

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

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

Procente: N 5.17.

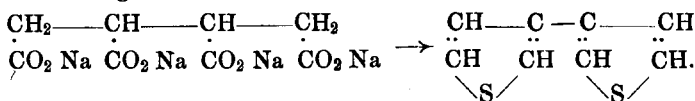
Gef. » « 5.43.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

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

(Eingegangen am 25. Juni).

Wie aus bernsteinsäurem 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.

Die Ausbeute war schlecht, denn 10 g Säure lieferten im besten Falle nur etwa 0.7 g Dithienyl, d. h. 10 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6S_2$ .

Procente: S 38.55.

Gef. » » 38.62.

Kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung in Benzollösung<sup>1)</sup>.

g-Benzol	g-Substanz	Beobacht. Erniedrigung	g-Subst. auf 100 g Benzol	Gef. Mol.-Gew.
10	0.0160	0.051	0.16	154
»	0.0440	0.125	0.44	173
»	0.0715	0.215	0.72	163
»	0.0750	0.232	0.75	158
»	0.1280	0.385	1.28	163

Theorie 166.

Die bei der Moleculargewichtsbestimmung gefundenen Zahlen stimmen gut mit dem theoretischen Werth 166 überein, das Dithienyl zeigt also nicht die Anomalien, welche man beim Thiophen in Benzollösung beobachtet hat<sup>2)</sup>.

Das  $\beta\beta$ -Dithienyl krystallisirt in weissen, atlasglänzenden Blättchen, die constant bei  $132^\circ$  schmelzen und bläuliche Fluorescenz besitzen. Der Geruch erinnert gleichzeitig an Naphtalin und gewisse Schwefelverbindungen. Es ist leicht löslich in kaltem Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, etwas weniger in Essigester und Aceton, mässig löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Eisessig und Lignoïn; die beiden letzten Lösungsmittel eignen sich am besten zum Umkrystallisiren der Substanz.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit leuchtend gelber Farbe und wird durch Wasserzusatz anscheinend unverändert wieder ausgefällt. Mit Isatin und Schwefelsäure tritt in der Wärme eine wenig charakteristische grüne Färbung ein, die bei andauerndem Erhitzen in ein unscheinbares Bräunlichviolet übergeht.

Auf dem Wasserbade verdampft die Substanz rasch; mit Wasserdampf ist sie sehr leicht flüchtig.

Aus der hochschmelzenden Butantetracarbonsäure ( $236^\circ$ ) wird dasselbe Dithienyl in analoger Weise und ungefähr gleicher Ausbeute gewonnen.

#### Tetrabrom- $\beta\beta$ -dithienyl.

Versetzt man eine verdünnte Lösung des  $\beta\beta$ -Dithienyls in Eisessig in der Kälte tropfenweise mit einer Auflösung von Brom in Eisessig, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet, so

<sup>1)</sup> Ausgeführt von Hrn. H. Phul.

<sup>2)</sup> van Bijlert, Zeitschr. f. physikal. Chem. 8, 343.

scheidet sich beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser ein farbloses, intensiv riechendes, bromhaltiges Oel aus. Die Menge des verbrauchten Broms lässt schliessen, dass in ihm ein Dibromderivat des Dithienyls vorliegt. Auf eine Reinigung und nähere Untersuchung des Körpers musste wegen Substanzmangels verzichtet werden.

Fügt man die Bromlösung zu einer erwärmten essigsäuren Lösung des Dithienyls, so bewirken schon die ersten Tropfen die Ausscheidung kleiner Nadeln, deren Menge bei weiterem Bromzusatz rasch zunimmt. Man trägt 8—10 Atome Brom auf ein Molekül Dithienyl ein, erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtrirt nach dem Erkalten den ausgeschiedenen Krystallbrei ab und krystallisirt aus Eisessig um. So erhält man die Verbindung in glänzenden, weissen Nadeln, die constant bei  $137^{\circ}$ — $138^{\circ}$  schmelzen.

Eine Brombestimmung ergab, dass der Körper ein Tetrabromderivat des Dithienyls ist.

Analyse: Ber. für  $C_8H_2Br_4S_2$ .

Procente: Br 66.39.

Gef. » » 66.59.

