $240-250^{\circ}$ und erstarrte im Kühlrohre und in der Vorlage zu schönen langen Krystallen.

Die Fraktion $135-165^{\circ}$ bestand zumeist aus Xylol, das die Laubenheimer'sche Reaktion nicht mehr zeigte, also vollständig vom Thioxen befreit war.

Die zweite Fraktion, ein schweres Oel, spaltete sich bei mehrmaliger Fraktionierung in wenig Xylol, eine zwischen $197-199^{\circ}$ siedende Flüssigkeit und geringe Quantitäten des oben erwähnten, hochsiedenden, festen Körpers. Der von $197-199^{\circ}$ siedende Theil erwies sich nicht als einheitlicher Körper, sondern bestand der Analyse zufolge aus einem Gemenge von gleichen Theilen Monobromxylol und Monobromthioxen, die nicht von einander getrennt werden konnten.

Der zuletzt übergegangene, hochsiedende Körper, der in der Vorlage erstarrt war, erwies sich als identisch mit denjenigen Krystallen, die ich schon bei der Wasserdampfdestillation gewonnen habe. Aus Alkohol umkrystallisirt wurde er in farblosen, zolllangen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 46° , sie destillirten unzersetzt, zwischen $246-247^{\circ}$ (uncorr.). Die Analyse ergab, dass die Substanz Dibromthioxen $C_4Br_2S \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ war.

I. 0.161 g gaben 0.22529 g AgBr entsprechend 0.0958 g Brom und 0.1406 g BaSO₄ entsprechend 0.0193 g Schwefel.

II. 0.1615 g gaben 0.1434 g BaSO₄ entsprechend 0.0196 g Schwefel.

Gefunden		Ber. für $C_6H_6Br_2S$
I.	II.	
59.50	—	59.25 pCt.
11.98	12.13	11.85 »

Hr. Prof. Treadwell hatte die Freundlichkeit die Krystalle des Dibromthioxens unter dem Polarisationsmikroskope zu untersuchen, um zu constatiren, ob hier eine einheitliche Verbindung vorlag oder ein Gemenge verschiedener isomerer Dibromthioxene. Wie er mir mitgetheilt hat, gaben alle Krystalle, welche er der Untersuchung unterwarf, ein und dieselbe schiefe Auslöschung, wie denn auch das Gesamtverhalten der Krystalle bewies, dass ich es mit einer einheitlichen Verbindung zu thun hatte.



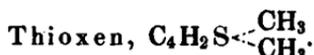
Dibromthioxen wurde mit Brom so lange behandelt, als noch eine Reaction zu bemerken war. Das dunkelgefärbte Einwirkungsprodukt wurde abgepresst, in Alkohol gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Nach Verdunsten des Alkohols erhielt ich kleine gelbliche Nadelchen, von Schmelzpunkte 114^0 . Wenige Grade höher erhitzt, zersetzt sich der Körper unter Entwicklung von Bromdämpfen.

Die Analyse bewies die Zusammensetzung $C_4Br_2S \begin{array}{l} \text{CBr}_3 \\ \text{CBr}_3 \end{array}$.

0.1381 g gaben 0.2751 g AgBr entsprechend 0.1170 g Brom
0.1163 g gaben 0.0403 g BaSO₄ entsprechend 0.00553 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für C_6Br_8S
Br	84.72	84.67 pCt.
S	4.75	4.30 »

Es lassen sich also im Thioxen sämtliche acht Wasserstoffatome durch Brom ersetzen.



Die Isolirung des reinen Thioxens wurde in derselben Weise vorgenommen, wie V. Meyer und H. Kreis¹⁾ bei der Gewinnung des Thiotolens aus einem Gemenge von Toluol und Thiotolen verfahren.

Zu 200 g Rohprodukt wurden 160 g Jod zugesetzt, dann trug ich partienweise so lange gelbes Quecksilberoxyd ein, bis alles freie Jod verschwunden war. Die Reaction verläuft unter bedeutender Wärmeentwicklung. Nun filtrirte ich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Jodquecksilber ab, extrahirte dieses mehrere Male mit Aether, verjagte denselben und gab das zurückbleibende Oel zur Hauptmenge.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 788.

