

## Isopropylbenzolsulfon,

dieses bildet farblose sechseckige Blättchen, welche bei 109—110° schmelzen, sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, aber sehr schwer in leichtsiedendem Petroläther lösen.

Analyse: Ber. Procente: S 10.6.

Gef. » » 10.7.

Dasselbe Sulfon lässt sich in besserer Ausbeute durch Schwefelsäurechlorhydrin erhalten.

## C y m o l

wurde durch Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid in ausserordentlich stürmischer Reaction (trotz Kühlung) der Hauptmenge nach in eine hellbraune harzige Masse verwandelt, ebenso durch Schwefelsäurechlorhydrin.

## N a p h t a l i n

lieferte neben geringen Mengen  $\alpha$ -Sulfochlorids (das Amid schmolz bei 150°)  $\alpha$ -Chlornaphtalin vom Siedepunkt 250—252° in guter Ausbeute. Aus 60 g Naphtalin erhielten wir 60 g  $\alpha$ -Chlornaphtalin.

**551. A. Töhl und O. Eberhard: Ueber die Bildung von Dithiénylderivaten aus Thiophen durch Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid.**

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Untersuchung der Reactionen des Sulfurylchlorids bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dehnten wir auch auf das Thiophen aus und konnten hier eine ganz andere Einwirkung wie die in vorstehender Abhandlung beschriebenen beobachten.

Als wir in ein Gemisch von 20 g Thiophen und 39 g Sulfurylchlorid etwa 1 g Aluminiumchlorid brachten, trat sofort eine stürmische Reaction unter Entwicklung von Schwefligensäure und Salzsäure ein. Bei guter Kühlung verlief dann die Reaction rubig und war in ca. 2 Stunden beendet; hinzugefügtes Aluminiumchlorid brachte jetzt keine Gasentwicklung mehr hervor. Das halb feste Product wurde mit Wasser gut durchgeschüttelt, mit alkoholischem Ammoniak versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt. Nach dem Alkohol ging wenig eines Oeles über, welches sich als Chlorthiophen erwies. Darauf destillirte sehr langsam ein im Kühlrohr erstarrender Körper und erst nach ca. 48 stündiger Destillation war derselbe zum grössten Theile übergegangen. Die Gesamtmenge desselben betrug 7 g. Im Destillationskolben war eine braune amorphe Masse zurückgeblieben. Die gleiche Operation wurde noch mit 50 g Thiophen und 85 g Sulfurylchlorid

wiederholt. Es wurde, wie auch beim ersten Versuch, das mit Wasserdampf Uebergegangene fractionirt aufgefangen, da die ersten Antheile wesentlich in Blättchen, die später übergelenden in gelben Nadeln krystallisirten.

Nach einer grossen Reihe von Trennungsversuchen konnte schliesslich durch wiederholte fractionirte Destillation im Dampfstrom und Krystallisation aus Methylalkohol eine Trennung der beiden gebildeten Körper bewirkt werden, die sich als Dichlordithiënyl (Blättchen) und Trichlordithiënyl (Nadeln) erwiesen.

#### Trichlordithiënyl, $C_8H_3Cl_3S_2$

bildet aus Methylalkohol oder Eisessig krystallisirt lange, dünne gelblich gefärbte, aus Alkohol oder Aether kürzere derbe Nadeln. Es ist leicht löslich in Amylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, in Benzolkohlenwasserstoffen, Aceton, Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Alkohol, Aether und Petroläther, schwerer in Methylalkohol oder mit wenig Wasser versetztem Eisessig. Der Schmelzpunkt ist  $103^{\circ}$ .

Bei Oxydations-Versuchen wurde es verbrannt, so durch Kaliumpermanganat in saurer und alkalischer Lösung und durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure.

Ber. Proc.: C 35.66, H 1.12, S 23.77, Cl 39.45.

Gef. » » 35.50, 35.66, » 1.38, 1.33, » 23.81, 23.65, » 39.69, 39.66.

Um weiter darzuthun, dass es sich um ein Dithiënylderivat handelte, haben wir den Körper durch längeres Erwärmen mit Brom in Eisessiglösung in

#### Trichlortribromdithiënyl, $C_8Cl_3Br_3S_2$

übergeführt. Dieses schied sich nach Entfernung des Broms beim Verdünnen der Eisessiglösung mit viel Wasser als weisses krystallinisches Pulver ab, welches aus heissem Benzol, Toluol oder Cumol in langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp.  $214-215^{\circ}$  krystallisirte. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: Br 47.4, Cl 21.0,

Gef. » » 47.9, » 20.8.

#### Dichlordithiënyl, $C_8H_4Cl_2S$

stellt, aus Methylalkohol oder Eisessig krystallisirt, grosse, schwach gelblich gefärbte, dünne Blätter dar, welche bei  $109-110^{\circ}$  schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Trichlorderivates ähnlich.

Analyse: Ber. Procente: C 40.85, H 1.70, S 27.23, Cl 30.22.

Gef. » » 40.13, 40.94, » 2.07, 1.92, » 26.84, » 30.75.

Wie oben, substituirten wir allen Wasserstoff durch Brom und erhielten

#### Dichlortetrabromdithiënyl, $C_8Cl_2Br_4S$ .

Dasselbe bildet, aus Benzol oder Toluol krystallisirt, kurze, stark glänzende, etwas röthlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 221—222°. Es ist in Alkohol und Aether sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: Br 58.1, Cl 12.8.  
Gef. » » 57.6, » 12.7.

**552. A. Töhl und O. Eberhard: Ueber die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Monochlorthiophen.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Da bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Thiophen und Sulfurylchlorid als Nebenproduct Chlorthiophen resultirte (vergl. vorangehende Mittheilung), so lag der Gedanke nahe, dass dieses vielleicht das zuerst gebildete Product sei, welches dann durch die condensirende Wirkung des Aluminiumchlorids für sich oder durch dieses bei Gegenwart von Sulfurylchlorid in Dithiénylderivat übergehe. Aus diesem Grunde wurde auch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure, welche aus Chlorthiophen Salzsäure entwickelt, untersucht.

Das Chlorthiophen, welches bei den vorstehenden Versuchen in geringer Menge als Nebenproduct erhalten war, lässt sich in guter Ausbeute auf folgende Weise erhalten.

Ein Gemisch von 50 g Thiophen mit 85 g Sulfurylchlorid und 100 g wasserfreiem Aether wurde mit etwas Aluminiumchlorid versetzt.

Die Reaction verlief sehr ruhig und scheinbar wie ohne Anwendung des Aethers als Verdünnungsmittel, jedoch ging nach dem Aufschütteln des Reactionsproductes mit Wasser bei der Destillation mit Wasserdampf ziemlich viel Oel über, während im Kolben eine harte braune Masse zurückblieb, aus der nichts Krystallisirendes erhalten werden konnte, und die sich in Benzol oder Petroläther theilweise zu einer braunen, stark grün fluorescirenden Flüssigkeit löste. Die Ausbeute an völlig reinem Monochlorthiophen betrug 38 g.

Um nachzuweisen, ob dieses die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Verbindung sei, führten wir einen Theil durch Normalpropylbromid und Natrium in Propylthiophen über. Wir erhielten 3 g eines zwischen 155 und 160° übergelenden Productes, das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die bei 126° schmelzende  $\alpha$ -Thiophensäure lieferte.

Ungefähr 40 g Monochlorthiophen wurden mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, wobei unter starker