

Man kennt nunmehr folgende alkoholartigen Derivate des Thiophens:

Nitrothiënol:  $C_4H_2S \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{---} \\ \text{OH} \end{array}$  (V. Meyer u. Stadler),

Thenylalkohol:  $C_4H_3S \text{---} CH_2OH$  (Biedermann<sup>1)</sup>),

Thiotenol (Methyl-Thiënol)  $C_4H_2S \begin{array}{l} CH_3 \\ \text{---} \\ \text{OH} \end{array}$  (Paal),

Oxythionaphten:  $C_6H_3 \begin{array}{l} C_2H_2S \\ \text{---} \\ \text{OH} \end{array}$  (Biedermann).

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

### 333. F. Muhlert: Ueber Methylthiophensulfosäure.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Während die Sulfosäuren des Thiophens leicht erhalten werden können, ist es bekanntlich bisher auf keine Weise gelungen, die homologen Thiophene in reine Sulfosäuren überzuführen<sup>2)</sup>.

Vor einiger Zeit fand nun Hr. Krekeler im hiesigen Laboratorium, dass man bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Acetophenon und auf die Acidothienone leicht Benzol- und Thiophensulfosäuren erhalten kann, indem der Acetylrest als Essigsäure abgespalten und durch die Sulfogruppe ersetzt wird. Ich unternahm es daher, nach der neuen Methode die Darstellung der Sulfosäure eines homologen Thiophens zu versuchen. Ich wählte das  $\beta$ -Thiotolen aus Theer.

Ich bereitete mir das von Demuth beschriebene (Diese Berichte XVIII, 3024) Acetomethylthienon (Siedepunkt 224°). Zum Sulfuriren verwandte ich rauchende Schwefelsäure, da Hr. Brunswig im hiesigen Laboratorium bei einem Versuche, Acetothienon in die Sulfosäure zu verwandeln, mit der rauchenden Säure, die schon bei relativ niederer Temperatur einwirkt, zu sehr guten Resultaten ge-

<sup>1)</sup> In meiner bezüglichen Abhandlung ist durchgängig an Stelle von »Thenyl« — so nenne ich, das dem Benzyl entsprechende Radical  $C_4H_3S \text{---} CH_2$  — in Folge eines Druckfehlers »Thiënyl« gesetzt, welche Bezeichnung ja das Radical  $C_4H_3S$  bedeutet.

<sup>2)</sup> Ueber Versuche zu diesem Ziele vergl. V. Meyer und H. Kreis, Diese Berichte 1884, 788; Bonz, Dissertat. Zürich, 1885.

langt war, während bei der Anwendung gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure in der Hitze meist zugleich Disulfosäure entsteht.

Die Ersetzung der Acetylgruppe durch die Sulfogruppe, welche bei niederer Temperatur nur unvollständig und begleitet von anderen Umsetzungen eintritt, lässt sich glatt ausführen, wenn man folgendermaassen operirt:

10 g Acetomethylthienon wurden auf etwa 100° C. erwärmt, dann rasch 15 g rauchende Schwefelsäure zugefügt und über freier Flamme vorsichtig weiter erwärmt, bis Schäumen und starker Geruch nach schwefliger Säure eintrat. Nun wurde, nachdem die Masse erkaltet war, allmählich mit Wasser verdünnt, die entstandene Essigsäure (Nachweis durch Eisenchlorid und den Geruch des Essigäthers) durch Destillation mit Wasserdämpfen entfernt und die zurückbleibende Flüssigkeit mit Bleicarbonat im Ueberschuss versetzt. Die von Carbonat und Sulfat abfiltrirte Lösung wurde zunächst mit Thierkohle entfärbt und dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb ein völlig weisses Salz. Dasselbe wurde im Toluolkocher bis zum constanten Gewicht getrocknet und der Analyse unterworfen.

I) 0,1913 Pb-Salz gaben 0,1041 PbSO<sub>4</sub> entsprechend 0,0711 Pb.

II) 0,2246 Pb-Salz gaben 0,1213 PbSO<sub>4</sub> entsprechend 0,0829 Pb.

Ber. f. C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{pb} \end{array} \right.$	Gefunden
I. }		37,16 pCt.
II. }	36,89	36,91 „

In Wasser ist das Bleisalz, wie auch alle anderen Salze der Säure, sehr leicht löslich.

#### Freie Methylthiophensulfosäure.

Die freie Säure wurde erhalten durch Uebersättigen der wässerigen Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung auf dem Wasserbade. Sie hinterbleibt als ein dicker, an der Luft sich roth färbender Syrup, welcher auch in der Kälte nicht erstarrt. Derselbe wurde der Analyse nicht unterworfen.

Um die Säure als Abkömmling des Thiotolens sicher zu charakterisiren, wurden 0.3 g des Bleisalzes mit dem gleichen Gewicht Chlorammonium trocken destillirt. Es ging ein Oel über, welches in prachtvoller Weise die Laubenheimer'sche Reaction zeigte.