Die so gewonnene Flüssigkeit bestand aus Xylol, Monojodthioxen und wahrscheinlich auch aus Dijodthioxen. Die Trennung des Xylols von den Jodthioxenen bereitete mir unerwartete Schwierigkeiten, die hauptsächlich darin lagen, dass letztere sich schon bei 140° sehr bedeutend zersetzten und demzufolge das Xylol durch Fraktionierung nicht entfernt werden konnte. Die Fraktionierung im Vacuum führten ebenfalls zu keinem günstigen Resultate. Die Trennung gelang endlich in der Weise, dass ich das Oel im Wasserdampfstrom fraktionirte. Bis zu einer Temperatur von 95° ging mit den Wasserdämpfen Xylol über, was schon daran zu erkennen war, dass das Oel auf dem Wasser schwamm. Zwischen $95-97^{\circ}$ destillirte eine geringe Mittelfraktion, die ungefähr das gleiche spezifische Gewicht wie Wasser besass. Von $97-99^{\circ}$ destillirte ein schweres Oel, das aus nahezu xylolfreiem Jodthioxen bestand. Die zweite und dritte Fraktion wurden noch zweimal in gleicher Weise behandelt. Auf diese Weise resultirte eine vollständig xylolfreie Flüssigkeit. Von der Abwesenheit des Xylols überzeugte ich mich in der Weise, dass ich in einem Fraktionirkölbchen eine kleine Menge der Substanz in einem Schwefelsäurebade längere Zeit auf 150° erhitzte. Sie erhitzte sich unter Jodausscheidung, doch destillirte bei dieser Temperatur gar nichts über. Von dem reinen Jodprodukte wurde eine Jodbestimmung vorgenommen, nach welcher ein Gemenge von Mono- und Dijodthioxen vorlag.

Zur Entjodirung dieses Produktes wurde es mit Alkohol verdünnt und partienweise, unter fortwährendem Schütteln, Natrium eingetragen. Die Operation ist eine äusserst langwierige und dauert mehrere Tage. Dann wurde die allmählich unter Salzausscheidung dicklich gewordene Masse mit Wasser verdünnt und mit Wasserdämpfen destillirt. Das übergegangene Oel, das aus Thioxen gemengt mit noch unangegriffenen Jodthioxenen besteht, wurde mit Chlorcalcium getrocknet und dann in einem Schwefelsäurebade auf 150° erhitzt. Das Thioxen destillirte bei dieser Temperatur über, während das Jodthioxen theilweise zersetzt zurückblieb. Das Erstere wurde durch Fraktioniren leicht ganz rein erhalten.

Das reine Thioxen ist eine wasserhelle, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche und dem Siedepunkte $136.5-137.5$ (corr.). Die Verbindung zeigt die Laubenheimer'sche Reaction in ausgezeichneter Weise, und zwar beobachtet man einen stark roth-violetten Farbenton.

Eine Schwefelbestimmung bestätigte die Formel C_6H_8S .

0.1603 g lieferten 0.3339 g $BaSO_4$, entsprechend 0.4585 g S.

	Gefunden	Ber. für C_6H_8S
Schwefel	28.60	28.57 pCt

Oxydation des Thioxens. Thiophendicarbonsäure.

Die Constitution des Thioxens — gegenüber der des isomeren Aethylthiophens — musste sich durch die Oxydation aufklären lassen. Zu diesem Zwecke wurden 6 g reines Thioxen mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erwärmt. Die Oxydation ging ziemlich rasch vor sich. Der ausgeschiedene Braunstein wurde abfiltrirt, die klare Flüssigkeit angesäuert und mit vielem Aether extrahirt. Nach Verjagung des letztern hinterblieben beinahe weisse Krusten; diese nahm ich mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammon auf, entfärbte die Lösung mit Thierkohle und säuerte sie an. Es fiel ein schneeweisses Pulver aus, das abfiltrirt und getrocknet wurde.

