

389. Max Heim: Berichtigung.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Abhandlung der Hrn. Martin Freund und Albert Rosenberg: Zur Kenntniss der Hydrastins VIII, diese Berichte XXIII, 404, findet sich die Angabe, dass der aus dem Methylhydrastinmethyljodid mittelst Alkali erhaltene Körper die Formel $C_{20}H_{20}O_8$ habe. Diese Angabe beruht auf einem Irrthum. Die beiden von mir mit der im Exsiccator getrockneten Substanz (Schmp. 166—169°) ausgeführten Analysen ergaben Folgendes:

- I. 0.1940 g Substanz gaben 0.4160 g Kohlensäure und 0.0920 g Wasser.
 II. 0.2035 g Substanz gaben 0.4388 g Kohlensäure und 0.0965 g Wasser.

Ber. für $C_{20}H_{22}O_8$		Gefunden	
		I.	II.
C	59.11	58.48	58.80 pCt.
H	5.42	5.27	5.27 »

Der auf demselben Wege von Hrn. F. Schmidt, Arch. d. Pharm. 228 [5], 240, 241, hergestellte Körper hat, bei 100° getrocknet, nach den Analysen desselben die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_7$. Die Differenz in den Angaben erklärt sich vermuthlich durch die verschiedene Art des Trocknens.

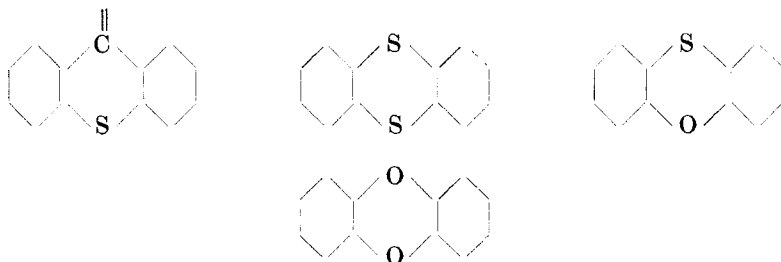
Pharmakolog. Institut, Berlin.

390. J. H. Ziegler: Ueber eine Methode zur Darstellung aromatischer Sulfide von bestimmter Constitution und das Thioxanthon.

(Eingegangen am 19. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die wissenschaftliche Erforschung der organischen Farbstoffe hat die Thatsache zu Tage gefördert, dass sich die meisten derselben von zwei oder mehreren durch ein oder zwei Atome respective Atomgruppen verbundenen ringförmigen Systemen ableiten. Besonderes Interesse haben diejenigen Grundsubstanzen erlangt, in welchen zwei Benzolringe durch zwei derartige Kuppelungen fest gegen einander orientirt sind. Das Anthrachinon, Xanthon, Acridin, Phenazin, Phenoxazin und Thiodiphenylamin bilden die Grundsysteme der Mehrzahl der sich zugleich durch Schönheit und Beständigkeit auszeichnenden Farbstoffe.

Diese Erkenntniss musste die Aufsuchung der von der Theorie vorausgesehenen, noch unbekanntem Substanzen ähnlicher Configuration nahe legen und zum eingehenden Studium der noch wenig bekannten auffordern. Dahin gehören in erster Linie die Systeme:



Ich habe mich vor 2 Jahren¹⁾ an die Lösung der obigen Aufgabe gemacht, deren Erledigung jedoch selbst äusserer Verhältnisse halber nicht mehr herbeiführen können. Herr Prof. Graebe in Genf hat auf meine Bitte die Freundlichkeit gehabt, die Untersuchung in seinem Laboratorium weiter führen zu lassen, wofür ich ihm zu grossem Dank verpflichtet bin. Da in Kurzem a. a. O. die erste Mittheilung von dieser Seite vorliegen wird, so erlaube ich mir, die früher erhaltenen Resultate hier kurz zusammenzufassen.

Von dem ersten der oben aufgeführten vier Schemata lag schon seit Langem ein Derivat vor. Dasselbe ist von Beckmann²⁾ durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzophenon erhalten worden. Das ihm ähnliche einfachere, dem Xanthon entsprechende System lässt sich aus ihm nicht erhalten, da es nicht gelingt, das Sulfon zum Sulfid zu reduciren; ebensowenig gelingt seine Synthese oder diejenige der Diphenylmethylen-sulfide durch die Action von Schwefel auf Benzophenon resp. auf Diphenylmethan, wie aus einer früheren und der folgenden Mittheilung ersichtlich ist.

Durch frühere Arbeiten von Graebe und Mann³⁾, sowie von Stadler⁴⁾ war indessen ein Weg angedeutet, auf dem das Ziel erreicht werden könnte und erreicht worden ist. Der Versuch hat gezeigt, dass die aromatischen Thiophenole nicht den Phenolen analog unter Bildung von Azokörpern auf Diazoverbindungen einwirken, sondern, dass hierbei durch Zersetzung der erst gebildeten Diazothiophenoläther quantitativ Sulfide entstehen. Da zur Zeit die Zahl der bekannten aromatischen Thiophenole eine sehr grosse ist und ihre ein-

¹⁾ Die Arbeit wurde im Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums in Zürich ausgeführt.

²⁾ Diese Berichte VI, 1112.