Das Tetrabrom- $\beta\beta$ -dithienyl giebt weder mit concentrirter Schwefelsäure allein, noch unter Zusatz von Isatin irgend welche Farbreaction. Es ist leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol und mässig in heissem Eisessig.

#### Hexabrom- $\beta\beta$ -dithienyl.

In verdünnter essigsaurer Lösung kann das Tetrabromdithienyl mit überschüssigem Brom stundenlang auf dem Wasserbade digerirt oder auch über freier Flamme gekocht werden, ohne sich zu verändern. Wendet man dagegen sehr concentrirte Lösungen an, so erhält man bei andauerndem Erhitzen ein höher schmelzendes Product. Augenblicklich vollzieht sich die Umwandlung unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung, wenn man das Tetrabromderivat direct mit einigen Tropfen Brom übergiesst. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms bleibt eine bräunlichgelbe Krystallmasse zurück, die man mit Alkohol auskocht und darauf aus siedendem Eisessig oder Benzol umkrystallisirt.

Der Körper scheidet sich in kurzen, derben Prismen aus, die bei  $183^{\circ}$  schmelzen. Er stellt das Endproduct der Bromirung, das Hexabromdithienyl, dar.

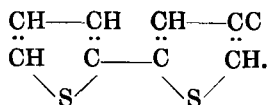
Analyse: Ber. für  $C_8Br_6S_2$ .

Procente: Br 75.00.

Gef. » » 75.28.

Die neue Verbindung ist mässig löslich in Aether, schwer in Eisessig und so gut wie unlöslich in siedendem Alkohol.

Als wir unsere Arbeit begannen, war bereits ein Dithienyl bekannt, welches Nahnsen<sup>1)</sup> beim Durchleiten von Thiophen durch eine rothglühende Röhre erhalten hatte. Diese Substanz schmilzt nach der Angabe des Entdeckers bei 83°, liefert ein Hexabromderivat vom Schmelzpunkt 255° und giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine violettblaue Färbung. Da hiernach das Nahnsen'sche Product bestimmt verschieden erschien von unserem Dithienyl, so vermutheten wir in ihm das isomere  $\alpha\alpha$ -Dithienyl,



Diese Annahme wurde jedoch erschüttert, als vor Kurzem Töhl<sup>2)</sup> ein drittes Dithienyl beschrieb, welches bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Thiophen entsteht. Der niedrige Schmelzpunkt dieser Verbindung — 33° — unterschied sie von den beiden anderen Dithienylen, andererseits jedoch wies das neue Dithienyl grosse Aehnlichkeiten mit dem Nahnsen'schen Präparat auf, da es dieselbe Farbreaction mit Isatin gab, den gleichen Siedepunkt — 260° — besass, und auch der Schmelzpunkt seines Hexabromderivates mit dem des Nahnsen'schen Hexabromdithienyls fast übereinstimmte, 257° statt 255°.

Wenn nun auch der Theorie nach ein drittes Dithienyl, ein  $\alpha\beta$ -Derivat, möglich ist, so erschien doch die ausschliessliche oder überwiegende Bildung einer derartigen Substanz bei einer der beiden angegebenen Reactionen ziemlich unwahrscheinlich; näher lag die Vermuthung, dass das Nahnsen'sche Dithienyl kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch der beiden anderen Isomeren gewesen sei. Da Hr. Prof. Töhl die Prüfung dieser Frage nicht beabsichtigte, haben wir sie unternommen. Hierbei sind wir von Hrn. Prof. Töhl in liebenswürdiger Weise durch Ueberlassung einiger Gramme seines Dithienyls unterstützt worden, wofür wir besten Dank sagen. Eine kleine Probe, die wir uns selbst nach der Töhl'schen Vorschrift bereiteten, stimmte in allen Eigenschaften mit jenem Präparate überein.

Um zunächst das Töhl'sche Dithienyl mit der  $\beta\beta$ -Verbindung noch weiter vergleichen zu können, wurde die Reihe seiner Bromsubstitutionsproducte vervollständigt.