Die Analyse stimmt auf Thiophendicarbonsäure.

0.1095 g gaben 0.1517 g BaSO_4 , entsprechend 0.02083 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{S}$
Schwefel	19.02	18.60 pCt.

Die Säure war in Wasser sehr schwer, etwas leichter in Aether löslich. Bis 350° erhitzt, konnte sie nicht zum Schmelzen gebracht werden, sublimirte aber unzersetzt. In einem Capillarröhrchen über die Flamme gehalten, schmolz sie unter theilweiser Sublimation. Diese Schmelzbarkeit der schwer löslichen und schwer flüchtigen Säure erinnert an das Verhalten der Isophtalsäure in der Benzolreihe. In Widerspruch hiermit stehen aber die Beobachtungen, die ich über den Schmelzpunkt des zugehörigen Dimethylesters machte. Da die Schmelzpunkte analoger Thiophen- und Benzolverbindungen in der Regel sehr nahe bei einander liegen, so konnte man auch erwarten, dass der Dimethylester einer 1.3 Thiophendicarbonsäure bei ungefähr 65° , der einer Parathiophendicarbonsäure bei circa 140° schmelzen würde.

Ich habe nun meine Säure in den

Dimethylester der Thiophendicarbonsäure

übergeführt, indem ich sie zuerst durch Auflösen in wenig verdünntem Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat in das Silbersalz verwandelte und dieses mit Aether und der berechneten Menge Jodmethyl einige Zeit erwärmte. Dann filtrirte ich von Jodsilber ab, schüttelte die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge, um etwa entstandene Säure oder primären Methylester zu entfernen, und verdunstete den Aether auf dem Wasserbade. Ehe noch aller Aether verflüchtigt war, fielen aus der Lösung weisse, glänzende Nadelchen aus, welche sich laut Analyse als ein Dimethylester der Thiophendicarbonsäure erwiesen.

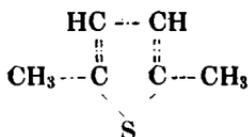
0.0726 g gaben 0.0863 g BaSO_4 , entsprechend 0.01185 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{SO}_4$
Schwefel	16.32	16.00 pCt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 142° , bei 137° ist ein Erweichen der Krystalle wahrnehmbar.

Dieser Schmelzpunkt und die relative Schwerlöslichkeit des Esters in Aether scheinen eher dafür zu sprechen, dass meine Thiophendicarbonsäure der Terephtalsäure correspondirt, doch möchte ich diesen Schluss nur mit allem Vorbehalt aussprechen.

Unter dieser Voraussetzung wäre das Thioxen durch die Formel



auszudrücken.

Hoffentlich gelingt es mir bald, weitere Beiträge zur Aufklärung dieser Frage zu bringen.

Zürich. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

113. Heinrich Goldschmidt und Hans Schmid: Ueber die Nitrosophenole.

[IV. Mittheilung.]

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

Vor kurzem haben wir gezeigt, dass die von dem Einen von uns gefundene Bildungsweise der Nitrosophenole aus Chinonen durch die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin eine allgemeine ist, indem es uns gelungen war, eine ganze Reihe von Nitrosophenolen aus Chinonen darzustellen¹⁾. Im Anschluss daran theilen wir die

Ueberführung von Phloron in Nitrosoparaxylol mit. Das Phloron stellten wir uns aus einem Amido-*p*-Xylol dar, welches wir der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Victor Meyer verdankten. Das Amidoxylol wurde in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit einer Lösung von Kaliumbichromat versetzt. Sehr bald schied sich neben einem violetten Farbstoff das Phloron in reichlicher Menge ab. Es wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. Der Schmelzpunkt unseres Präparates lag bei 123.5°. Zur Ueberführung in das Nitrosoparaxylol wurde es in Weingeist gelöst, mit etwas mehr als der theoretischen Menge salzsauren Hydroxylamins und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, und die Mischung ca. eine

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2060.