

182. K. Auwers und Titus V. Bredt: Zur Kenntniss der Butantetracarbonsäuren.

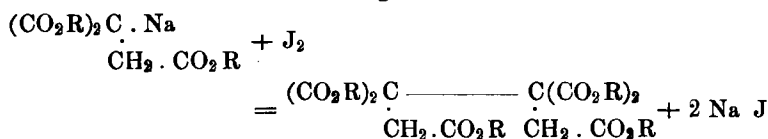
(Eingegangen am 6. April.)

Es ist früher ¹⁾ gezeigt worden, dass die beiden stereoisomeren Butantetracarbonsäuren, $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2$, sich gegenüber



wasserentziehenden Mitteln und bei der Destillation mit Dreifachschwefelphosphor wie doppelte Bernsteinsäuren verhalten, indem sie Dianhydride und Dithiényl bilden. Die weitere Untersuchung hat gelehrt, dass auch die Einwirkung von Basen auf die Säuren oder ihre Derivate regelmässig zu Producten führt, die man sich durch Verdoppelung der analogen Bernsteinsäurederivate entstanden denken kann. So wurden ein Tetraamid und ein Diimid, ferner Diaminsäuren und Dianilsäuren, Dianile und Tetraphenylhydrazide gewonnen, Verbindungen, die sich in ihrem chemischen Verhalten im Allgemeinen eng an die entsprechenden Abkömmlinge der Bernsteinsäure anschliessen.

Die Butantetracarbonsäuren wurden in der früher beschriebenen Weise durch Condensation von Akonitsäureester mit Natriummalonsäureester in benzolischer Lösung gewonnen. Ein Versuch, die Säuren durch Verkuppelung zweier Reste von Aethenyltricarbonsäureester mit Jod nach der Gleichung



und folgende Verseifung des Hexacarbonsäureesters unter Kohlensäureabspaltung darzustellen, lieferte zwar die gewünschten Säuren, jedoch in so geringer Ausbeute, dass dieses Verfahren als Darstellungsmethode der Säuren nicht in Betracht kommen kann. Es entspricht dies ganz den Erfahrungen, die Bischoff und Hausdörfer²⁾ bei der Einwirkung von Jod auf Natriummethylmalonsäureester gemacht haben.

Derivate der *n*-Butantetracarbonsäure³⁾.

Tetraamid.

Erhitzt man die Säure oder ihr Anhydrid mit gesättigtem alcoholischem Ammoniak im Rohr, so erhält man je nach der Höhe und

¹⁾ Diese Berichte 27, 1141, 1741. ²⁾ Ann. d. Chem. 239, 110.

³⁾ Einige Versuche über die Ammoniakderivate beider Säuren sind bereits früher von Hrn. Dr. A. Jacob ausgeführt und in dessen Inauguraldissertation (Heidelberg 1894) beschrieben.

der Dauer des Erhitzens verschiedene Producte. Bei Temperaturen gegen 200° und darüber bilden sich Schmierer, aus denen nur wenig Krystallinisches isolirt werden kann. Bei niedrigerer Temperatur bleibt dagegen viel Ammoniumsalz unverändert. Am vortheilhaftesten ist es, 0,5 g Säure mit 3—4 ccm alkoholischem Ammoniak 4 bis 5 Stunden auf 135° — 145° zu erhitzen. Der Röhreninhalt bildet dann eine gelbe Schmiere, die beim Verreiben mit Wasser einen krystallinischen Rückstand, etwa 0,2 g, hinterlässt, während unangegriffenes Ammoniumsalz in Lösung geht. Die rückständige Krystallmasse ist ein Gemisch zweier Körper, denn sie besteht, wie man unter dem Mikroskop erkennt, zum Theil aus dünnen Rhomben, zum Theil aus sechsseitigen Blättchen von wechselnder Form. Zur Trennung kocht man das Gemisch einige Stunden mit Nitrobenzol: hierbei gehen die sechsseitigen Krystalle in Lösung, die Rhomben bleiben zurück und können durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein gewonnen werden.

