

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.

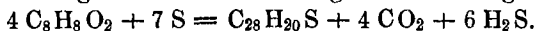
Das Verhalten des Diphenylmethans gegen Schwefel veranlasste mich, besonders die, eine Methyl- oder Methylengruppe enthaltenden Benzolderivate zu untersuchen. Es hatte sich nämlich sowohl dort als auch in früheren Fällen¹⁾ gezeigt, dass der Benzolkern nur schwierig und unter besonderen Verhältnissen in Reaction tritt.

In erster Linie kam somit hier das Toluol in Betracht, bei dessen Anwendung die Bildung von Stilben erwartet werden durfte, indessen wurde diejenige eines einfachen Derivates desselben, der Phenylessigsäure vorgezogen, weil diese Substanz das Arbeiten im offenen Gefäss gestattet.

Erhitzt man im Oelbad 2 Moleküle davon mit einem Molekül Schwefel, so fängt bei 220° eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung an, welche bei Anwendung von 25 g Phenylessigsäure und allmählicher Steigerung der Temperatur auf 260° nach circa 6 Stunden aufhört. Das Reactionsproduct ist eine dickflüssige schmierige Masse, leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Alkohol. Ihre Reinigung wurde durch wiederholte Fällung der Benzollösung mit Alkohol bewirkt. Auf diese Weise gewinnt man leicht ein weisses krystallinisches Product, welches aus mikrokristallinischen Nadeln besteht. Dasselbe schmilzt unzersetzt bei 181—182°. Die Analyse lässt es als Tetraphenylthiophen erkennen.

	Gefunden			Ber. für C ₂₈ H ₂₀ S
	I.	II.	III.	
C	86.25	86.54	—	86.59 pCt.
H	5.46	5.31	—	5.12 »
S	—	—	8.20	8.24 »

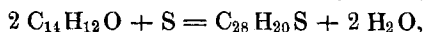
Seine Bildung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Schmilzt man unter denselben Verhältnissen Desoxybenzoïn und Schwefel zusammen, so resultirt eine Schmiere, aus der jedoch durch ziemlich mühevollen Krystallisation aus Benzol und Ligroïn ein reines Product erhalten werden konnte. Dasselbe zeigt den Schmp. 181—182° und erwies sich mit dem obigen als identisch.

	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C	85.4	86.4	—	pCt.
H	5.3	5.3	—	»
S	—	—	8.10	»

Die Reaction dürfte in diesem Falle durch die Gleichung:



ihren richtigen Ausdruck erhalten. Die Bildung des Wassers erklärt

¹⁾ Diese Berichte IV, 33 und diese Berichte IV. 384.

genügend die gering ausfallende Ausbeute an reiner Substanz, denn jene kann nur störend auf den ruhigen Verlauf der Reaction einwirken.

Das Tetraphenylthiophen zeigt sich gegen chemische Agentien sehr beständig, mit concentrirter Salpetersäure bildet es ein Tetranitroderivat.

Eingehender theoretischer Erörterungen über die beiden Synthesen enthalte ich mich hier im Interesse möglicher Kürze und möchte nur betonen, dass man dabei wie bei der Synthese des Tetraphenyläthylens stets zuerst eine Substitution des Wasserstoffes annehmen muss, so dass die eigentliche Condensation dann erst durch Einwirkung des gebildeten Thioalkohols auf ein noch nicht von Schwefel angegriffenes Molekül vor sich geht. Beim Desoxybenzoïn wird mit Hülfe der Theorie der Tautomerie, d. h. durch Heranziehen seiner desmotropen Form: $C_6H_5 \cdot C \cdot OH : CH \cdot C_6H_5$ das Verständniss der Reaction erleichtert. Im Uebrigen verweise ich auf die angeführte Literatur¹⁾.

Doch möchte ich mir erlauben, noch kurz die Synthese des Tetraphenylthiophens mit derjenigen des Dimethylthiophens Zelinsky's²⁾ zu vergleichen, da hierbei gerade die grosse Beständigkeit des Benzolkernes gegen Schwefel im Gegensatz zu fetten Kohlenwasserstoffresten in die Augen springt.

Denn während das Tetraphenylthiophen das Endproduct der Reaction ist, so wird das in jenem Fall offenbar zuerst entstandene Tetramethylthiophen unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff in das Dimethylderivat verwandelt und dürfte auch dieses letztere wohl kaum das eigentliche Endproduct der Reaction sein.

Ich habe die Trägheit der Wasserstoffatome des Benzolkerns noch bei anderen Substanzen beobachtet, besonders beim Benzophenon und Azobenzol, indem Mischungen dieser Körper mit Schwefel selbst bei längerem Sieden nicht reagiren. Gleiches Verhalten zeigt das Triphenylmethan, das mit der Absicht in Hexaphenyläthan übergeführt werden zu können, der Reaction unterworfen wurde. Selbst bei stundenlangem Erhitzen im Metallbad auf 300° wird kein Schwefelwasserstoff entwickelt.

Diese Erfahrung ist insofern recht interessant, als sie zeigt, dass durch den Eintritt der negativen Phenylgruppe in das Diphenylmethan der in die negativere Methingruppe übergegangene Methanrest für Schwefel unangreifbar geworden ist. Es scheint mir, dass man diese Thatsache verwerthen kann, um aus ihr Schlüsse zu ziehen über das Verhalten von Schwefel gegenüber aromatischen Substanzen im All-

¹⁾ Reimer, Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid und Phenyllessigsäure, diese Berichte XIII, 743 und diese Beriche XIV, 1798. — Volhard u. Erdmann, Bildg. von Thiophen aus Bernsteinsäure, diese Berichte XVIII, 454.

