

**136. J. Rosenberg: Ueber das Trichlorthiophen und einige Derivate desselben.**

(Eingegangen am 13. März: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann).

Die Chlorsubstitutionsproducte des Thiophens wurden zuerst von L. Weitz<sup>1)</sup> dargestellt und untersucht, doch fehlte auch bei diesen wie bei den früher untersuchten Bromsubstitutionsproducten das Trichlorderivat. Nachdem ich nun vor Kurzem das Tribromderivat dargestellt und untersucht hatte<sup>2)</sup>, konnte nicht bezweifelt werden, dass auch ein Trichlorthiophen, wenn vielleicht auch nicht so leicht isolirbar wie das Tetraderivat, so doch jedenfalls existiren werde. Die Auffindung desselben gelang mir, als ich zum Zweck der Darstellung grösserer Mengen Tetrachlorthiophen in die Nebenfractionen von der Herstellung des Dibromthiophens anhaltend Chlor einleitete.

Als ich das zur Entfernung von Additionsproducten mit alkoholischem Kali gekochte Chlorproduct gereinigt und getrocknet hatte, fractionirte ich dasselbe. Es ging bis 205° C. sehr wenig über, von da bis 212° C. stieg das Thermometer nur sehr langsam, um dann wieder bei 240—245° C. constant zu bleiben.

Die letztere Fraction (Tetrachlorthiophen) erstarrte, während die erstere, öfters fractionirt, ein bei 207—208° (uncorr.) constant siedendes, hellgelb gefärbtes Oel ergab.

Der Analyse unterworfen erwies es sich als reines Trichlorthiophen,  $C_4HCl_3S$ .

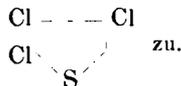
0.2048 g Substanz ergaben nach Carius 0.4697 g AgCl.

Dieselbe Menge Substanz ergab 0.2534 g BaSO<sub>4</sub>.

	Ber. für $C_4HCl_3S$	Gefunden
Cl	56.71	56.59 pCt.
S	17.09	16.98 »

Das Trichlorthiophen ist ein schweres Oel, welches im Geruch ganz an das Mono- und Dichlorthiophen resp. Chlorbenzol erinnert und die Indopheninreaction beim Erwärmen zeigt. Der Siedepunkt liegt bei 206—207° (uncorr.).

Dem Trichlorthiophen kommt wahrscheinlich die dem Tribromthiophen analoge Constitutionsformel<sup>3)</sup>



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 793.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1773.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1777.

Die Ausbeute an Trichlorthiophen, welche ich auf diesem Wege erhalten, war im Verhältniss zu der Menge des dabei entstandenen Tetrachlorthiophens gering. Neben 40 g Tetrachlorthiophen, erhielt ich nur 4—5 g Trichlorthiophen, eine Ausbeute, die wahrscheinlich grösser werden würde, wenn als Ausgangsmaterial reines Dichlorthiophen benutzt würde.

Trichlorthiophensulfosäureanhydrid,  $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \cdots \text{O}$ .

Wird Trichlorthiophen in analoger Weise wie Tribromthiophen<sup>1)</sup> mit geschmolzener Pyroschwefelsäure behandelt, so tritt unter Färbung des Reaktionsgemisches eine ziemlich heftige Reaction ein, und schliesslich erstarrt das grünlich gefärbte Product, wobei sich weisse, glänzende Krystalle in grösserer Menge am Boden absetzen. In Wasser gebracht löst sich die Masse zum grössten Theil auf, während am Boden des Gefässes ein krystallinischer Körper zurückbleibt.

Filtrirt, gewaschen, abgesaugt und getrocknet, wurde der Körper analysirt, wobei er sich als Trichlorthiophensulfosäureanhydrid erwies.

0.1958 g Substanz ergaben nach Carius 0.3569 g  $\text{BaSO}_4$ .

0.0889 g Substanz ergaben 0.1487 g  $\text{AgCl}$ .

Ber. für	$\text{C}_4\text{Cl}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \cdots \text{O}$	Gefunden
S	24.98	25.02 pCt.
Cl	41.11	41.34 »

Das Anhydrid zeigt seiner Natur entsprechende Eigenschaften. In Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, in Benzol leichter löslich, wird es durch Wasser schwer, weit leichter von Alkalien, bei lang andauerndem Kochen in die Trichlorthiophensulfosäure,  $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{S} \cdots \text{SO}_3\text{H}$ , resp. in deren Salze übergeführt. Wie andere Sulfosäureanhydride<sup>2)</sup>, zeigt auch dieses keinen scharfen Schmelzpunkt. Die Ausbeute ist geringer als beim Tribromthiophen, da selbst bei vorsichtigem Arbeiten stärkere Verharzung eintritt. Die vom Anhydrid abfiltrirte, wässrige Lösung enthält verschiedene Sulfosäuren, die jedoch nicht näher untersucht wurden.

Aus dem Trichlorthiophen stellte ich ferner durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure das

Mononitrotrichlorthiophen,  $\text{C}_7\text{Cl}_3(\text{NO}_2)\text{S}$ , dar.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1774.

<sup>2)</sup> J. Langer, Rosenberg, diese Berichte XVII, XVIII.

0.5 ccm Trichlorthiophen suspendirte ich in 3 ccm concentrirter Schwefelsäure und liess langsam rauchende Salpetersäure zutropfen. Das im Anfange in einzelnen Tröpfchen in der Schwefelsäure vertheilte Trichlorthiophen ballte sich allmählich zusammen, bis es nach Zufluss von 5—6 ccm Salpetersäure eine röthlich gefärbte, zusammenhängende, schwere Schicht bildete, die sich am Boden des Gefässes absetzte; Zusatz von noch weiterer Salpetersäure änderte nichts mehr, so dass die Nitrirung in diesem Zeitpunkte als beendet angesehen werden musste. Nachdem ich in üblicher Weise das Reactionsproduct gereinigt hatte, löste ich es in kochendem Alkohol, aus dem beim Erkalten röthlich gelbe, verfilzte Nadeln auskrystallisirten. Der so erhaltene Nitrokörper schmilzt bei 86°. Er ist in Aether, Benzol leicht, in Alkohol schwieriger löslich.

Analyse:

0.1683 g Substanz ergaben bei 754 mm Druck und 5° C. 8.6 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_4Cl_3NO_2S$	Gefunden
N 6.08	6.18 pCt.

Anderweitige Derivate des Trichlorthiophens und des Sulfosäureanhydrides wurden vorläufig, wegen Mangels an Material, nicht untersucht.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

### 137. J. Rosenberg: Ueber die Anhydride der aromatischen Sulfosäuren.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Im Laufe meiner Untersuchungen in der Thiophenreihe hatte ich Gelegenheit zu beobachten<sup>1)</sup>, dass mehrfach im Kern halogensubstituirte Thiophene, mit geschmolzener Pyroschwefelsäure behandelt, anstatt der erwarteten Sulfosäuren, Sulfosäureanhydride geben. Es schien daher nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob sich diese Körper — Sulfosäureanhydride — nicht auch in der Benzolreihe unter den gleichen Bedingungen bilden. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. V. Meyer führte ich diese Untersuchungen aus. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1774, 3030 und vorhergehende Arbeit.