Bequemer und in besserer Ausbeute erhält man diesen Körper durch Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammoniak auf den neutralen Methylester der Säure. Uebergiesst man 1 g Ester mit 4—5 ccm Ammoniak und lässt das Gemisch in einem fest verschlossenen Gefäss an einem 50° — 60° warmen Ort stehen, so verschwindet der Ester allmählich, und an seiner Stelle setzt sich ein schweres Pulver zu Boden, dessen Menge nach 1—2 Tagen nicht mehr zunimmt. Dieses Product besteht fast nur aus rhombischen Blättchen und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein.

Analysen der nach beiden Methoden dargestellten Präparate lieferten Zahlen, welche auf die Formel des Tetraamids der Säure, $C_4H_6(CO \cdot NH_2)_4$, stimmten.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_4O_4$.

Procente: C 41.75, H 6.09, N 24.35.

Gef. » 41.02¹⁾, » 6.51¹⁾, » 24.58¹⁾, 24.57.

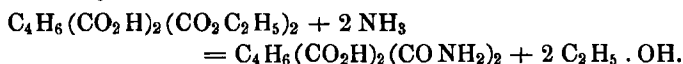
Das gleiche Amid aus dem neutralen Aethylester der Säure und Ammoniak darzustellen gelang nicht, da in der Kälte und bei 70° der Ester unverändert blieb, beim Erhitzen im Rohr auf 100° aber gänzlich verschmierte.

Der Körper bräunt sich bei 280° und verkohlt bei etwa 310° ohne zu schmelzen. In allen üblichen Lösungsmitteln ist er ganz unlöslich; nur von sehr viel kochendem Wasser wird er aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten in dünnen, rhombischen Blättchen wieder aus. Durch mehrstündiges Kochen mit starker Kalilauge wird das Amid verseift und liefert die *n*-Butantetracarbonsäure zurück.

¹⁾ Analysen von Hrn. Dr. Jacob.

Diaminsäure.

Wie aus dem neutralen Tetramethylester der Säure das Tetraamid entsteht, so sollte die Einwirkung von Ammoniak auf den sauren Diäthylester zu einer Diaminsäure führen:



Zur Gewinnung dieser Substanz löst man den Ester in überschüssigem starkem wässrigem Ammoniak, sättigt die Lösung durch Einleiten von Ammoniak in der Kälte und lässt die Lösung gut verschlossen bei 30°–40° stehen. Nach etwa zwei Tagen beginnt die Abscheidung der Krystalle, die das Ammoniumsalz der neuen Säure darstellen. Sobald deren Menge nicht mehr zunimmt, nach etwa vier Tagen, lässt man in einer offenen Schale das überschüssige Ammoniak verdunsten, nimmt den Rückstand in Wasser auf und säuert vorsichtig unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure an. Nach einiger Zeit, rasch beim Kratzen mit einem Glasstabe, scheidet sich die Säure in kleinen, glänzenden Krystallen aus, die meist zu Zwillingen und Vierlingen verwachsen sind.

Die Reinigung dieser Verbindung bietet Schwierigkeiten, da die gebräuchlichen Lösungsmittel ausser Wasser sie nicht aufnehmen, beim Kochen mit Wasser aber Abspaltung von Ammoniak eintritt. Die Reindarstellung gelang schliesslich mit Hilfe des schwer löslichen Natriumsalzes der Säure. Uebergiesst man die Substanz mit verdünnter Soda, so geht sie zunächst unter Aufbrausen in Lösung, gleich darauf aber scheidet sich ihr schön in Spiessen krystallisirendes Natriumsalz aus. Man filtrirt, wäscht mit Wasser, löst darauf in ziemlich viel Wasser und versetzt unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Eintritt der Tropäolinreaction. Bei ruhigem Stehen in der Kälte scheiden sich dann langsam ziemlich grosse, dünne Tafeln aus, die fast ausnahmslos Zwillingungsverwachsung zeigen und die reine Diaminsäure darstellen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$.

Procente: C 41.38, H 5.17, N 12.07.

Gef. » » 41.42¹⁾, » 5.59¹⁾, » 12.34.

