

0.1236 g gaben 11.5 ccm feuchten Stickstoff bei 24^o und 725 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für C ₇ H ₈ ClN
N	10.03	9.89 pCt.

Um uns zu überzeugen, dass dieses Chlortoluidin mit dem von Wroblewsky, sowie auch von Henry und Radziszewski¹⁾ erhaltenen identisch ist, stellten wir das von Wroblewsky beschriebene Nitrat dar. Dieses bildete farblose Tafeln und schmolz unter Zersetzung bei 163—164^o. Wroblewsky giebt dieselbe Krystallform und den Schmelzpunkt 165^o an.

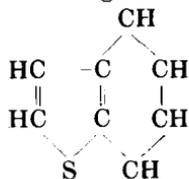
Damit war nachgewiesen, dass das Chlortoluidin vom Schmelzpunkt 83^o nicht vom *p*-Chlortoluol, sondern vom *o*-Chlortoluol derivirt. Die vollständige Aufklärung seiner Constitution, sowie die Untersuchung der übrigen aus *o*-Chlortoluol entstehenden Verbindungen werden wir nach den Ferien in Angriff nehmen.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

512. A. Biedermann und P. Jacobson: Ueber eine dem Naphtalin entsprechende Verbindung der Thiophenreihe.

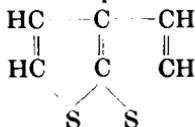
(Eingegangen am 14. August.)

Ueber Versuche zur Darstellung des Thionaphtens:



ist in letzter Zeit aus dem hiesigen Laboratorium wiederholt berichtet. Der Eine von uns hat das Oxyderivat desselben bereits beschrieben.²⁾

Die Theorie lässt aber die Existenz noch einer anderen Art von Naphtalinen der Thiophenreihe voraussehen, welche zwei Schwefelatome enthalten, und als deren Repräsentant eine Verbindung:



¹⁾ Diese Berichte II, 308, 599.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1617.

anzusehen ist. Diese zu erhalten, haben wir uns bemüht. Der leitende Gedanke für Erreichung dieses Zieles war der folgende.

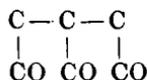
Nach den Untersuchungen von Volhard und Erdmann und von Paal geben viele Körper, welche die Atomgruppierung:



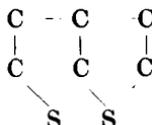
enthalten — wie Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Acetylaceton, Lävulinsäure etc. —, mit Schwefelphosphor Thiophene, indem aus den beiden CO-Gruppen ein Complex:



entsteht. Es war daher zu hoffen, dass eine Verbindung, in welcher die Gruppe:



enthalten ist, bei entsprechender Behandlung zu dem Complex:



führen würde. Unter den Verbindungen, welche diese Bedingung erfüllen, ist nun die Citronensäure in beliebiger Menge zugänglich, und dieser Umstand musste dazu veranlassen, zunächst diese zur Ausführung des bezeichneten Planes als Ausgangspunkt zu wählen.

Der Versuch hat unsere Erwartung, auf diesem Wege zu jener Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$, für welche wir die Bezeichnung »Thiophthen« vorschlagen, zu gelangen, bestätigt.

Wir destillirten Citronensäure in Portionen von je 30 g aus Retorten mit dem doppelten Gewicht »Phosphortrisulfid«¹⁾, indem wir die entweichenden Dämpfe durch Wasser streichen liessen. Die

¹⁾ Unter Phosphortrisulfid verstehen wir selbstverständlich die durch Zusammenschmelzen von 2 Aeq. rothem Phosphor und 3 Aeq. Schwefel erhaltene Masse. Da in Lehrbüchern und Originalabhandlungen vielfach von Phosphortrisulfid wie von einer chemischen Verbindung gesprochen wird, so erscheint es angezeigt, an die Versuche von Ramme (diese Berichte XII, 940 und 1350, ausführlicher in dessen Dissertation, Göttingen 1879) und Dervin (Bull. de la soc. chim. [2] 41, p. 433) zu erinnern, nach welchen die Existenz einer chemischen Verbindung P_2S_3 höchst zweifelhaft erscheinen muss. Ueber die neuesten Angaben Isambert's vgl. Compt. rend. 102, 1386.

in einer grösseren Reihe solcher Operationen erhaltenen Destillate wurden nach Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf destillirt. Die ersten Antheile des hindurchgeblasenen Wasserdampfes führen reichlich ein farbloses Oel mit sich, welches schwerer als Wasser ist. Dasselbe wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, dann der Aether auf dem Wasserbade verjagt. Das nun hinterbleibende Oel wurde destillirt und ging zwischen 200° und 240°, der Hauptmenge nach zwischen 220 und 230° über.

