

100 ccm Benzol nach kaum 2 Minuten langem Schütteln zur völligen Emulsion.

Das neue Schüttelwerk dient mittelst der Rabe'schen Turbine zum Schütteln von Flaschen oder Cylindern bis zu 500 g Inhalt. Sollen Flüssigkeiten in grösseren Quantitäten, bis zu 5 L, andauernd geschüttelt werden, so ist die Anordnung des Schüttelwerkes so gewählt, dass die Flaschen unten auf einem auf der Platte angebrachten Schlitten bewegt werden. Als Triebkraft dient in diesem Falle ein Heissluftmotor.

Das Schüttelwerk wird von der Fabrik chemischer Apparate Max Kaehler & Martini, Berlin W., hergestellt.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule, Charlottenburg.

### 329. K. Auwers und C. Beger: Anwendung der Friedel-Crafts'schen Reaction auf Thiophenoläther.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Nachdem Gattermann<sup>1)</sup> gezeigt hatte, dass Phenoläther noch besser als aromatische Kohlenwasserstoffe für die verschiedenen Formen der Friedel-Crafts'schen Synthese verwerthbar sind, durfte man bei den Aethern der Thiophenole mit ziemlicher Sicherheit das gleiche Verhalten voraussetzen. Die im Folgenden mitgetheilten Versuche haben diese Erwartung in vollem Maasse bestätigt.

Als Ausgangsmaterial diente der Aethyläther des gewöhnlichen Thiophenols, welchen man leicht durch Digestion von Thiophenol<sup>2)</sup> mit Jodäthyl und alkoholischem Kali im geschlossenen Rohr erhält. Als sehr bequem für derartige Operationen haben sich weite Mannesmann'sche Stahlröhren in der von Ullmann<sup>3)</sup> und Walz angegebenen Form erwiesen. Ein solches Rohr wurde in der Regel mit 40 g Thiophenol, 30 g Aetzkali, 130 g Jodäthyl und 200 g 95 procentigem Alkohol beschickt, darauf an einem starken Stativ etwa zu einem Drittel seiner Länge in ein tiefes Oelbad gehängt und in dieser Lage ungefähr 40 Stunden ohne Unterbrechung auf 120°—130° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct wurde der Alkohol abdestillirt, der Rück-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1199

<sup>2)</sup> Das Thiophenol haben wir uns zum Theil selbst nach dem Leuckart'schen Verfahren dargestellt (Journ. f. prakt. Chem. [2] 41, 186); eine grössere Menge erhielten wir durch gütige Vermittlung des Hrn. Geh.-Rath V. Meyer von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., wofür wir unseren verbindlichsten Dank sagen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 380.

stand mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt und nach dem Schütteln mit Quecksilber mehrfach rectificirt. Die Ausbeute an reinem, bei 200°—205° — Hauptmenge bei 202° — siedenden Thiophenoläther betrug regelmässig 70 pCt. der Theorie.

Sulfäthylbenzophenon  $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

1 Gewichtstheil Thiophenoläther und gut 1 Th. Benzoylchlorid werden mit 2 Th. Schwefelkohlenstoff verdünnt und unter Kühlung allmählich mit 1 Th. Aluminiumchlorid versetzt. Das Gemisch bleibt einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wird zum Schluss etwa eine Stunde auf 30°—40° erwärmt. Man giesst den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt den Rückstand vorsichtig mit Wasser und krystallisirt die ausgeschiedene, anfangs ölige, aber bald erstarrende Masse 1—2 mal aus siedendem Alkohol um. Glänzende, weisse Prismen, die bei 82°—83° schmelzen. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, mässig in kaltem Alkohol, schwer in Ligroïn.

Ausbeute: 80—85 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}OS$ .

Procente: C 74.38, H 5.79, S 13.22.

Gef. » » 74.59, » 6.03, » 13.02.

Stereoisomere Oxime des Sulfäthylbenzophenons.

