

473. O. Eberhard: Ueber die chlorirten  $\alpha\alpha$ -Dithienyle.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Bei meinen ersten mit Hrn. Prof. Töhl zusammen gemachten Versuchen <sup>1)</sup> über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Thiophen und von Schwefelsäure auf Monochlorthiophen hatten wir ein nicht rein darstellbares Monochlordithienyl, sowie ein Di- und Trichlordithienyl erhalten, die Frage aber, ob dies Derivate eines  $\alpha\alpha$ -Dithienyls seien, offen gelassen. Ebenso war noch die Frage nach der Constitution des bei 33° schmelzenden Dithienyls <sup>2)</sup> offen. Bald darauf wurde von Auwers <sup>3)</sup> das  $\beta\beta$ -Dithienyl beschrieben, und fast gleichzeitig gelang es mir, das  $\alpha\alpha$ -Dithienyl <sup>4)</sup> synthetisch darzustellen, sowie das Töhl'sche Dithienyl als identisch mit diesem zu erkennen. Aus letzterem konnte ich auch die  $\alpha$ -Thiophensäure darstellen.

Ich kann jetzt noch hinzufügen, dass die Perbromderivate beider Dithienyle den Schmp. 257° zeigen, und dass sich beide in gleicher Weise am Sonnenlicht grün färben.

## Constitutionsbestimmung der chlorirten Dithienyle.

Die bei der Behandlung von Monochlorthiophen mit conc. Schwefelsäure <sup>5)</sup> erhaltenen Producte, welche wesentlich Monochlordithienyl enthielten, erwärmte ich einzeln mit einem grossen Ueberschuss von Sulfurylchlorid, bis die Gasentwicklung aufhörte, schüttelte das Reactionsproduct mit viel Wasser durch, löste die ausgeschiedene und getrocknete Masse in siedendem Benzol, welchem ich alsdann soviel heissen Methylalkohol zusetzte, dass eben eine Trübung eintrat. Aus jeder Lösung krystallisirte das

Tetrachlordithienyl,  $C_8H_2Cl_4S_2$ ,

in kleinen, gelblich-braunen Nadeln vom Schmp. 125—125.5° (126.5 bis 127° corr.). Leicht löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff weniger in Aethylalkohol, schwer in Methylalkohol.

Analyse: Ber. für  $C_8H_2Cl_4S_2$ .

Procente: Cl 46.6.

Gef. » » 46.4.

Tetrachlordibromdithienyl,  $C_8Br_2Cl_4S_2$ ,

erhielt ich durch Erwärmen des vorigen Körpers mit Brom und Krystallisation des vom überschüssigen Brom befreiten Productes aus heissem Benzol in harten, gelblichen Nadeln vom Schmp. 185.5—186° (189.5 bis 190° corr.). Ziemlich löslich in heissem Benzol und Toluol,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2945.

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

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1741.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 2919.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 2947.

schwer in kaltem Benzol und Toluol, sowie in kaltem und heissem Aethyl- und Methylalkohol.

### Chlorirung des $\alpha\alpha$ -Dithienyls, des Di- und Trichlordithienyls.

In derselben Weise, wie beim Monochlordithienyl angegeben, konnte ich aus diesen 3 Körpern das bei  $123\text{--}124^\circ$  schmelzende Tetrachlordithienyl, sowie das bei  $201\text{--}202^\circ$  schmelzende Tetrachlor-dibromdithienyl darstellen.

Analyse des Tetrachlordithienyls aus  $\alpha\alpha$ -Dithienyl:

Ber. Procente: Cl 46.6.

Gef. » » 46.3.

### Perchlordithienyl, $\text{C}_8\text{Cl}_6\text{S}_2$ ,

erhielt ich in gleicher Weise aus  $\alpha\alpha$ -Dithienyl, Mono-, Di- und Trichlordithienyl, indem ich aus diesen erst, wie beschrieben, das Tetrachlordithienyl darstellte und 1 Mol. davon mit etwas mehr als 2 Mol. Sulfurylchlorid im Einschlussrohr  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $200^\circ$  erhitze. Das Product kochte ich mit Alkohol aus und krystallisirte aus Benzol. Lange, röthlichgelbe Nadeln vom Schmp.  $206.5\text{--}207.5^\circ$  ( $211.5\text{--}212.5^\circ$  corr.).

Analyse: Ber. Proc.: Cl 57.05.

Gef. » » 57.0.

Leicht löslich in heissem Benzol, sehr schwer in heissem Alkohol.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass alle von mir früher beschriebenen Dithienyl-derivate Abkömmlinge des  $\alpha\alpha$ -Dithienyls sind.

Zur Darstellung des Di- und Trichlordithienyls mittels Sulfurylchlorid habe ich zu bemerken, dass nach neueren Versuchen von mir zum Gelingen der Reaction die Anwesenheit einer Spur Acetylchlorid nöthig ist, wie solche in dem mit Eisessig condensirten Sulfurylchlorid immer enthalten ist.

Zur Wiedergewinnung von Thiophen aus dessen Sulfosäure will ich bemerken, dass das Calcium- und Baryum-Salz durch conc. Salzsäure schon bei  $100^\circ$  zersetzt werden, indem sich alles Thiophen abscheidet. Ebenso leicht wird auch die Chlorthiophensulfosäure zersetzt.

Chemisches Laboratorium. Ludwigslust i/M.