

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.

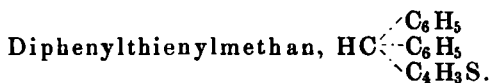
(Eingegangen am 11. Juni.)

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 Ge-

winnung des Körpers $\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5\text{S} \end{array}$, 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.

Hemilian¹⁾ fand, dass bei der Einwirkung von Benzhydrol auf Benzol bei Gegenwart von Phosphorpenoxyd Triphenylmethan gebildet wird. Die Frage lag nahe, ob das Thiophen, da es in seinen Reactionen so viel Aehnlichkeit mit dem Benzol hat, auch in dieser Umsetzung das Benzol vertreten könnte. Daher habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer das Verhalten des Thiophens gegen Benzhydrol untersucht.



Mischt man überschüssiges Phosphorpenoxyd mit einem Gemenge von 10g Benzhydrol und 5g Thiophen, am besten in einer Röhre, die man nachher zuschmelzen kann, so erwärmt sich die Masse stark und färbt sich dunkelbraun. Dieses Gemisch wurde unter Luftabschluss bei Zimmertemperatur circa 24 Stunden stehen gelassen und dann der Ueberschuss von Phosphorpenoxyd und die gebildete Phosphorsäure durch Waschen mit Wasser entfernt. Merkwürdigerweise geht die Synthese hier schon in der Kälte vor sich — ein neuer Beweis, um wie viel leichter die Wasserstoffatome des Thiophens substituirt werden, als die des Benzols. Das zurückbleibende braune Oel wurde mit Aether ausgezogen und die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nun wurde der Aether abgedampft und der Rückstand auf freiem Feuer destillirt. Hierbei geht zuerst unangegriffenes Thiophen und Diphenylmethan über, dann steigt die Temperatur rasch auf 310° C. Zwischen 310°—340° destillirt ein hellgelbes Oel, welches noch Benzhydrol enthält. Um aus dem Gemisch das reine Product zu isoliren, wurde das Oel wiederholt fractionirt und dadurch ein Oel gewonnen, das von 330°—340° C. siedet. Durch Umrühren erstarrt es zu einem Krystallbrei. Das aus Alkohol mehrmals umkrystallisirte Product bildet schöne, weisse Blättchen von 63° Schmelzpunkt, welche in Eisessig, Benzol, Ligroin, Aether und Alkohol leicht löslich sind. Aus einer heiss gesättigten Lösung in Benzol krystallisirt das Diphenylthienylmethan in derben Nadeln, die an der Luft sehr schnell verwittern und dann zu einem weissen Pulver zerfallen.

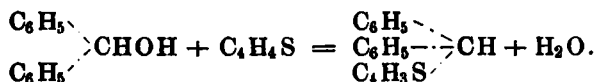
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1940 g Substanz gaben 0.1776 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_3\text{SCH}$
S	12.57	12.80 pCt.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1203.

Die Bildung von Diphenylthienylmethan aus Benzhydrol und Thiophen vollzieht sich, analog wie die des Triphenylmethans, nach der Gleichung:



Bekanntlich krystallisirt das Triphenylmethan mit einem Molekül Benzol. Dieselbe Eigenthümlichkeit zeigt auch sein schwefelhaltiges Analogon.

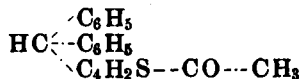


Diese Verbindung wird erhalten, indem man Diphenylthienylmethan in reinem Benzol auflöst und langsam krystallisiren lässt. Sie bildet derbe Nadeln von 48° Schmelzpunkt, die nach längerem Stehen ihr Krytallbenzol verlieren. Die Analyse bestätigte die oben gegebene Formel.

0.14 g Substanz verloren bei 35° 0.0335 g Benzol.

	Gefunden	Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_3\text{SCH} + \text{C}_6\text{H}_6$
C_6H_6	23.80	23.78 pCt.

Ich habe auf jede nur irgend mögliche Art versucht, Oxy-, Nitro- und Amidoderivate des neuen Körpers zu gewinnen, aber alle Versuche waren erfolglos. Auch habe ich ihn nach der Friedel-Crafts'schen Methode acetylirt und das erhaltene Keton:



nitriert; allein es bildete sich unter Abspaltung des Thiophenrestes vom Methankohlenstoffatom nur Nitroacetothiënon. Die Lösung des Eingangs genannten Problems musste ich daher leider aufgeben.

Göttingen, Universitätslaboratorium.