Digerirt man gleiche Gewichtstheile Keton und salzsaures Hydroxylamin mit der 2—2½fachen Menge Kali in wässrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so ist je nach den angewandten Mengen die Oximirung in 1—2 Tagen vollendet. Giesst man die Lösung in Wasser und säuert mit Essigsäure an oder leitet Kohlensäure ein, so scheidet sich die gesammte Masse des Oxims als krystallinischer, weisser Niederschlag aus, der unscharf zwischen 110°—115° schmilzt, manchmal auch bereits unter 100° sich zu verflüssigen beginnt. Dieses Product stellt ein Gemisch zweier isomerer Oxime dar, deren Bildung bei einem unsymmetrisch substituirtten Benzophenon zu erwarten war.

Zur Trennung der beiden Isomeren kann man das Hantzschsche Verfahren benutzen, d. h. durch Wasser aus eisessigsaurer Lösung fractionirt fällen; besser ist es jedoch, zuvor eine annähernde Scheidung auf Grund der verschiedenen Acidität der beiden Oxime herbeizuführen. V. Meyer<sup>1)</sup> hat in mehreren Fällen beobachtet, dass von zwei stereochemisch isomeren Oximen sich das höher schmelzende aus seiner alkalischen Lösung durch viel Wasser vollständig ausfällen lässt, während das niedriger schmelzende sich erst auf Zusatz von Säure abscheidet, also stärker sauren Charakter be-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 264, 116.

sitzt. Ein ähnlicher, nur nicht so scharf ausgeprägter Unterschied besteht bei den Oximen des Sulfäthylbenzophenons. Beide Körper sind auffallend schwach sauer, werden von wässrigem Alkali nur spurenweise aufgenommen, und werden beide aus einer alkoholisch-wässrigen Lösung, die viel überschüssiges Alkali enthält, durch Wasser vollständig ausgefällt, doch bedarf das höher schmelzende Oxim hierzu einer geringeren Quantität Wasser als das isomere, ist also die schwächere Säure von den beiden.

Am besten verfährt man zur Trennung folgendermaassen: Zu der ursprünglichen, alkoholisch-alkalischen Lösung der Oxime setzt man nach dem völligen Erkalten so viel Wasser hinzu, bis die Ausscheidung feiner Nadeln beginnt. Man lässt darauf 5—10 Minuten stehen, filtrirt den in dieser Zeit entstandenen starken Niederschlag ab und fällt aus dem Filtrat den Rest des Oxims durch Zusatz von mehr Wasser oder Essigsäure. Die erste Fraction besteht zum weitaus grössten Theil aus dem hochschmelzenden Isomeren. Ganz rein erhält man diese Verbindung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Essigester in Gestalt von derben, kurzen, glasglänzenden Prismen, die bei  $133^{\circ}$ — $134^{\circ}$  schmelzen. Die zweite Fraction löst man in kaltem Eisessig, fällt durch Wasser zunächst etwa den vierten Theil der Substanz aus, wodurch der Rest des hochschmelzenden Oxims beseitigt wird, dann die Hauptmenge, die allerletzten Ausscheidungen sind gewöhnlich wieder weniger rein. Wenn nöthig, wird die Hauptmenge noch einmal in gleicher Weise behandelt. Auch durch fractionirte Fällung mit Kohlensäure kann man das niedrig schmelzende Oxim leicht rein gewinnen. Es krystallisirt in feinen Nadeln, die bei  $94^{\circ}$  erweichen und bei  $96^{\circ}$  geschmolzen sind.

Unter den angegebenen Bedingungen entsteht von dem niedrig schmelzenden Oxim etwa  $1\frac{1}{2}$ —2 mal so viel als von dem hoch schmelzenden. Salzsäures Hydroxylamin wirkt auf dem Wasserbade in alkoholischer Lösung nur wenig auf das Keton ein, bei höherer Temperatur —  $120^{\circ}$ — $140^{\circ}$  — im Rohr entstehen neben den Oximen deren Umlagerungsproducte.

a) bei  $116^{\circ}$ — $122^{\circ}$  schmelzendes Gemisch, b) Oxim  $134^{\circ}$ , c) Oxim  $96^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}NOS$ .