Die an der Fraction 220 bis 230° vorgenommenen Schwefel-Bestimmungen lieferten für die Formel $C_6H_4S_2$ etwas zu niedrige Resultate (gefunden 44.63 pCt. und 44.86 pCt., berechnet 45.71 pCt.), und liessen demnach eine weitere Reinigung erforderlich erscheinen. Zu einer solchen bot sich nun ein einfacher Weg durch die Fähigkeit der neuen Verbindung, unter denselben Bedingungen, wie das Naphtalin, mit Pikrinsäure eine schön krystallisirende Doppelverbindung einzugehen, welche derjenigen des Naphtalins zum Verwechseln ähnlich ist.

Wenn man die Lösung des Thiophtens in etwa dem gleichen Volum absoluten Alkohols vermischt mit einer kalt-gesättigten, absolut-alkoholischen Pikrinsäurelösung, so findet sofort reichliche Abscheidung prächtiger, gelber Nadeln statt. Dieselben schmelzen bei 133° und sind in Alkohol und Benzol leicht löslich. Die folgenden, an der im Vacuum getrockneten Verbindung ausgeführten Analysen bestätigen die erwartete Zusammensetzung $C_6H_4S_2$, $C_6H_3O(NO_2)_3$.

0.9347 g gaben 0.6241 g pikrinsaures Ammoniak.

0.1515 g gaben 0.1930 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	62.05	62.16 pCt.
Schwefel	17.35	17.50 »

Aus der Pikrinsäureverbindung wurde nun das Thiophten durch Digestion mit Natronlauge wieder in Freiheit gesetzt. Das ab-geschiedene Oel siedete jetzt constant bei 224—226°¹⁾ (corr.) und lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0.2099 g gaben 0.4002 g Kohlensäure und 0.0628 g Wasser.

0.0959 g gaben 0.3201 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
C	51.43	52.00 pCt.
H	2.86	3.33 »
S	45.72	45.82 »

¹⁾ Das Thiophen siedet 4° höher als Benzol: man konnte demnach erwarten, dass der Siedepunkt einer aus zwei Thiophenkernen bestehenden Verbindung denjenigen des entsprechenden Benzolderivates um circa 8° übersteigen würde. In der That liegt der beobachtete Siedepunkt fast genau um 8° höher, als der des Naphtalins (217°).

Das Thiophten bleibt bei -10° flüssig; es besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch, der nicht im mindesten an Schwefelverbindungen, sondern vielmehr an reine Theerkohlenwasserstoffe erinnert. Die Indopheninreaction giebt es in der Kälte erst nach längerem Stehen, sofort bei gelindem Erwärmen.

Die Ausbeute nach dem beschriebenen Verfahren ist eine nur geringe; sie betrug bei Verarbeitung von 500 g Citronensäure 3.3 g. Versuche, dieselbe durch Anwendung von citronensaurem Natron oder Citronensäureäther anstatt der freien Säure zu steigern, blieben bisher erfolglos. Von der Vermuthung ausgehend, dass die Hydroxylgruppe der Citronensäure den so wenig glatten Verlauf der Reaction bedingen könnte, haben wir auch die Tricarballylsäure der Destillation mit Schwefelphosphor unterworfen und in der That ein etwas besseres Resultat (aus 30 g Natronsalz 0.3 g Thiophten) erhalten. Doch ist die Differenz zu gering, um die relativ schwer zugängliche Tricarballylsäure der Citronensäure gegenüber als Ausgangsmaterial vortheilhafter erscheinen zu lassen.

Tetrabromthiophten, $C_6Br_4S_2$.

Thiophten wurde mit Bromwasser digerirt, so lange als letzteres noch entfärbt wurde. Die so erhaltene halb feste Masse wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und bei Zimmertemperatur der Einwirkung von überschüssigem Brom einige Tage überlassen. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieben lange Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den constant bleibenden Schmelzpunkt 172° zeigten. Die Verbindung wird durch alkoholisches Kali nicht verändert und ist demnach ein Substitutionsproduct. Die Analyse zeigte, dass alle vier Wasserstoffatome des Thiophtens durch Brom vertreten sind.

0.0941 g gaben 0.1549 g Bromsilber und 0.0973 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Br	70.11	70.04 pCt.
S	14.07	14.20 »

Das Tetrabromthiophten krystallisirt aus Benzol in langen, weissen Nadeln; in Alkohol ist es schwer, in heissem Benzol leicht löslich.

Göttingen. Universitätslaboratorium.