

118. A. Töhl: Ueber die Sulfonirung des Thiophens und die Oxydation desselben durch Schwefelsäure zu einem neuen Dithienyl.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 3. März.)

Die Bildung von chlorirten Dithienylen¹⁾ neben Monochlorthiophen bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Thiophen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, sowie die weitere Beobachtung der Ueberführung des Monochlorthiophens in Monochlordithienyl²⁾ durch concentrirte Schwefelsäure schienen mir anzudeuten, dass chlorirte Thiophene unter geeigneten Bedingungen durch Salzsäure-Abspaltung zu Dithienylderivaten condensirt würden. Ich sprach jedoch auch die Möglichkeit aus, dass das leicht Chlor abgebende Sulfurylchlorid Wasserstoff entziehend, also oxydirend wirken könne.

Dass die Schwefelsäure nicht allein Salzsäure aus dem Chlorthiophen abspalten, sondern nebenbei auch oxydirend wirken würde, schien mir nun dadurch angezeigt, dass nicht reines Monochlordithienyl erhalten werden konnte, sondern dieses mit einer höher schmelzenden chlorreicheren Substanz (wahrscheinlich Dichlordithienyl) erheblich verunreinigt war. Ich untersuchte deshalb das Verhalten des Thiophens gegen Schwefelsäure näher, in der Hoffnung, unter den Reactionsproducten das Dithienyl zu finden.

Bekanntlich wirkt concentrirte Schwefelsäure zersetzend auf reines Thiophen ein, und wird deshalb nach V. Meyer's Vorschrift letzteres in starker Verdünnung (20 g Thiophen mit ca. 3 Liter Petroläther) mit concentrirter Schwefelsäure zur Gewinnung der Sulfosäure geschüttelt. Ich habe unverdünntes, reines Thiophen in concentrirte Schwefelsäure eingetragen und das Gemisch erst, als es stark schweflige Säure entwickelte, in viel kaltes Wasser gegossen. Ohne Rücksicht auf den sich in grosser Menge ausscheidenden amorphen Niederschlag und die in Lösung befindliche Sulfosäure unterwarf ich die ganze Masse der Destillation mit Wasserdämpfen.

Es ging hierbei wenig eines bald erstarrenden Oeles über, welches sich als das unten beschriebene Dithienyl erwies.

Da die Ausbeute nur eine ausserordentlich geringe war, versuchte ich die Bildung des amorphen, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körpers zu vermindern durch passende Verdünnung der Schwefelsäure.

Jedoch der erste Versuch, bei dem ich die gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure mit 5 pCt. Wasser verdünnt hatte, sonst wie oben angegeben verfuhr, zeigte, dass die verdünntere Säure

¹⁾ Diese Berichte 26, 2945.

²⁾ Diese Berichte 26, 2947

noch mehr „zerstörend“ auf das Thiophen wirkt, denn als ich die unter Entwicklung von schwefeliger Säure dicklich gewordene Mischung in viel Eiswasser goss, lagerte sie sich als sehr aufgeblähte, aber zähe Masse, wie Bindfaden aussehend, auf den Boden des Becherglases ab; bei der Destillation mit Wasserdampf behielt sogar diese Masse ihre Form, und Dithienyl wurde nicht erhalten. Hiernach versprach also eher die Anwendung einer wasserfreien Schwefelsäure Erfolg.

Thatsächlich konnte ich leicht durch Benutzung einer ganz schwach rauchenden Schwefelsäure in den Besitz einer ausreichenden Menge Dithienyls kommen. Die Ausbeute an Letzterem war bei Anwendung stärker rauchender Säure geringer.

Etwa 5 g reines Thiophen werden in ungefähr 50 g in Eiswasser gekühlte, sehr schwach rauchende Schwefelsäure unter Umschütteln ziemlich schnell eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich unter Bräunung und beginnt bald heftig schwefelige Säure zu entwickeln. Sie wird dann sehr schnell in ein bereitstehendes, viel Eiswasser enthaltendes Becherglas geschüttet.