Procente: N 5.45, S 12.45.

Gef. • » a) 5.49, b) 5.38, c) 5.49, » a) 11.70.

Beide Oxime sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Ligroins leicht löslich, und zwar das Oxim ( $96^{\circ}$ ) in noch höherem Maasse als das Isomere.

In Bezug auf ihre Beständigkeit besteht kein grosser Unterschied zwischen den beiden Verbindungen. Löst man das Oxim ( $134^{\circ}$ ) in Aether auf und leitet getrocknetes Salzsäuregas ein, so scheidet sich

sein Chlorhydrat sofort in hübschen Krystallen aus, die mit Soda das reine Ausgangsmaterial zurückliefern. Aus einer ätherischen Lösung des niedrig schmelzenden Oxims sondert sich beim Einleiten des Salzsäuregases zunächst ein grünliches Oel ab, das nach kurzem Stehen zu concentrisch gruppirten, weissen Nadelchen erstarrt. Diese sind das Chlorhydrat des *n*-Oxims, denn sie geben mit Soda ein Oxim, das bei 94° erweicht und bei 98° klar geschmolzen ist.

Eine theilweise Umlagerung erleiden jedoch beide Oxime, wenn man sie mehrere Stunden mit Alkohol oder Essigester im Rohr auf 100° erhitzt. Gleichgültig von welchem Oxim man ausgegangen ist, erhält man ein Gemisch, das ungefähr von 95°—118° schmilzt und durch fractionirte Fällung in *h*- und *n*-Oxim zerlegt werden kann.

Auch wenn das Oxim (134°) stundenlang in alkoholisch-alkalischer Lösung auf dem Wasserbade gekocht wird, verwandelt es sich zum Theil in das Isomere; das Oxim (96°) bleibt dagegen bei der gleichen Behandlung unverändert.

Sind die Oxime nicht völlig rein, so zersetzen sie sich beim Aufbewahren leicht unter Entwicklung von salpetriger Säure, besonders rasch, wenn sie sich im Exsiccator oder einem anderen geschlossenen Gefäss befinden, weit langsamer an freier Luft.

#### Acetylverbindungen der beiden Oxime.

Verreibt man die fein gepulverten Oxime in der Kälte mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so gehen sie unter gelinder Erwärmung in Lösung. Wenige Minuten darauf beginnt, wenn das *h*-Oxim angewandt war, die Ausscheidung derber, glänzender Prismen, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den constanten Schmp. 99°—100° zeigen. Aus der Lösung des *n*-Oxims krystallisiren langsamer feine Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 58°—60° schmelzen, doch bleibt gewöhnlich eine geringe Trübung zurück. Kocht man das Oxim (96°) einen Augenblick mit Essigsäureanhydrid auf, so erhält man beim Verdunsten der Lösung ein Gemisch derber Prismen und feiner Nadeln, die durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol annähernd getrennt werden können und sehr wahrscheinlich ein Gemisch beider Acetate darstellen.

a) Acetat (100°), b) Acetat (58°—60°).

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{17}NO_2S$ .

Procente: N 4.68.

Gef. » » a) 4.96, b) 4.88.

#### Beckmann'sche Umlagerung des Oxims (134°)

Die Configuration der isomeren Oxime wurde nach der Hantzsch'schen Methode bestimmt.

1 g Oxim (134°) wurde in absolutem Aether gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser so lange mit Phosphorpentachlorid versetzt,

als sich dieses noch löste. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser mehrfach durchgeschüttelt, darauf verdunstet. Es hinterblieb ein gelblicher, krystallinischer Körper, der aus heissem Alkohol in schnee-weissen, atlasglänzenden, bei 158° schmelzenden Blättchen erhalten wurde. Aus siedendem Benzol krystallisirt die Verbindung in seideglänzenden, feinen Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, mässig in Aether, schwer in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

Eine Stickstoffbestimmung bewies, dass die Substanz isomer mit dem ursprünglichen Oxim ist.