#### Dibromderivat des Töhl'schen Dithienyls.

Beim langsamem Eintropfen einer essigsäuren Bromlösung in eine verdünnte, kalte Lösung des Töhl'schen Dithienyls in Eisessig scheiden sich reichlich Blättchen aus, wobei die Flüssigkeit sich meist vorübergehend intensiv grün färbt. Sobald die Farbe des Broms auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 789, 2197

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 665.

tritt, unterbricht man die Operation, filtrirt und krystallisirt den Körper aus heissem Eisessig oder siedendem Alkohol um. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man die Verbindung in besonders schönen, grossen, perlmutterglänzenden, dünnen Platten, die bei  $142^{\circ}$ — $143^{\circ}$  schmelzen.

Der Körper ist ein Dibromdithienyl.

Analyse: Ber. für  $C_8H_4Br_2S_2$ .

Procente: Br 49.38.

Gef. » » 49.33.

In Alkohol ist die Verbindung auch in der Hitze schwer löslich, ziemlich reichlich wird sie von heissem Eisessig und warmem Aether aufgenommen; in Benzol ist sie sehr leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz bei gelindem Erwärmen mit grüner Farbe, die bei stärkerem Erhitzen in Blau übergeht. Mit Isatin tritt die gleiche Farbreaction ein wie bei der Stammsubstanz.

#### Tetrabromderivat des Töhl'schen Dithienyls.

Lässt man auf das Dibromderivat weiter Brom einwirken, oder behandelt man das Töhl'sche Dithienyl in warmer verdünnter Eisessiglösung mit Brom, so erhält man einen Körper, der in Aussehen und Schmelzpunkt sehr an das Tetrabromderivat des  $\beta\beta$ -Dithienyls erinnert, denn er krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei  $139^{\circ}$  bis  $140^{\circ}$  schmelzen. In ihm liegt das Tetrabromsubstitutionsproduct vor.

Analyse: Ber. für  $C_8H_2Br_4S_2$ .

Procente: Br 66.39.

Gef. » » 66.53.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind ungefähr die gleichen wie die des Dibromderivates. Eine Farbreaction mit Schwefelsäure und Isatin zeigt die Substanz nicht.

Uebergiesst man die Verbindung mit etwas Brom, so verwandelt sie sich in das von Töhl beschriebene Hexabromderivat, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol in glänzenden Nadeln vom richtigen Schmelzpunkt  $257^{\circ}$  erhalten wurde. In Eisessig ist dieser Körper auch in der Siedehitze nur spurenweise löslich, während die isomere  $\beta\beta$ -Verbindung bequem daraus umkrystallisirt werden kann.

Die Vergleichung der Eigenschaften der beiden Dithienyle, sowie der beschriebenen Bromderivate ergibt unzweideutig die Verschiedenheit beider Verbindungen. Ihre Isomerie wurde schliesslich noch durch eine Bestimmung des Moleculargewichts des Töhl'schen Körpers in Benzollösung festgestellt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ausgeführt von Hrn. H. Phul.

g-Benzol	g-Substanz	Beobacht. Erniedrigung	g-Subst. auf 100 g Benzol	Gef. Mol.-Gew.
10	0.1380	0.412	1.38	164
»	0.3025	0.922	3.03	161
»	0.5640	1.697	5.64	163
»	0.6835	2.029	6.84	165
»	0.8150	2.407	8.15	166

Theorie 166.

Auch das Töhl'sche Dithienyl liefert somit in Benzol wie das Isomere völlig normale kryoskopische Zahlen.

#### Zerlegung des Nahnsen'schen Dithienyls.

Das Dithienyl von Nahnsen wurde durch Leiten von Thiophendämpfen durch eine rothglühende Röhre dargestellt. Die von uns erhaltenen Ausbeuten waren sehr gering, denn 25 g Thiophen lieferten nur wenige Zehntel-Gramme des Condensationsproductes. Der Schmelzpunkt der einzelnen durch Destillation mit Wasserdampf gereinigten Producte lag zwischen 80° und 90°, also in der Nähe des von Nahnsen angegebenen Schmelzpunktes 83°. Zur Zerlegung des vermutheten Gemisches wurde fractionirte Krystallisation und Fällung aus Eisessig angewandt, da in diesem Alkohol sich die  $\beta\beta$ -Verbindung nur schwer, das Töhl'sche Dithienyl aber spielend leicht löst. Bei vier auf einander folgenden Krystallisationen wurden folgende Schmelzpunkte der sich zuerst ausscheidenden Fractionen beobachtet: unscharf bei 100°, 105°—110°, 118°—124°, 127°—128°. Der scharfe Schmelzpunkt dieser letzten Krystallisation liegt dem des reinen  $\beta\beta$ -Dithienyls — 132° — sehr nahe. Um nicht die geringe Substanzmenge völlig zu erschöpfen, wurde von weiterem Umkrystallisiren Abstand genommen und statt dessen das charakteristische Hexabromderivat aus der Fraction 127°—128° dargestellt. Die gewonnene Substanz schied sich aus heissem Eisessig in kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 177°—178°, statt 183°, aus und glich in jeder Beziehung dem oben beschriebenen Hexabrom- $\beta\beta$ -dithienyl.