²⁾ Diese Berchte XXI, 1836.

gemeinen, was nicht nur das Verständniss jener Reactionen, sondern indirect dasjenige mancher Oxydationsvorgänge fördern dürfte.

Die Beständigkeit des Triphenylmethans steht in eigenthümlichem Gegensatz zu der leichten Substitution von Benzolwasserstoff durch Schwefel in gewissen Fällen. Ich meine die Bildung der *o*-Oxythiophenole¹⁾ und des Thiodiphenylamins. Hierher gehören ferner die Arbeiten A. W. Hofmann's²⁾ über das Oxalyl- und Benzenylamidophenylmercaptan, diejenige Möhlau & Krohn's³⁾ über die Einwirkung von Schwefel auf Mono- und Dimethylanilin und die Synthese des Thioanilins und Thiotoluidins durch Merz und Weith⁴⁾ und durch Truhlar⁵⁾.

In diesen sämtlichen Fällen zeigt sich der Benzolwasserstoff mobil. Dass aber diese Beweglichkeit gerade durch die Anwesenheit einer basischen Gruppe veranlasst wird, daraufhin deutet schon die Thatsache, dass die dort gebildeten Derivate fast durchweg der Ortho-Reihe angehören. Diese Begründung erhält aber auch besonders durch den Vergleich des Verhaltens von Di- und Triphenylmethan eine erhebliche Stütze.

Die Bildung des Oxalylamidophenylmercaptans aus Acetanilid und diejenige der Benzenylverbindung aus Phenylbenzamid liefern einen weiteren Beweis für die grosse Stabilität des Benzolkerns gegenüber derjenigen der aliphatischen Reste. In letzterem Fall bildet das primäre Reactionsproduct zugleich das Endproduct, während dort das unzweifelhaft zuerst entstehende Aethenylamidophenylmercaptan der weiteren Einwirkung des Schwefels anheimfällt.

Ein Fall von besonderem Interesse ist derjenige des Toluidins, da in ihm gleichzeitig die mobilen Wasserstoffatome der Methylgruppe und der durch die Gegenwart der positiven Amidogruppe angreifbar gewordene Benzolwasserstoff vertreten sind. In seinem Verhalten, das unwillkürlich an dasjenige des Chlors zum Toluol erinnert, zeigt hier der Schwefel die grösste Analogie mit den ihm übrigens auch sonst ähnlichen Halogenen, indem er bei verhältnissmässig niedriger Temperatur nur den Benzolkern angreift und das Truhlar'sche Thiotoluidin bildet, bei höherer dagegen zuerst auf die Methylgruppe einwirkt und das Dehydrothiotoluidin Dahl's sowie die Primulinbase erzeugt.

Bei der Bildung des Dahl'schen Thiotoluidins, d. h. des Amidophenyltoluthiazols ist als zweite Phase die Erzeugung von *p*-Amido-

¹⁾ Haitinger, W. M. IV. 170, Dahl & Co., D. R.-P. 35788; Ewer & Pick, D. R.-P. 41507; M. Lange, Diese Berichte XXI, 260.

²⁾ Diese Berichte XII, 1126, 2359; XIII, 8, 1223; XX, 1788, 2251.

³⁾ Diese Berichte XXI, 59a.

⁴⁾ Diese Berichte IV, 384.

⁵⁾ Diese Berichte XX, 664.

benzylparatoluidin aus dem erst gebildeten Thioalkohol anzunehmen. Dieser verhält sich der überschüssigen Base gegenüber genau wie ein Benzylchlorid. Ich habe diese Auffassung seinerzeit dadurch controlirt, dass ich durch Schmelzen von Schwefel mit Benzylanilin und Benzyl-*p*-toluidin sowohl das seiner Constitution nach bekannte bei 115—116° schmelzende Benzenylamidophenylmercaptan, als auch sein ihm in jeder Beziehung ähnliches Homologon vom Schmelzpunkt 121 bis 122° dargestellt habe. Da letzteres sich mit der aus dem Dahlschen Körper durch Eliminirung der Amidogruppe entstehenden Substanz identisch erwies, so bin ich auf diesem einfachen Wege bereits vor Veröffentlichung ¹⁾ der Arbeit Pfitzinger u. Gattermann's über denselben Gegenstand zur richtigen Auffassung der Constitution des Dehydrothiotoluidins und der auf ganz analoge Weise als secundäres Reactionsproduct aus ihm entstehenden Primulinbase gelangt.

Damit möchte ich die Betrachtungen über die Einwirkung des Schwefels auf organische Substanzen, welche, wie mir scheint, sie von einem gemeinsamen Standpunkt aus beleuchten, schliessen.

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

302. A. Michaelis: Zur Kenntniss des Thiophenylmethylpyrazolons.

[Mittheilung aus dem organ. Laborat. der königl. techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 24. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie J. Philips und der Eine von uns früher ²⁾ zeigten, ist das erste Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf Thiacetessigester nicht das von Buchka und Sprague ³⁾ dargestellte Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, sondern eine schwefelhaltige Substanz, für welche wir einer Analyse zufolge die empirische Formel $C_{20}H_{22}O_4N_4S$ aufstellten, ohne die Verbindung jedoch näher zu untersuchen, um nicht in das Arbeitsgebiet des Hrn. Buchka einzugreifen. Die HH. Buchka und Sprague ⁴⁾ beschrieben später eine ganz äh-

¹⁾ Anmerkung. Die vorliegende Mittheilung ist die Kürzung einer im April vorigen Jahres geschriebenen und an die Berichte eingesandten Arbeit. Der experimentelle Theil wurde in Zürich im Sommer 1888 unter kurzer Mitwirkung von Hrn. F. Maass ausgeführt.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 559.

³⁾ Diese Berichte XXII, 2541.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 847.