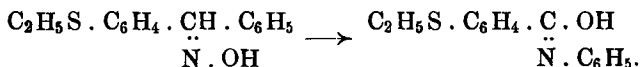
Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}NOS$ .

Procente: N 5.45.

Gef. » » 5.53.

Zur Spaltung wurde die Verbindung mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure etwa 4 Stunden auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit dicht mit breiten Nadeln erfüllt, die in Aether aufgenommen wurden. Die saure Flüssigkeit wurde mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge verdunstet, der krystallinische Rückstand in verdünnter Soda gelöst, durch Salzsäure wieder ausgefällt und aus Alkohol wieder umkrystallisirt. Schmelzpunkt (146°), Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse und Schwefelgehalt, der qualitativ nachgewiesen wurde, erwiesen, dass die Substanz identisch war mit der weiter unten beschriebenen, auf anderem Wege erhaltenen Sulfäthylbenzoësäure,  $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Von Benzoësäure war keine Spur entstanden. Die saure Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, der krystallinische Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, alkalisch gemacht und gleichfalls mehrfach mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten hinterblieb ein Oel, welches die charakteristischen Reactionen des Anilins besass und mit Essigsäureanhydrid einen Körper von den Eigenschaften des Acetanilids lieferte.

Das Umlagerungsproduct des Oxims (134°) ist somit das Anilid der Sulfäthylbenzoësäure und daraus folgt nach Hantzsch, dass jenem Oxim die Configuration eines Antisulfäthylbenzophenonoxims zukommt:



Beckmann'sche Umlagerung des Oxims (96°).

Die Umlagerung des niedrig schmelzenden Oxims wurde in genau der gleichen Weise durchgeführt und lieferte einen Körper, der dem Sulfäthylbenzanilid äusserst ähnlich ist, nur sind die Blättchen aus

Alkohol, und ebenso die Nadeln aus Benzol derber ausgebildet, und der Schmelzpunkt der Substanz liegt  $13^{\circ}$  tiefer, bei  $145^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}NOS$ .

Procente: N 5.45.

Gef. » » 5.60.

Die Spaltung mit Salzsäure verlief leider weniger glatt als bei dem isomeren Körper, doch konnten in der oben angegebenen Weise Benzoëssäure und eine ölige schwefelhaltige Base isolirt werden, die mit Chlorkalk keine Spur von Violetfärbung gab. Da die geringe Menge des Oeles eine Reinigung nicht zuliess, wurde die Base in ihr Acetylderivat verwandelt, und dieses mehrfach aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden schliesslich glänzende Nadeln erhalten, die bei  $108^{\circ}$ — $110^{\circ}$  schmolzen. Ob dieser Schmelzpunkt ganz richtig ist, bleibt fraglich, da weiteres Umkrystallisiren, um seine Constanz zu prüfen, nicht möglich war.

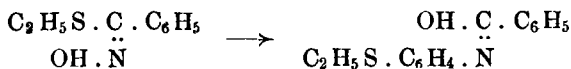
Der gefundene Stickstoffgehalt stimmte zur Formel eines Acetyl-sulfäthylanilins,  $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5O$ ; der Schwefelgehalt wurde qualitativ nachgewiesen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}NOS$ .

Procente: N 7.22.

Gef. » » 7.45.

Nach diesen Ergebnissen ist das Umlagerungsproduct vom Schmelzpunkt  $145^{\circ}$  als das Sulfäthylanilid der Benzoëssäure, das Oxim (96%) als Syn-sulfäthylbenzophenonoxim aufzufassen:



Das gleiche Umlagerungsproduct ( $145^{\circ}$ ) entsteht auch neben Oxim, wenn man das Sulfäthylbenzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohr einige Stunden auf  $120^{\circ}$  erhitzt. Der Körper wurde ausser durch seinen Schmelzpunkt und seine Krystallform durch eine Stickstoffbestimmung identificirt.