Vermeidet man bei der Darstellung der Säure nicht sorgfältig jede Erwärmung mit Wasser, so tritt theilweise Zersetzung ein, und man findet den Stickstoffgehalt leicht 1–2 pCt. zu niedrig.

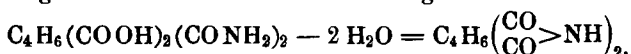
Die reine Säure schmilzt constant und scharf bei 181° unter lebhafter Gasentwicklung. Ihre Löslichkeitsverhältnisse wurden schon erwähnt. Bei längerem Kochen mit Wasser verliert die Verbindung alles Ammoniak und geht in die *n*-Butantetracarbonsäure über.

¹⁾ Analyse von Hrn. Dr. Jacob.

Diimid.

Das Diimid der Säure entsteht als Nebenproduct neben dem Tetraamid, wenn man die Säure mit alkoholischem Ammoniak auf 135° — 145° erhitzt, denn die oben erwähnten sechsseitigen Krystalle, die in kochendem Nitrobenzol löslich sind, erwiesen sich als das Diimid.

Zur Darstellung grösserer Mengen gibt man am besten von der eben beschriebenen Diaminsäure aus, die beim Schmelzen glatt unter Abspaltung von Wasser in das Diimid übergeht:



Man erhitzt die Säure im Schwefelsäurebade auf 190° bis kein Wasserdampf mehr entweicht, und die anfangs geschmolzene Masse zu einer harten Kruste erstarrt ist. Bei Verarbeitung von einigen Grammen Diaminsäure dauert dies etwa 25—30 Minuten. Die Schmelze wird fein gepulvert und mit stark verdünntem Ammoniak verrieben, um etwa unzersetzte Säure auszuziehen, dann rasch filtrirt und mit Wasser gewaschen. Zur völligen Reinigung krystallisirt man das Diimid aus viel siedendem Wasser um, oder man löst es in verdünnter Lauge und fällt mit Schwefelsäure. Im ersten Falle erhält man mikroskopische, sechsseitige Blättchen von verschiedener Gestalt, im zweiten breite, gezackte Nadeln, die meist zu grossen Drusen verwachsen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: N 14.29.

Gef. » » 14.27.

Aus siedendem Nitrobenzol krystallisirt der Körper in derselben Weise wie aus heissem Wasser; in den übrigen Mitteln ist er unlöslich.

Wie das Amid schmilzt auch das Imid nicht, sondern verkohlt nach vorangegangener Braunfärbung gegen 320° . Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Imid zur *n*-Butantetracarbonsäure verseift.

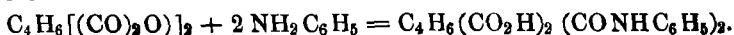
In Soda und starkem Ammoniak löst sich das Imid auf; sein Silbersalz ist ein weisses, schwer lösliches Pulver.

Wie das Succinimid wird auch das Butantetracarbonsäurediimid durch Natrium und siedenden Alkohol reducirt, denn es entsteht eine ölige Base von charakteristischem Geruch, die mit Platinchlorid ein krystallisirtes Doppelsalz liefert. Wegen der sehr geringen Ausbeute musste von einer näheren Untersuchung dieses Körpers abgesehen werden.

Dianilsäure.

Verrührt man ein Molekül gut gepulvertes Anhydrid vom Schmp. 247° mit zwei Molekülen Anilin in einer Reibschale, so er-

wärmt sich das Gemisch ziemlich stark und erstarrt nach kurzer Zeit zu einer harten Masse, welche im Wesentlichen aus der Dianilsäure der Butantetracarbonsäure besteht:



Zur Reinigung verreibt man die pulverisirte Masse mit verdünnter Salzsäure, filtrirt, wäscht mit Wasser nach und löst den Rückstand in concentrirter Soda. Die geringe Menge unveränderten Anhydrids, die meist zurückbleibt, wird abfiltrirt; aus dem Filtrat fällt auf Zusatz einer Mineralsäure die Dianilsäure als sehr voluminöser, flockiger, weisser Niederschlag aus.

