

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Haussmann für die sichere und gewandte Ausführung der Analysen meinen besten Dank auszudrücken.

Leipzig, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

Anmerkung: Erst nach Absendung vorliegender Abhandlung kommt es mir zur Kenntniss, dass L. Claisen (Ann. d. Chem. 277, 185) eine ganz ähnliche Art von Isomerie, wie die nachstehend beschriebene, beobachten konnte, und will ich nicht unterlassen, auf dieselbe hier hinzuweisen.

523. L. Gattermann und A. E. Lockhart:
Ueber Thionaphten.

(Eingegangen am 28. November).

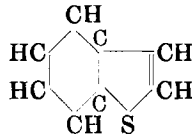
Wie sich vom Benzol durch Ersatz zweier benachbarter CH-Gruppen durch ein Schwefelatom das Thiophen ableitet, so könnten aus dem Naphtalin zwei Thiophenderivate entstehen, indem 1. beide Benzolringe und 2. nur einer derselben in den Thiophenring übergeht. Ein Körper von der ersteren Zusammensetzung ist bereits vor Jahren von P. Jacobson und A. Biedermann durch Destillation von Citronensäure resp. Tricarbaldehydsäure mit Schwefelphosphor erhalten und unter dem Namen »Thiophen« beschrieben worden, während die von verschiedenen Seiten ausgeführten Versuche zur Darstellung eines halb der Benzol-, halb der Thiophenreihe angehörigen Naphtalins bislang ohne Erfolg gewesen sind. Dass ein solcher Körper existenzfähig ist, folgte aus der Synthese eines Oxyderivates desselben, des sogen. Oxythionaphtens, welches analog der Fittig-Erdmann'schen α -Naphtolsynthese von V. Meyer durch Condensation von Thiophen-aldehyd mit Bernsteinsäure erhalten wurde.

Angeregt durch eine Synthese der entsprechenden Sauerstoffverbindung, des Cumarons, welche von Komppa ausgeführt ist, (vergl. diese Berichte 26, Ref. 677) versuchten wir, ob nicht auch das Thionaphten in ähnlicher Weise zu erhalten sei und gelangten wir auf diesem Wege in der That zum Ziele.

o-Amidochlorstyrol $C_6H_4 \begin{matrix} CH:CHCl \\ \text{<} \\ NH_2 \end{matrix}$ wurde in salzsaurer Lösung diazotirt und die Diazoverbindung nach der Methode von Leuckart unter Kühlung in eine wässrige Lösung von xanthogensaurem Kali eingetragen, wobei sich das Diazoxanthogenat in Form gelber Flocken abscheidet. Erwärmt man nun allmählich auf dem Wasserbade, so geht die Diazoverbindung unter Stickstoffentwicklung in ein dunkles

Oel über, welches sich nur schwer reinigen lässt, jedoch ohne Zweifel aus der Verbindung $\text{CS} \begin{matrix} \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \cdot \text{CH} : \text{CH Cl}$ besteht.

Kocht man dieses mehrere Stunden mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade, so findet zunächst Verseifung zu dem Thiophenol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH} : \text{CH Cl} \\ \text{SH} \end{matrix}$ statt, dieses verliert weiterhin ein Molekül HCl, wobei sich das Thionaphten



bildet. Um dieses rein zu erhalten, wurde der Alkohol abdestillirt und aus dem Rückstande das Thionaphten mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das hierbei übergelende Oel enthält neben dem gewünschten Körper noch beträchtliche Mengen anderer Schwefelverbindungen. Um das Thionaphten von diesen zu trennen, wurde die Mischung mit einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt, wobei sich eine schwerlösliche Doppelverbindung von Thionaphten mit Pikrinsäure abscheidet. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man dieselbe in Form prächtiger goldgelber Nadeln, welche bei 149° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{S} + \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$

Procente: S 8.82.

Gef. » » 9.1.

Um aus dieser Doppelverbindung das freie Thionaphten darzustellen, wurde dieselbe mit Ammoniak versetzt und letzteres mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die hierbei übergelenden Oeltropfen erstarren in der Vorlage zu farblosen Naphtalin-ähnlichen Blättchen, welche bei $30-31^{\circ}$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$.

Procente: C 71.64, H 4.48, S 23.88.

Gef. » » 71.45, » 4.28, » 24.18.

Der Geruch des Thionaphtens gleicht täuschend demjenigen des Naphtalins, erinnert jedoch gleichzeitig etwas an Naphtylamin. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst sich dasselbe mit Leichtigkeit auf; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine rothe Färbung. Mit Bromwasser versetzt, erhält man ein in Nadeln krystallisirendes Bromderivat. — Mit der Untersuchung des Thionaphtens sowie seiner Derivate sind wir zur Zeit beschäftigt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.