

oder dem anderen Falle auch die zugehörige Substanz einigermaassen zutreffend beschrieben hätte, war jedoch bei der gegebenen Sachlage nicht zu umgehen. Wären uns aber die Veröffentlichungen Chabrie's vor Ausführung unserer Arbeit bekannt gewesen, dann wäre es uns nicht in den Sinn gekommen, einen Körper, der wie das Phenylselenid des Genannten selbst im Vacuum stets nur unter Hinterlassung eines Zersetzungsrückstandes sieden soll, durch die trockne Destillation von Sulfobenzid mit Selen bei der Siedetemperatur des Quecksilbers glatt darstellen zu wollen. Die wirklichen aromatischen Selenverbindungen wären dann noch so gut wie unbekannt, und das wäre, ohne deren Bedeutung irgendwie zu überschätzen, schade mit Rücksicht auf ihre nicht uninteressante Stellung neben den entsprechenden Verbindungen des Schwefels.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

81. F. Krafft und R. E. Lyons: Ueber Thianthren (Diphenylendisulfid) $C_{12}H_8S_2$ und Selenanthren. I.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Bei mässigem Erhitzen verbindet sich Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, mit Schwefel zu Phenylidisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$. Schmelzpunkt 60° (diese Berichte 26, 2815) und ebenso Phenylselenid mit Selen zu Phenyl-diselenid, $(C_6H_5)_2Se_2$, Schmelzpunkt 63.5° (diese Berichte 27, 1762). Bei einem analogen Versuch, auch Schwefel an das Diphenylselenid anzulagern, bemerkten wir in Folge von etwas stärkerem Erhitzen eine andauernde Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

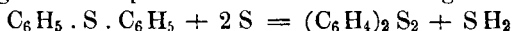
Diese Beobachtung veranlasste uns, Phenylsulfid (28 g) mit 2 Atomen Schwefel (9.3 g) zunächst in Gegenwart von Selen (2.5 g) — welches wir uns als Schwefelüberträger dachten — bis zum gelinden Sieden der Mischung zu erhitzen, wobei in der That ein anhaltender schwacher Strom von Schwefelwasserstoff entweicht. Nach etwa 30stündigem Erhitzen wurde der Kolbeninhalt unter einem Druck von ca. 16 mm abdestillirt. Während hierbei das unterhalb 200° Uebergehende flüssig bleibt, oder doch erst nach einiger Zeit eine hauptsächlich aus Phenylidisulfid bestehende Krystallisation abscheidet, erstarrt der zwischen 200 und 240° destillirende Rest fast ganz zu einer nadlig-krystallinischen Masse. Dieselbe wurde zuerst mit kaltem, dann mit erwärmtem Alkohol ausgezogen und schliesslich aus einer grösseren Menge heissen Alkohols umkrystallisirt. Man bekommt dann lange, glänzende Prismen von blendender Weise, deren Schmelzpunkt bei $157.5 - 158.5^\circ$ liegt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8S_2$.

Procente: C 66.66, H 3.70.

Gef. » » 66.37, » 4.06.

Weiterhin zeigte es sich durch Versuche, die wir Hrn. Dr. A. Roos verdanken, dass Schwefel schon für sich allein auf das Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, substituierend einwirkt. Sehr reichliche Bildung des Körpers $(C_6H_4)_2S_2$ findet bei etwa 30stündigem gelinden Siedenlassen von Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, mit 2 Atomen Schwefel statt; weiter fortgesetztes Erhitzen scheint jedoch auch noch tiefergehende Einwirkung des Schwefels, unter Bildung harzartiger Producte, zur Folge zu haben und erhöht daher die Ausbeute an reiner Substanz nicht wesentlich. Diese beträgt 20 — 30 pCt. der nach der Gleichung:



möglichen Menge, wenn man das unter den angegebenen Bedingungen entstandene Reactionsproduct fractionirt destillirt, die unter 15 mm bei 205 — 215° übergehende Hauptmenge für sich auffängt und wie angegeben mit Alkohol reinigt. — Der Schmelzpunkt des Products lag bei 158 — 159°, unter 15 mm siedete der Körper bei 210—211°, und unter gewöhnlichem Druck gab das Quecksilberthermometer die directe Ablesung 353 — 354°, wobei übrigens Merkmale beginnender Zersetzung auftraten.

Analyse: Gef. Procente: C 66.68, 66.82, H 4.41, 4.25, S 30.25 (ber. 29.64).