Löst man die Verbindung in heissem Alkohol und versetzt mit Wasser bis zur milchigen Trübung, so scheiden sich beim Erkalten breite, stumpfe Nadeln aus, welche bei raschem Erhitzen bei 187° schmelzen und bei 190° Gas entwickeln. Erhitzt man langsam, so findet man den Schmelzpunkt in Folge beginnender Wasserabspaltung etwas wechselnd.

In Wasser und Aether ist der Körper fast unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in heissem Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton und Benzol.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$.

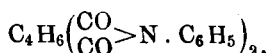
Procente: N 7.29.
Gef. » » 7.36.

Titrirung: I. 0.1605 g Substanz verbrauchten 8.6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge, statt ber. 8.36 ccm.

II. 0.1307 g Substanz verbrauchten 6.93 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge, statt ber. 6.81 ccm.

Dianil.

Zur Umwandlung der Dianilsäure in das Dianil,



erhitzt man die Säure so lange auf etwa 190° bis eine Probe sich in Soda nicht mehr löst; bei kleineren Mengen etwa eine halbe Stunde. Die Schmelze wird darauf pulverisirt und nach einander mit Säure, Alkali und Wasser gewaschen. Den Rückstand krystallisirt man aus verdünnter heisser Essigsäure um.

Man erhält auf diese Weise das Dianil in derben Rhomben, die bei 194°—197° schmelzen. In Wasser, Alkohol und Aether ist die Verbindung fast unlöslich, leicht löslich in heissem Chloroform und Eisessig.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: N 8.05.
Gef. » » 7.64.

Tetraphenylhydrazid.

Das Tetraphenylhydrazid, $\text{C}_4\text{H}_6(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)_4$, bildet sich langsam, wenn man ein Gemisch von 1 Mol. neutralem Aethyl-

ester der Butantetracarbonsäure und 4 Mol. Phenylhydrazin andauernd auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa 5—6 Stunden beginnt die Abscheidung von Krystallen, deren Menge langsam zunimmt. Rascher und reiner erhält man das Hydrazid, wenn man das Gemisch einige Stunden auf 150° erhitzt.

Nach mehrfachem Auskochen mit Alkohol stellt der Rückstand des Reactionsproductes das reine Hydrazid dar, das man in Form von weissen, mikroskopischen Prismen gewinnt. In allen gebräuchlichen Mitteln ist der Körper sehr schwer löslich; sein Schmelzpunkt liegt über 280°.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{34}N_8O_4$.

Procente: N 18.86.

Gef. » » 19.19.

Derivate der *h*-Butantetracarbonsäure.

Das Tetraamid

der *n*-Butantetracarbonsäure darzustellen gelang nicht, obwohl Versuche zu seiner Bildung in vielfach abgeänderter Weise angestellt wurden. Während der Tetramethylester der *n*-Säure sich mit concentrirtem wässrigen Ammoniak bei mittlerer Temperatur leidlich glatt umsetzt, wird der Tetramethylester der *h*-Säure unter den gleichen Bedingungen kaum angegriffen. Ebenso wenig entsteht das gewünschte Product, wenn man den neutralen Aethylester der Säure in der Kälte mit wässrigem, oder bei 100° mit alkoholischem Ammoniak behandelt. Auf die freie Säure wirkt Ammoniak bei höherer Temperatur allerdings ein, doch bildet sich hierbei nicht das Tetraamid, sondern ein Diimid. (Vergl. unten.)

Diaminsäure.

Die Gewinnung einer Diaminsäure, $C_4H_6(CO_2H)_2(CONH_2)_2$, gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man den sauren Diäthylester¹⁾ der *h*-Butantetracarbonsäure analog behandelt wie den entsprechenden Ester der isomeren Säure, nur geht die Umsetzung etwas langsamer vor sich. Beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung scheidet

¹⁾ Zur Darstellung dieses noch nicht beschriebenen Esters sättigt man eine alkoholische Lösung der *h*-Butantetracarbonsäure unter Eiskühlung mit Salzsäuregas, verdunstet den grössten Theil des Alkohols im Luftstrom, giesst den Rückstand in Wasser und nimmt den sauren Ester zur Trennung von etwas neutralem Ester in Soda auf. Nach dem Ansäuern der Sodalösung wird mit Aether extrahirt, der Auszug über geglüheter Potasche getrocknet und eingedunstet. Der saure Ester hinterbleibt als klares Oel, das keine Neigung zum Krystallisiren zeigt, während der Diäthylester der *n*-Säure ein fester Körper ist. Durch eine Titirung wurde die zweibasische Natur des Esters festgestellt: 0.1272 g Substanz verbrauchten 9.25 ccm $\frac{1}{10}$ *n*-Natronlauge, statt ber. 8.78 ccm.