³⁾ Diese Berichte XV, 1683.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 2075.

fachsten Repräsentanten in der Benzolreihe nach der Leuckart¹⁾ patentirten und fast gleichzeitig von Sandmeyer entdeckten Methode leicht zugänglich geworden sind, so ist die Möglichkeit zur Synthese einer grossen Menge substituierter Sulfide von bestimmter Constitution gegeben.

Ich habe mit ausgezeichnete Ausbeute Phenylsulfid durch Einwirkung molecularer Mengen von Thiophenolnatrium und Diazobenzolchlorid erhalten. Da der in der Kälte entstehende Diazoäther sehr heftige Explosionen herbeiführen kann, wird in der Weise operirt, dass man die Diazolösung in eine auf 60—70° erwärmte Thiophenolösung einfliessen lässt, wobei die Bildung und Zersetzung der gefährlichen Substanz unmittelbar und ungefährlich erfolgt. In dieser Weise können im Laboratorium in kurzer Zeit grosse Quantitäten völlig reinen, innerhalb weniger Grade destillirenden Sulfides dargestellt werden.

Die Sulfide aus Diazo-*o*-toluol, -*p*-toluol, - β -naphtalin und Thiophenol stellen von 290—310° destillirende Oele, das Phenyl- α -naphthylsulfid schöne bei 49° schmelzende Blättchen dar. Die entsprechenden Diazoäther sind zum Theil beständiger wie der Diazobenzoläther.

Durch Einführung von *p*-Diazoacetanilid in die Reaction wurde mit befriedigender Ausbeute das *p*-Acetamidodiphenylsulfid erhalten. Dieser Körper ist in Alkohol sehr leicht löslich und lässt sich daraus, oder aus viel heissem Wasser in schneeweissen Krystallen vom Schmelzpunkt 144° gewinnen. Durch Verseifung entsteht die bei 97° schmelzende, aus Alkohol in schwach bräunlichen Nadeln krystallisirende Base. Ihre Salze sind in reinem Wasser leicht, in überschüssigen Säuren schwer löslich. Das schwefelsaure Salz fällt ölig aus.

Die Darstellung des Thioxanthons vollzieht sich in drei Phasen. Wird ein Molekül des Thiophenolats in die Lösung der molecularen Menge diazotirter Anthranilsäure gegossen, so fällt sofort in der Kälte in neutraler oder schwach saurer Lösung der ziemlich beständige Diazothiophenoläther aus. Gegen Alkalien ist derselbe sehr empfindlich und liefert unter starkem Schäumen beim Erwärmen sofort das Natronsalz der Diphenylsulfidorthocarbonsäure. Dieselbe kann leicht von etwas nebenbei gebildetem Diphenyldisulfid getrennt werden. Die freie Säure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Benzol sowie in Eisessig, aus welchem sie in schönen concentrisch gruppirten Krystallen anschießt. Aus Benzol bildet sie schneeweisse Blättchen vom Schmelzpunkt 165.5°. Die Orthodiphenylsulfidcarbon-säure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll hellgrüner Fluorescenz, dabei in das Keton übergehend. Die Condensation voll-

¹⁾ D. R.-P. 45120 vom 25. März 1887.

zieht sich beim Erwärmen in wenig Minuten. Eingiessen in viel kaltes Wasser scheidet das in Alkalien völlig unlösliche Thioxanthon ab. Dasselbe löst sich leicht in heissem Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol und krystallisirt besonders aus letzteren Solventien in schönen intensiv gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 203—205°. Die sehr hartnäckig anhaftende gelbe Farbe ist jedoch der Verbindung nicht eigen. Durch Sublimation oder Destillation und Krystallisiren aus Benzol erhält man sie fast farblos und vom Schmelzpunkt 207°. Sie siedet unzersetzt bei 715 mm bei 371—373°.

Die Verbindung ist vor Allem durch die intensive Fluorescenz ihrer im durchfallenden Lichte gelben schwefelsauren Lösung ausgezeichnet. Sie zeigt in ihrem Verhalten mit dem von Graebe beschriebenen Xanthon grosse Uebereinstimmung, indem sie sich ebenso wenig wie jenes mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin combiniren lässt. Ihre Zusammensetzung wurde durch eine Verbrennung controllirt.

Da alle Umsetzungen bei der Synthese des Thioxanthons sehr glatte sind, so darf dieselbe ein höheres Interesse beanspruchen. Es wird auf dem betretenen Wege möglich sein, direct zu substituirten Thioxanthonen zu gelangen; sodann stellt die Substitution des Thioxanthons und seine Umwandlungen in das entsprechende Methan, Sulfoxyd und Sulfon eine grosse Anzahl neuer bemerkenswerther Substanzen in Aussicht, und schliesslich werden durch Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff neue Synthesen von Derivaten der Xanthongruppe ermöglicht.

Paris, St. Denis usine Poirrier, im Juli 1890.

391. J. H. Ziegler: Zur Kenntniss der Einwirkung des Schwefels auf organische Verbindungen. Synthese des Tetraphenylthiophens.

(Eingegangen am 19. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich eine Synthese des Tetraphenyläthylens durch Einwirkung von Schwefel auf Diphenylmethan mitgetheilt und zugleich einige neue Beobachtungen in Aussicht gestellt. Ihre Publicationen sind aus verschiedenen Gründen bis jetzt verzögert worden. Es sei mir gestattet, heute noch eine kurze Uebersicht derselben zu geben.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 779.