Da das als Ausgangsmaterial dienende Phenylsulfid durch die Methode von Krafft und Vorster — Erhitzen von Sulfobenzid mit 1 Atom Schwefel — ein sehr leicht zugängliches Präparat geworden ist, stösst die Beschaffung grösserer Mengen der bei 159° schmelzenden Substanz auf keine Schwierigkeit. Der Körper ist identisch mit dem 1869 von Stenhouse (Ann. d. Chem. 149, 247) unter den Destillationsproducten des benzolsulfosauren Natrons aufgefundenen »Phenylsulfid«, Schmelzpunkt 159°; mit Schwefelsäure giebt er die schon damals beobachtete prächtige, purpurviolette Farbreaction. Graebe, welcher dieselbe Substanz aus Phenol und Schwefelphosphor gewann und 1874 (diese Berichte 7, 50) zugleich mit dem Diphenylsulfid, $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5$, Schmelzpunkt 97°, näher untersuchte,

zeigte durch die Dampfdichtebestimmung, dass die Molekularformel $C_{12}H_8S_2$ ist. Seine anfängliche Annahme, es liege in dem (nach ihm bei 154 — 155° uncorr. schmelzenden und bei ungefähr 360° siedenden) Präparat ein »Diphenylendisulfid«, $C_6H_5 \cdot S_2 \cdot C_6H_5$, vor, ersetzte er bald durch die richtige Ansicht (Ann. Chem. Pharm. 179, 178), dass »hier ein dem von Claus kurz vorher entdeckten Azophenyl-

len (Phenazin), $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} C_6H_4$, analoger schwefelhaltiger Körper

$\text{C}_6\text{H}_4 < \underset{\text{S}}{\text{S}} > \text{C}_6\text{H}_4$, mit freilich unbestimmter relativer Stellung der Schwefelatome, gegeben sei.« Es kann indessen heutzutage schon von vornherein kaum zweifelhaft sein, dass die beiden Schwefelatome in Orthostellung in die Benzolringe eingreifen, und ein solches Anthracen, dessen beide mittlere Hydroxylgruppen durch Schwefelatome ersetzt sind, ist naturgemäss eine recht beständige und unter den wechselndsten Bedingungen entstehende Substanz. In der That wurde derselbe Körper 1878 auch direct aus Benzol erhalten von E. B. Schmidt (diese Berichte 11, 1168), welcher Chlorschwefel S_2Cl_2 auf Benzol bei Gegenwart von Zink einwirken liess, wobei Ströme von Salzsäure entwichen, jedoch kein Schwefelwasserstoff; aus einem Theil der zähflüssigen Reaktionsmasse konnte durch Destillation unter gewöhnlichem Druck ausser $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SH}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ auch der Körper $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}_2$, diesmal bei $156 - 157^\circ$ schmelzend, in schönen Krystallen erhalten werden. Der Arbeit von Schmidt ganz analog sind Beobachtungen von Friedel und Crafts (Ann. Chim. Phys. (6) 1, 530), die Chlorschwefel SCl_2 mit Benzol in Gegenwart von Chloraluminium zusammenbrachten, und dabei neben $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SH}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ eine gewisse Menge von Krystallen erhielten, die nach ihnen bei 149° schmelzen und bei $495.5 - 497^\circ$ constant sieden. Von denselben wurde später die Darstellung dieses Products durch Einwirkung von 80 g Schwefel auf 1 Kilo Benzol in Gegenwart von nicht weniger als 130 g Chloraluminium (wobei es fraglich ist, ob nicht zuerst Chlorschwefel entsteht) wiederholt, und dessen Identität mit dem Diphenylensulfid von Stenhouse und Graebe erkannt; der Körper schmilzt nach Friedel und Crafts nunmehr bei $153 - 154^\circ$ und siedet bei $364 - 366^\circ$ (statt bei $495.5 - 497^\circ$). Endlich sei noch darauf hingewiesen, dass schon die geringe Menge von Krystallen, welche F. Schulze vor 25 Jahren (diese Berichte 4, 33) bei starkem Erhitzen von Benzol mit Schwefel erhielt, vielleicht nichts anderes waren, als dieselbe unter den verschiedenartigsten Umständen entstehende Substanz.