Hat man den richtigen Zeitpunkt abgepasst, so findet fast gar keine Abscheidung des vorhin erwähnten amorphen Körpers statt. Durch Destilliren mit Wasserdämpfen giebt die grün gefärbte, trübe Lösung reichlich Dithienyl, welches ziemlich leicht übergeht und sofort in der Vorlage erstarrt.

Durch mehrfache Wiederholung der Operation mit kleinen Quantitäten (je ca. 4 g) Thiophens wurden einige Gramm des schön krystallisirenden Körpers, der ein Isomeres des von Nahnsen beschriebenen, auf pyrogenem Wege erhaltenen Dithienyls sein muss, dargestellt. Aus der bei der Destillation zurückbleibenden schwefelsauren Lösung kann fast alles übrige angewandte Thiophen als sulfosaures Baryum oder Blei (das Sulfamid vom Schmelzpunkt 141° liefernd) erhalten werden, da neben der Dithienyl-Bildung bei geeigneter Behandlung nur sehr wenig Thiophen zerstört, resp. in amorphe Substanz übergeführt wird.

Es empfiehlt sich das angegebene Verfahren, welches sehr wenig Zeit in Anspruch nimmt, daher auch für die Sulfonirung des Thiophens mehr als die Einwirkung von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure auf eine unbequem grosse Menge der sehr verdünnten Petroläther-Lösung.

Das von mir erhaltene



ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether etc. und krystallisirt aus wässrigem Alkohol in grossen, farblosen, atlasglänzenden Blättern, die bei 33° schmelzen (Nahnsen's Dithienyl schmilzt bei 83°) und

einen eigenthümlichen Geruch besitzen. Es siedet bei gewöhnlichem Luftdruck ohne Zersetzung bei 260° (uncorr.) (Nahnsen's bei 260° corr.) Es ist leicht löslich in kalter, concentrirter Schwefelsäure zu einer gelben, grün fluorescirenden Flüssigkeit, aus der es sich bei Zusatz von Wasser milchig wieder ausscheidet. Erwärmt man die Lösung in concentrirter Schwefelsäure, so wird sie rothbrann, im auffallenden Lichte tief grün. Mit Isatin erwärmt, wird die schwefelsaure Lösung schön blauviolett.

Analyse. Ber. Procente:	S 38.55,	C 57.83,	H 3.62.
Gef. »	S 38.27,	C 57.55,	H 3.42.

Perbromdithienyl, C_4Br_3S . C_4Br_3S ,

wurde durch Erwärmen des Dithienyls in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom dargestellt. Das Rohproduct lieferte nach dem Auskochen mit Alkohol, aus heissem Benzol krystallisirt, Nadeln vom Schmelzpunkt 257° (uncorr.) Es gleicht dieses Perbromderivat sehr dem Nahnsen'schen Perbromdithienyl (Schmp. 255° uncorr.).

Analyse. Ber. Procente:	Br 75.0	S 10.0
Gef. »	Br 74.26	S 10.15

Aus vorstehend beschriebenen Versuchen geht hervor, dass das Thiophen ohne Verdünnung durch schwach rauchende Schwefelsäure unter geeigneten, leicht zu treffenden Bedingungen sulfonirt werden kann, bis auf eine verhältnissmässig kleine Menge, die in Dithienyl verwandelt wird.

Um festzustellen, ob die Schwefelsäure auch Substitutionsproducte des Thiophens zu substituirten Dithienylen oxydirt, wie es ja beim Chlorthiophen den Anschein hatte, habe ich die leicht zugänglichen Bromthiophene einer Untersuchung in dieser Richtung unterworfen. Gemeinschaftlich mit Hrn. stud. Schultz werde ich bald darüber berichten. Ich will hier nur bemerken, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bromirte Dithienyle gebildet wurden, die weiter bromirt, das bei 257° schmelzende Perbromdithienyl liefern, dass aber noch eine andere Reaction, die beim Chlorthiophen nicht beobachtet wurde, ausser der Sulfonirung hinzukommt, nämlich die Uebertragung von Brom. Ganz entsprechend den bez. Beobachtungen in der aromatischen Reihe giebt z. B. reines Dibromthiophen neben bromirtem Dithienyl, Dibromthiophensulfonsäure und niedriger bromirter Sulfosäure das schön krystallisirende Tribromthiophen.