

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 α - oder β -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 α -Thiophensäure lieferte.

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

Bräunung heftige Salzsäureentwicklung eintrat. Nachdem sämtliches auf der Schwefelsäure schwimmende Oel verschwunden war, wurde die Masse in viel kaltes Wasser gegossen und dieses Gemisch der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das reichlich übergehende, in der Vorlage erstarrende Product wurde in 4 Fractionen aufgefangen, die nach dem Umkrystallisiren die Schmelzpunkte 39 bis 40°, 40—41°, 40—42° und 42—48° zeigten.

Leider gelang es nicht, durch Krystallisation oder öftere fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen eine reine einheitliche Substanz zu erhalten. Eine Chlorbestimmung einer über 40° schmelzenden Krystallisation ergab 20 pCt. Cl, und eine bei 39—40° schmelzende Fraction lieferte 18.9 pCt. Cl, während für ein

Monochlordithiänyl, $C_8 H_5 Cl S_2$,

sich 17.6 pCt. berechnen. Dass dieser Körper thatsächlich, wenn auch mit einer Chlor-reicheren Substanz verunreinigt, vorlag, ergab sich aus der Bromirung. Durch Erwärmen desselben in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbade wurden die fünf Wasserstoffatome substituirt und

Monochlorpentabromdithiänyl, $C_8 Cl Br_5 S_2$,

als ein aus heissem Benzol oder Toluol in langen weissen Nadeln krystallisirender, in Alkohol, Aether und Petroläther fast unlöslicher Körper erhalten. Der Schmelzpunkt lag zwischen 238 und 240°.

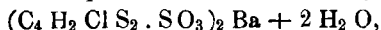
Analyse: Ber. Procente: Br 67.2, Cl 15.9, S 10.7.

Gef. » » 66.8, » 15.9, » 10.9.

Das Monochlorpentabromdithiänyl wurde aus allen Krystallisationen des unreinen Monochlordithiänyls in gleicher Weise und in gleicher Reinheit erhalten; das aus dem Nebenproducte eventuell gebildete Bromderivat störte nach der Krystallisation des Körpers nicht mehr.

Die bei der Destillation des Einwirkungsproductes von Schwefelsäure auf Chlorthiophen im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde zur Isolirung der etwa entstandenen Sulfosäuren mit Baryumcarbonat neutralisirt und filtrirt. Aus dieser Lösung schieden sich nach dem Eindampfen bis zur Krystallhaut aus Drusen bestehende Krusten aus, die aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Salz erwies sich als chlorthiophensulfosaures Baryum, das Salz der Thiophensulfosäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Chlorthiophensulfosaures Baryum,



krystallisirt aus Weingeist in festen, aus kleinen Nadeln bestehenden Drusen. Eine Wasserbestimmung wurde nicht direct ausgeführt, da das Salz sich schon bei 110° zersetze.

Analyse: Berechnet für obige Formel:

Procente: S 22.54, Ba 24.12, Cl 12.50.
 Gef. » » 22.36, » 24.26, » 12.38.

Die Reaction der Schwefelsäure auf das Chlorthiophen verläuft also, wenn man von der directen Sulfonirung, die ein Theil desselben erleidet, absieht, ganz anders als in der Benzolreihe, wenn wir dort ausser der Sulfonirung, oder ohne dass directe Sulfonirung überhaupt beobachtet wird, andere charakterisirbare Producte bekommen. Beim Durol und Pentamethylbenzol z. B. werden durch die Schwefelsäure Methylgruppen, bei vielen Halogensubstitutionsproducten der aromatischen Kohlenwasserstoffe die Halogenatome übertragen; es kann auch bei Halogenderivaten, wie der Eine von uns nachwies, nicht das Halogen, sondern eine Methylgruppe wandern (so liefert das Chlordurol Chlortrimethylbenzolsulfonsäure und Chlorpentamethylbenzol), niemals ist aber die Bildung eines Diphenylderivates beobachtet worden.

Bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlorthiophen entsteht hauptsächlich Monochlordithiényl: das Chloratom eines Moleküles ist mit einem Wasserstoffatom eines anderen Moleküles ausgetreten.

Aehnlich kann auch die Bildung von Dithiénylderivaten bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf das Thiophen gedacht werden, wenn man die chlorirende Wirkung des Sulfurylchlorids berücksichtigt; möglich ist jedoch auch, dass hier das leicht Chlor abgebende Reagens Wasserstoff entzieht, also gewissermassen oxydierend wirkt.

553. A. Töhl: Eine neue Bildungsweise der Jodidchloride.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

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

Da bei der Einwirkung der Schwefelsäure und des Schwefelsäurechlorhydrins auf jodirte aromatische Kohlenwasserstoffe in den meisten Fällen eine Jod-Uebertragung oder Abscheidung stattfindet, habe ich auch das Verhalten derselben gegen Sulfurylchlorid untersucht. Letzteres wirkt wesentlich verschieden, je nachdem es unter Anwendung eines Verdünnungsmittels, oder ohne dieses, oder endlich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zur Reaction kommt.

Eine Art der Wirkung des Sulfurylchlorids auf jodirte aromatische Kohlenwasserstoffe möchte ich hier mittheilen.

Als ich überschüssiges Sulfurylchlorid zu einer Lösung von β -Jodnaphtalin in wasserfreiem Aether gab, beobachtete ich nach kurzer Zeit die Ausscheidung eines gelben, in schönen Nadeln krystallisirenden