Von den letztgenannten Bildungsweisen des Körpers $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2$ ist nach unseren Erfahrungen besonders die Chloraluminiumsynthese aus Benzol, neben der directen Schwefelung des Phenylsulfids, als Darstellungsmethode zu empfehlen, vorausgesetzt, dass man dieselbe vorsichtig ausführt, das gebildete Product zunächst einer Reinigung auf nassem Wege unterzieht und erst zuletzt den nahezu reinen Körper unter stark vermindertem Druck rectificirt. Zu einer Lösung von 2 Th. Chloraluminium in 12 Th. Benzol lässt man, unter Eiskühlung und Umrühren vermittelt einer Turbine, im Verlauf von 3—4 Stunden eine Mischung von 3.2 Th. Schwefeldichlorid mit 6 Th. Benzol langsam zerfliessen. In dem Maasse, wie die Salzsäureent-

wicklung nachlässt, bringt man die Mischung auf Zimmertemperatur und schliesslich durch allmähliches Erwärmen auf 40—45°. Die erhaltene Mischung wird hierauf in Wasser eingetragen, mit Salzsäure behandelt, und der abgeschiedene krystallinische Rückstand durch Filtration vom Oel getrennt; von letzterem destillirt man das überschüssige Benzol ab und wäscht die auch hier gebildeten Krystalle zur Beseitigung von Phenylsulfid mit etwas Aether. Die Producte werden nunmehr, um den beigemengten Schwefel zu entfernen, zweimal mit Natronlauge während 20—30 Minuten ausgekocht; der sodann hinterbleibende, schwach graue, krystallinische Rückstand liefert nach einer Rectification unter vermindertem Druck ein unter 15 mm bei 210° siedendes, nahezu reines, etwa noch aus Xylol zu krystallisirendes und dann bei 158—159° schmelzendes Product in recht guter Ausbeute.

Von Interesse in Bezug auf die Constitutionsfrage des »Diphenylendisulfids« ist eine Beobachtung von Jacobson und Ney, wonach dieser Körper aus Phenylendiazosulfid $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{N} : \text{N}$ durch Erhitzen auf 200—250° unter Stickstoffentwicklung entsteht; ebenso konnten dieselben Homologe gewinnen, z. B. aus Toluylendiazosulfid ein Ditoluylendisulfid 1, 3, 4 — $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : \text{S}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$ vom Schmp. 116° (diese Berichte, 22, 911).

Ein mit dem vorstehenden vielleicht identisches Ditoluylendisulfid hat auf unsere Veranlassung Hr. Kaschau mit Hülfe der Chloraluminiumreaction direct aus Toluol und Schwefeldichlorid dargestellt, indem er die Reaction unter starker Abkühlung (auf —15°) einleitete und die Mischung erst zuletzt bis auf ca. 40° erwärmte. Derjenige Theil des Reactionsproductes, der unter 14 mm bei 228—231° siedete, schied beim Stehen in einem kühlen Raume Krystalle aus. Diese bildeten, durch Absaugen auf einer porösen Platte und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, feine glänzende Nadeln vom Schmp. 117—118° und der Zusammensetzung eines Ditoluylendisulfids $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : \text{S}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$. Ausbeute vorläufig gering.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}_2$.

Procente: C 68.85, H 4.92.

Gef. » » 68.63, » 5.23.

Aus der Geschichte des schon durch seine ungemein grosse Bildungstendenz und Beständigkeit interessanten »Diphenylendisulfids«, dessen bisherige, nicht sehr weit reichende Kenntniss man im Wesentlichen Stenhouse und Graebe verdankt, ergiebt sich, dass die Substanz, trotz einzelnen gelegentlichen Hindeutungen auf diesen Punkt, diejenige Stellung im System, in welcher sie leicht aufzufinden und der entsprechend sie eingehender zu studiren wäre, in der Literatur und in den Compendien bisher nicht einnimmt. Es ist

das vielleicht theilweise eine Folge des ihr anfänglich, mit Rücksicht auf die Möglichkeit, es liege ein Diphenylenderivat $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}_2$ vor, gegebenen und späterhin verbliebenen Namens.

Allerdings hat auch jetzt noch diese Bezeichnung ihre Berechtigung, falls man von ihrer Mehrdeutigkeit absehen will. Die von uns Eingangs mitgetheilte Darstellungsweise führt vom Benzol ausgehend durch $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ hindurch. Letztere Substanz, das Phenylsulfid, ist indessen auch durch directe Substituierung des aromatischen Rings zu gewinnen, denn es entsteht, wie der Eine von uns gezeigt hat, durch Entamidirung¹⁾ aus dem Schwefelungsproduct des Anilins, dem Thioanilin von Merz und Weith. Dasselbe Phenylsulfid geht aber bei fortgesetzter Schwefelung ins Disubstitutionsproduct $\text{C}_6\text{H}_4 < \overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{S}}} > \text{C}_6\text{H}_4$ über. Von diesem Standpunkte aus gehört die so oft aufgefundene Substanz zwar neben das Phenylsulfid, und wäre dann als »Diorthophenyldisulfid« zu bezeichnen, ihre physikalischen Eigenschaften und ihr chemisches Verhalten stellen sie dagegen auch in die Gruppe der dem Anthracen verwandten heterocyklischen Ringgebilde, und deshalb schlagen wir vor, den mehrdeutigen Namen Diphenyldisulfid aufzugeben und durch die einfache Bezeichnung Thianthren zu ersetzen.