Ber. für  $C_{15}H_{15}NOS$ .

Procente: N 5.45.

Gef. » » 5.57.

Sulfäthylacetophenon,  $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ .

Die Condensation des Thiophenoläthers mit Acetylchlorid wird in derselben Weise durchgeführt wie die mit Benzoylchlorid, nur muss man für starke Verdünnung durch Schwefelkohlenstoff sorgen und darf das Aluminiumchlorid nur langsam eintragen, da sonst das Reactionsproduct stark verharzt. Die mit Wasser abgeschiedene feste Substanz, krystallisirt man mehrfach aus warmem Ligroïn um. Atlasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $43^{\circ}.5$ . In allen organischen

Lösungsmitteln leicht löslich, nur in kaltem Ligroïn etwas weniger. Besitzt den charakteristischen süßlichen Geruch des Acetophenons.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}OS$ .

Procente: S 17.78.  
Gef. » » 18.30.

#### Oxim.

In stark alkalischer Lösung wird das Keton durch Hydroxylamin rasch in sein Oxim verwandelt, das im Gegensatz zu den Oximen der entsprechenden Benzophenonverbindung in verdünnten wässrigen Alkalien leicht löslich ist. Wie bei allen bisher untersuchten Acetophenonen entsteht nur ein Oxim. Aus siedendem Ligroïn krystallisirt die Verbindung in langen, dünnen Nadeln, die bei  $91^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}NOS$ .

Procente: N 7.18.  
Gef. » » 7.13.

#### Thiophenoläther und Harnstoffchlorid.

Auch die Gattermann'sche<sup>1)</sup> Methode der Synthese organischer Säuren mittels Harnstoffchlorid lässt sich auf die Thiophenoläther anwenden. Man verdünnt ein äquimoleculares Gemisch von Thiophenoläther und frisch bereitetem Harnstoffchlorid mit der  $1\frac{1}{2}$ —2 fachen Menge Schwefelkohlenstoff und setzt unter guter Kühlung die dem angewandten Thiophenoläther gleiche Menge Aluminiumchlorid langsam hinzu, lässt über Nacht stehen, erwärmt eine Stunde auf  $30^{\circ}$  bis  $40^{\circ}$ , giesst den Schwefelkohlenstoff ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man den Körper in glänzenden, breiten Nadeln, die bei  $169^{\circ}$  bis  $170^{\circ}$  schmelzen und leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aether sind, schwer in Benzol. Die Verbindung ist das Amid der Sulfäthylbenzoësäure,  $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NOS$ .

Procente: N 7.73.  
Gef. » » 8.18.

#### Sulfäthylbenzoësäure, $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Amid langsam verseift. Nach Beendigung der Ammoniakentwicklung dampft man zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, fällt mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Die Säure krystallisirt gleichfalls in breiten, flachen Nadeln und schmilzt bei  $146^{\circ}$ . Sie ist leicht

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 244, 50.

löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, etwas weniger in Benzol, sehr schwer in Ligroin. Wie schon bemerkt, ist sie identisch mit der Säure, die man bei der Spaltung des Umlagerungsproductes des hochschmelzenden Sulfäthylbenzophenonoxims erhält.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}O_2S$ .

Procente: S 17.58.

Gef. » » 17.40.

### Thiophenoläther und Phenylsenföf.

Das Verhalten der Thiophenoläther gegen Senföle bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entspricht gleichfalls den Beobachtungen, die Gattermann<sup>1)</sup> vor einiger Zeit an den Aethern der Phenole gemacht hat. Lässt man auf ein Gemisch gleicher Molecüle Thiophenoläther und Phenylsenföf in Schwefelkohlenstofflösung Aluminiumchlorid in der üblichen Weise einwirken, so erhält man das Thioanilid der Sulfäthylbenzoësäure,  $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NHC_6H_5$ . Goldgelbe, glänzende Blättchen, die sich in kaltem Alkohol und Ligroin schwer lösen, leicht in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt  $140^{\circ}$ — $141^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}NS_2$ .