sich die Säure in ziemlich derben, lanzettförmigen Krystallen aus. Da die Substanz im Gegensatz zu der isomeren Verbindung kein schwer lösliches Natriumsalz bildet, so reinigt man sie lediglich durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Säure, wobei man auf gute Kühlung achten muss, da die Verbindung noch leichter Ammoniak abspaltet als das Isomere.

Der Körper schmilzt bei 169° unter Gasentwicklung. In kaltem Wasser ist er schwer löslich, jedoch leichter als der isomere; heisses Wasser nimmt ihn leicht, aber unter theilweiser Zersetzung auf. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist die Substanz schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2O_6$.

Procente: N 12.07.

Gef. » » 12.15.

Diimid.

Wie die isomere Diaminsäure spaltet die eben beschriebene Verbindung beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zwei Moleküle Wasser ab und geht in einen Körper über, der die Zusammensetzung eines Diimids besitzt.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O_4$.

Procente: N 14.29.

Gef. » » 14.73.

Der gleiche Körper bildet sich, wenn man *h*-Butantetracarbonsäure mit alkoholischem Ammoniak vier Stunden im Rohr auf 135° bis 145° erhitzt und das Reactionsproduct aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O_4$.

Procente: C 48.98, H 4.08, N 14.29.

Gef. » » 48.97,¹⁾ » 4.82,¹⁾ » 14.46,¹⁾ 14.40.¹⁾

In seinen Eigenschaften stimmte der Körper vollkommen mit dem oben beschriebenen Diimid der *n*-Butantetracarbonsäure überein, denn er krystallisirte in sechsseitigen Blättchen von gleichem Aussehen, war nur in siedendem Wasser oder Nitrobenzol löslich und verkohlte gegen 320°. Die Vermuthung, dass beide Körper identisch seien, wurde durch die Verseifung der Substanz mit alkoholischem Kali bestätigt, denn hierbei wurde ausschliesslich *n*-Butantetracarbonsäure gebildet.

Dass sich aus der *h*-Säure durch Umlagerung das *n*-Diimid bildet, ist nicht auffallend, wenn man an die geringe Beständigkeit des *h*-Anhydrids vom Schmp. 168° denkt, das bei höherer Temperatur mit grösster Leichtigkeit in das Anhydrid (247°) der *n*-Säure übergeht.

¹⁾ Analysen von Hrn. Dr. Jacob.

Dianilsäure.

Die Einwirkung von Anilin (2 Mol.) auf das bei 168° schmelzende Anhydrid der *h*-Butantetracarbonsäure (1 Mol.) ist viel heftiger als auf das isomere Anhydrid, und man erhält ein Product, das schwer zu reinigen ist. Um die Reaction zu mässigen, wurden beide Substanzen in Acetonlösung zusammengebracht. Nach dem Verdunsten des Acetons hinterblieb eine zähe Masse, die sich durch anhaltendes Kneten und Reiben mit stark verdünnter Salzsäure in ein krystallinisches Pulver verwandelte.

Aus sehr verdünntem Alkohol wurde die Substanz in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 167° erhalten. In Alkohol, Essigester Aceton und Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, schwer in Aether, Benzol und Chloroform.

Analyse und Titrirung bestätigten das Vorliegen der erwarteten Dianilsäure, $C_4H_6(CO_2H)_2(CO NH C_6H_5)_2$.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_6$.

Procente: N 7.29.

Gef. » » 7.63.

Titrirung: 0.1321 g Substanz verbrauchten 6.95 ccm $\frac{1}{10}$ *n*-Natronlauge, statt ber. 6.88 ccm.

Dianil.

Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt wurde die Dianilsäure in analoger Weise wie die isomere Säure in das zugehörige Dianil verwandelt. Doch konnte diese Verbindung trotz wiederholten Umkrystallisirens aus Eisessig, aus dem sie sich in Blättchen ausschied, nicht auf einen constanten Schmelzpunkt gebracht werden. Sie sinterte regelmässig bei 180° etwas zusammen und schmolz dann sehr unscharf zwischen 210° und 230°. Wahrscheinlich war eine theilweise Umwandlung in das isomere Dianil der *n*-Säure eingetreten, und es lag ein schwer zu trennendes Gemisch der beiden stereoisomeren Dianile vor.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_4$.

Procente: N 8.05.

Gef. » » 7.32.

Tetraphenylhydrazid.

Bei Wasserbadtemperatur scheint keine Einwirkung von Phenylhydrazin auf den neutralen Aethylester der *h*-Säure stattzufinden, bei 150° verwandelt sich dagegen das Gemisch rasch in einen dicken Brei feiner, weisser Nadelchen, die nach dem Auskochen mit Alkohol rein sind. Der Schmelzpunkt des Tetraphenylhydrazids liegt über 280°.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{34}N_6O_4$.

Procente: N 18.86.

Gef. » » 18.73.

Erwähnt sei noch zum Schluss, das die beiden Butantetracarbon-säuren, in bekannter Weise mit Resorcin oder Dimethyl-*m*-Amidophenol verschmolzen, Farbstoffe liefern, die den aus Bernsteinsäure und ihren Derivaten erhaltenen Fluoresceinen und Rhodaminen sehr ähnlich sind.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

183. E. Baumann und E. Fromm: Ueber einige Derivate des Thiophens.

(Eingegangen am 8. April.)

Vor längerer Zeit beobachteten V. Meyer und Sandmeyer¹⁾, dass beim Durchleiten von Aethylen oder Acetylen durch siedenden Schwefel Thiophen gebildet wird. Bei Versuchen mit Stilben fanden wir, dass dieser Körper beim Erhitzen mit Schwefel auf etwas über 200° ziemlich glatt in Tetraphenylthiophen, welches mit dem längst bekannten Thionessal identisch ist, übergeht²⁾.

Auch Substitutionsproducte des Stilbens lassen sich durch diese Reaction sehr leicht in Thiophenderivate überführen. Hr. Dr. K. Kopp³⁾, der kürzlich eine grössere Zahl von Stilbenderivaten im hiesigen Laboratorium darstellte, hat das auf solchem Wege von ihm gewonnene *o*-Tetramethoxythionessal beschrieben⁴⁾. Das *p*-Dimethoxystilben⁵⁾, $C_6H_4(OCH_3)_2 \cdot \overset{4}{CH} : \overset{1}{CH} : \overset{1}{CH} \cdot \overset{4}{C_6H_4(OCH_3)_2}$, welches aus dem Thioanisaldehyd erhältlich ist, kann auf dem genannten Wege gleichfalls leicht in ein Thiophenderivat übergeführt werden. Bei diesem Versuche, für dessen Ausführung wir Hrn. Dr. Kopp zu bestem Danke verpflichtet sind, wurde in folgender Weise verfahren: 12 g *p*-Dimethoxystilben wurden mit 2 g Schwefel (der theoretischen Menge), während 10 Stunden auf 230° erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. Nach dem Erkalten wurde die braungefärbte Masse mit viel heissem Alkohol aufgenommen. Die beim Erkalten der Lösung abgeschiedenen Krystalle wurden zur weiteren Reinigung in wenig Benzol gelöst und aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Der so gewonnene Körper ist das Tetramethoxythionessal (Tetramethoxytetraphenylthiophen), $C_{32}H_{28}O_4S$. Es bildet farblose Nadeln, welche in Alkohol und Aether sehr schwer, leicht in Benzol löslich sind, und bei 217° schmelzen.

1) Diese Berichte 16, 2176.

2) Diese Berichte 24, 1456; Baumann und Klett, diese Berichte 24, 3311.

3) Ann. d. Chem. 227, 339.

4) Diese Berichte 25, 600.

5) Diese Berichte 25, 603.