Von Derivaten des Thianthrens hat bereits Graebe das oberhalb 300° schmelzende, unzersetzt sublimirende und destillirbare Diphenyldisulfon — Thianthrendisulfon — $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4$ durch Oxydation mit Chromsäure dargestellt, und Friedel und Crafts haben bei Wiederholung von dessen Darstellung ein Präparat vom Schmp. 325° bekommen. Bei Anwendung von weniger Chromsäure erhielten die letzteren ein weniger weitgehendes Oxydationsproduct, das nach ihnen bei 241° schmolz und dessen Analyse zur Formel $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_2$ führte.

In der Absicht, ein etwas weitergehendes Studium des Thianthrens anzuführen, haben wir zunächst dessen Oxydationsproducte eingehender studirt. Nachdem uns ein Versuch gezeigt hatte, dass Salpetersäure vom spec. Gew. 1.1 nur träge einwirkt, erhitzen wir je 5 g Thianthren mit 200 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 während mehrerer Stunden in einem Rundkolben mit angeschmolzener Steige-

¹⁾ F. Krafft, diese Berichte 7, 384 u. 1164. Dass das Thioanilin von Merz und Weith ein Para-Diamidophenylsulfid ist, weiss man mit Bestimmtheit bereits, seitdem das Dibromphenylsulfid $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ vom Schmp. 110° , welches direct aus Thioanilin dargestellt wurde, von Tassinari (Gazz. Chim. 22, 1. 504—507) aus Parabromanilin durch successive Diazotirung und Behandlung des Diazokörpers mit Schwefelwasserstoff erhalten wurde.

röhre zu gelindem Sieden. Die Oxydation tritt sehr bald ein, indem die Substanz zu fein zertheilten Oeltröpfchen zergeht, die sich schon nach 1—2 Stunden ganz gelöst haben. Beim Erkalten scheidet sich das Product krystallinisch aus, wird abfiltrirt und gewaschen; trocken wiegt es 5 g und schmilzt alsdann unscharf und nicht ganz unzersetzt bei ca. 215°. Nach zweimaliger Umkrystallisation aus Alkohol wurden 3.5 g gelbliche Nadeln vom Schmp. 229° erhalten und analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8S_2O_2$.

Procente: C 58.06, H 3.22.

Gef. » » 58.10, » 4.43.

Durch ein Reductionsgemisch von Zink und Eisessig lässt sich der Körper glatt zu Thianthren reduciren. Löst man 1 g der Substanz vom Schmelzpunkt ca. 229° in 30 g Eisessig, und erwärmt mit 5 g Zinkstaub zu gelindem Sieden, bis das Zink verbraucht ist, dann erhält man durch Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser, ungeachtet der kleinen Verluste, 0.8 g Thianthren nahezu rein (vom Schmp. 157°). Verdünnte Salpetersäure oxydirt, wie unten gezeigt werden wird, das Phenylsulfoxid mit der grössten Leichtigkeit zu Phenylsulfoxyd, $C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_5$, ohne dass nebenher Diphenylsulfon (Sulfobenzid) auch nur in Spuren entstünde. Berücksichtigt man diese letztere Beobachtung, sowie auch die bekanntlich leicht erfolgende Reduction der Sulfoxyde zu Sulfiden, im Gegensatz zu der grossen Beständigkeit der Sulfone gegen Reductionsmittel, dann kann man das Oxydationsproduct vom ungefähren Schmp. 229° des Thianthrens nur als ein Thianthrendioxyd, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} SO \\ SO \end{smallmatrix} > C_6H_4$, auffassen.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten des Thianthrendisulfoxyds in der Wärme, sogar schon bei seiner, daher auch kaum mit völliger Schärfe bestimmbaren Schmelztemperatur: indem es hierbei Umlagerung in einen beständigeren und höher schmelzenden Körper von gleicher Zusammensetzung erleidet. Eine im luftverdünnten Raume ausgeführte Destillation ergab unter 13 mm als Verflüchtigungstemperatur ca. 272—274°. Während aber der Schmelzpunkt 229° für die angegebene hohe Temperatur das Sieden einer geschmolzenen Substanz hätte erwarten lassen, konnte beim Versuch nur eine Sublimation beobachtet werden. In der That hatte sich das ursprüngliche Oxydationsproduct unter dem Einfluss der Hitze metamorphosirt, denn das in Alkohol sehr schwer lösliche Sublimat bildete feine weisse Nadeln mit dem hohen Schmelzpunkt 278—279°. Dass eine Aenderung der Zusammensetzung hierbei nicht eingetreten war, zeigte die Analyse.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8S_2O_2$.