Auch das Verhalten der einzelnen Fractionen beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Isatin war bemerkenswerth. Das ursprüngliche Product 80°—90° zeigte die von Nahnsen beobachtete starke Violetfärbung mit Isatin und Schwefelsäure. Mit steigendem Schmelzpunkt nahm die Intensität der Färbung mehr und mehr ab, und die erwähnte höchstschmelzende Fraction lieferte diese Färbung überhaupt nicht mehr, sondern färbte sich grün, bei andauerndem Erhitzen schwach bräunlichviolet, verhielt sich also auch in dieser Beziehung wie die reine  $\beta\beta$ -Verbindung.

Andererseits gelang es, durch wiederholte fractionirte Fällung der essigsauren Mutterlaugen mit Wasser eine Reihe von Producten zu erhalten, deren Schmelzpunkte bei ca. 70°, 60°—70°, 50°—65° und

44° - 48° lagen. Dieses letzte Präparat, welches etwa 13° höher schmolz als reines Töhl'sches Dithienyl, zeigte die Löslichkeitsverhältnisse dieser Verbindung, gab mit Isatin und Schwefelsäure eine intensive Violetfärbung und lieferte bei erschöpfender Bromirung ein bei 249° — statt 257° — schmelzendes Bromsubstitutionsproduct, das in heissem Eisessig kaum, leicht in siedendem Benzol löslich war, und daraus in dünnen Nadeln wie das Hexabromderivat des Töhl'schen Dithienyls krystallisirte.

Das Nahnsen'sche Dithienyl ist mithin kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von mindestens zwei isomeren Dithienylen, dem Töhl'schen, welches man wohl als  $\alpha\alpha$ -Dithienyl ansehen darf, und der  $\beta\beta$ -Verbindung. Ob das Product als dritten Bestandtheil vielleicht noch das  $\alpha\beta$ -Derivat enthält, muss dahingestellt bleiben; bei der geringen Substanzmenge, die uns zur Verfügung stand, musste der Versuch, aus den mittleren Fractionen eventuell eine Substanz von constantem Schmelzpunkt zu isoliren, aussichtslos erscheinen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

331. F. Krafft und A. Stern: Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. I.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Eine Bearbeitung der Frage nach der Wirkung der Seife bietet nicht unbedeutende experimentelle Schwierigkeiten und ist deshalb auch, trotz ihres theoretischen Interesses und ihrer Wichtigkeit für die Praxis, seit Chevreul's Untersuchungen nie mehr in irgend befriedigender Weise ausgeführt worden, obwohl es an Hypothesen und Einzelbeobachtungen über den Gegenstand zu keiner Zeit gefehlt hat. Der genannten Frage vom Standpunkt des Chemikers aus eine sichere Grundlage zu geben, ist die Aufgabe der vorliegenden Versuche gewesen, die ihren Zweck indessen nur unter genügender Berücksichtigung einiger geschichtlicher Daten zu erfüllen vermögen.

Man betrachtete die Seifen früher geraume Zeit hindurch als directe salzartige Verbindungen der Fette oder Oele, die noch Berthollet als saure Körper auffasste, mit den Alkalien. Mehrfach wurde jedoch beobachtet, dass die Zersetzung der Seifen durch eine Säure nicht zum ursprünglichen Fett oder Oel zurückführt, dabei vielmehr in Alkohol leichter lösliche Producte entstehen, die nun erst vollkommen den Charakter leicht neutralisirbarer Säuren besitzen. Bekanntlich entdeckte Scheele bei der Verseifung des Baumöls mit Bleioxyd den »Oelzucker«. Aufklärung über die Chemie der Fette brachten aber erst Chevreul's zehnjährige Studien, bei deren Ab-