Procente N 5.16, S 23.44.

Gef. » » 5.41, » 23.30.

### Oxydationsproduct.

Um den Körper als Thioanilid zu charakterisiren, wurde er nach der Methode von Jacobson<sup>2)</sup> mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung oxydirt. Die Lösung der Verbindung in wenig alkoholischem Alkali wird stark mit Wasser verdünnt und darauf in der Kälte mit einer 20 procentigen Lösung von Ferricyankalium versetzt; auf je 1 g Substanz 12 ccm der Lösung. Nach 24 stündigem Stehen wird der Niederschlag filtrirt und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung löst man das Rohproduct in wenig Alkohol, setzt einige Tropfen Natronlauge hinzu und versetzt mit Wasser. Das Oxydationsproduct scheidet sich alsdann in weissen Flocken aus, während unverändertes Thioanilid durch das Alkali in Lösung gehalten wird. Ganz rein erhält man die neue Verbindung durch Krystallisation aus Alkohol in Gestalt weisser Nadelchen vom Schmelzpunkt  $101^{\circ}$ — $102^{\circ}$ . In organischen Lösungsmitteln ist die Substanz leicht löslich; aus heissem Ligroin erhält man sie in hübschen, concentrisch gruppirten Nadeln. Dass das erwartete Sulfäthylbenzenylamidophenylmercaptan,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3528.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 1067.



$C_2H_5S \cdot C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown N \end{array} C_6H_4$ , vorlag, wurde durch eine Stickstoffbestimmung erwiesen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}NS_2$ .

Procente: N 5.17.

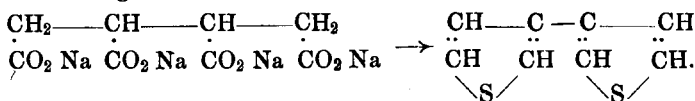
Gef. » « 5.43.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 330. K. Auwers und Titus V. Bredt: Ueber Dithienyle.

(Eingegangen am 25. Juni).

Wie aus bernsteinsaurem Natrium nach der Volhard-Erdmann'schen Reaction Thiophen gewonnen wird, so sollte aus den früher<sup>1)</sup> beschriebenen Butantetracarbonsäuren, die man als Di-Bernsteinsäuren auffassen kann, ein Di-Thiophen und zwar die  $\beta\beta$ -Verbindung entstehen:



$\beta\beta$ -Dithienyl.

Der Versuch wurde zuerst mit dem Natriumsalz der Butantetracarbonsäure vom Schmp. 189° genau nach Erdmann's<sup>2)</sup> Vorschrift für die Thiophendarstellung ausgeführt. Nach mässigem Erhitzen begann sich das Gemisch von Natriumsalz und Dreifachschwefelphosphor zu bräunen, und bald darauf pflanzte sich unter lebhafter Entwicklung von Gasen und weissen Dämpfen die Reaction durch die ganze Masse fort. Gleichzeitig sublimirten in den Hals der Retorte glänzende, dünne Blättchen von ziemlich bedeutender Grösse, während sich in den vorgelegten Kühlröhren eine gelbe, harzige Masse absetzte. Nachdem durch kurzes Erwärmen die Reaction zu Ende geführt war, wurde die Retorte zerschlagen, der kohlige Rückstand entfernt und die gesammten Destillationsproducte mit Wasserdampf behandelt. Hierbei ging das entstandene Dithienyl in Form von weissen Krystallblättchen über, daneben eine geringere Menge eines gelben Körpers. Das Destillat wurde filtrirt; aus dem Filtrate konnten durch Aether nur Spuren der Thiophenverbindung gewonnen werden. Mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Ligroin, das die gelbe Verunreinigung schwerer aufnimmt als das Dithienyl, führte zu dem reinen Körper.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1114.

<sup>2)</sup> Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate, S. 48.