#### Methylthiophensulfosaures Kalium.

Aus dem Bleisalz, mittelst verdünnter Pottaschelösung bereitet, wurde das Salz im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Es krystallisirt in unscheinbaren, weissen Warzen. Dieselben wurden

durch Abpressen sorgfältig von der Mutterlauge befreit und über Chlorcalcium bis zum constant bleibenden Gewicht getrocknet. Von dem getrockneten Salz wurde eine Krystallwasserbestimmung vorgenommen. Es verlor schon bei  $107^{\circ}$  (im Toluolkocher) alles Krystallwasser, im Xylolbade nahm es an Gewicht nicht mehr ab.

0.0784 g Kaliumsalz verloren 0.0016 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
$\frac{1}{4}$ Mol. $H_2O$	2.04	2.04 pCt.

0.0768 g wasserfreies Salz gaben 0.0311 g  $K_2SO_4$ .

	Berechnet	Gefunden
K	18.06	18.18 pCt.

### Methylthiophensulfosaures Zink.

Die wässrige Lösung der freien Säure wurde mit überschüssigem Zinkcarbonat aufgeköcht. Nachdem vom Ueberschuss des Carbonats abfiltrirt und die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft war, krystallisirte das Salz in kleinen farblosen Spiessen.

0.0850 g des über Chlorcalcium getrockneten Salzes verloren 0.0108 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
$3\frac{1}{2}$ Mol. $H_2O$	13.07	12.71 pCt.

0.743 g wasserfreies Salz gaben 0.0142 g  $ZnO$ .

	Berechnet	Gefunden
Zn	15.51	15.34 pCt.

Andere Salze, wie Baryum- und Silbersalz, konnten nur in amorphem Zustande erhalten werden und wurden deshalb nicht analysirt.

### $\alpha$ -Methylthiophensulfochlorid.

3 g Kaliumsalz wurden mit 5 g Phosphorpentachlorid unter Erwärmen verrieben. Bald trat eine lebhafte Reaction unter gleichzeitiger Verflüssigung der ganzen Masse ein. Die ölige Masse wurde nun in Eiswasser gegossen und mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten hinterblieb ein Oel (circa 2.5 g), welches auch bei einer Temperatur von  $-10^{\circ}$  nicht fest wurde. Dasselbe wurde längere Zeit gelinde erwärmt und schliesslich im Exsiccator getrocknet. Die Analyse ergab keine genau stimmenden Werthe:

0.2199 g Substanz gaben 0.1646 g  $AgCl$ , entsprechend 0.0407 g  $Cl$  und 0.5025 g  $BaSO_4$ , entsprechend 0.0694 g  $S$ .

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.86	18.50 pCt.
S	32.65	31.54 >

Offenbar war die Substanz nicht völlig rein; da ihre Eigenschaften eine weitere Reinigung nicht zulassen, verwandelte ich sie in das

Methylthiophensulfamid,

welches mit Ammoncarbonat in bekannter Weise erhalten wurde. Die Reaktionsmasse wurde mit Aether extrahirt, welcher beim Verdunsten weisse warzenförmige Krystalle hinterliess. Dieselben wurden durch Abpressen möglichst von noch anhaftendem Oele befreit und ihre ätherische Lösung mit Thierkohle gekocht. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz liegt zwischen 78—80°.

Die Analyse ergab einen der Theorie entsprechenden Stickstoffgehalt.

0.0974 g Substanz gaben 6 ccm feuchten Stickstoff bei einem Druck von 758 mm und einer Temperatur von 1° C.

	Berechnet	Geunden
N	7.91	7.64 pCt.

Durch diese Untersuchung sollte lediglich die Existenzfähigkeit von homologen Thiophensulfosäuren im reinen Zustande bewiesen werden. Da dies Ziel erreicht war, wurde die Arbeit nicht weiter fortgeführt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

334. Louis E. Levi: Ueber Diphenylthienylmethan.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Bekanntlich ist es bisher nicht gelungen, ausgehend vom Amidothiophen (Thiophenin), zu Körpern, welche dem Rosanilin analog wären, zu gelangen. Es schien möglich, derartige Substanzen von Körpern abzuleiten, die dem Triphenylmethan entsprechen, und ich habe daher versucht, solche darzustellen. In erster Linie erstrebte ich die Gewinnung des Körpers

HC  $\begin{matrix} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5\text{S} \end{matrix}$ , welcher durch Ueberführung in

ein nitrirtes Carbinol und Reduction ein Analogon des Fuchsin zu geben versprach. Obwohl ich das Resultat, trotz vielfacher Versuche, nicht erreicht, will ich doch den neuen, dem Triphenylmethan entsprechenden Körper, welchen ich erhielt, hier beschreiben.