Procente: C 58.06, H 3.22.

Gef. » » 58.34, » 3.61.

Die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Verhalten des oxydirten Thianthrens scheint uns die folgende zu sein: Thianthren geht bei der Oxydation mit Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.2) in ein

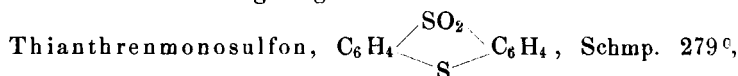
Thianthrendioxyd, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO} \\ \text{SO} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$, vom Schmp. 229° über.

Unter dem Einfluss hoher Temperaturen, selbst schon bei der Schmelzwärme (wie leicht im Capillarröhrchen zu beobachten ist) verwandelt sich dieses Disulfoxyd, indem es eine Umlagerung oder partielle Selbstoxydation erleidet, wie sie ja öfter beobachtet wird, in Thian-

threnmonosulfon, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$, Schmp. 279° .

Um die Auffassung von der Oxydation des Thianthrens zu einem Disulfoxyd zu stützen, haben wir die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auch auf Phenylsulfid etwas näher untersucht und gefunden, dass man in der That auf diesem Wege bei Innehaltung der richtigen Bedingungen das Diphenylsulfoxyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, mit Leichtigkeit und frei von Nitroproducten darstellen kann. Zu dem Zwecke wird 1 Theil Phenylsulfid mit 5 Theilen Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.10 am Rückflusskühler im Oelbad während etwa 15 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt; zweckmässig ist es, das Gefäss mit so flachem Boden zu nehmen, dass das Oel die wässrige Säure nicht völlig überschichtet, weil sonst plötzlich heftiges Aufkochen erfolgen kann. Schliesslich giesst man unter Umrühren in Wasser, worauf das Oel auch ohne stärkere Abkühlung leicht erstarrt, falls man nur die Anwendung einer Salpetersäure von höherem spec. Gewicht als angegeben vermieden hat. Das Product wird gewaschen, getrocknet und zweimal aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Ausbeute recht gut. Das Präparat schmilzt bei $70-70.5^\circ$ und ist identisch mit dem von Colby und Loughlin aus Benzol und SO_2 oder SOCl_2 mittelst Chloraluminium dargestellten Diphenylsulfoxyd (diese Berichte 20, 195). Den von diesen Autoren gemachten Angaben können wir noch beifügen, dass das Diphenylsulfoxyd unter einem Druck von 10 mm vollkommen unverändert bei $199-200^\circ$, unter 15 mm bei 210° destillirt; unter gewöhnlichem Druck kocht es bei ca. 340° , jedoch nicht ohne deutliche Anzeichen beginnender Zersetzung. Da uns daran gelegen war, die Art dieser letzteren näher kennen zu lernen, erhitzen wir eine Probe Diphenylsulfoxyd in einer Kohlendioxydatmosphäre während etwa zehn Stunden zu gelindem Sieden, wobei sich ein schwacher Geruch nach Schwefeldioxyd bemerklich machte und ein kleiner Theil verkohlte. Das tiefer siedende Zersetzungsproduct wurde dann langsam abgetrieben; bei dessen Rectification ging Phenylsulfid vom Siedepunkt $290-293^\circ$ über, Sulfobenzid war darin nicht enthalten und ebenso wenig im geringen Destillationsrückstande nachweisbar.

Hiernach verhält sich das Diphenylsulfoxyd dem Diphenylselenoxyd, $C_6H_5 \cdot SeO \cdot C_6H_5$, ganz analog: beide spalten in der Wärme ihren Sauerstoff ab, wengleich das Sulfoxyd wesentlich beständiger ist als das Selenoxyd. Eine partielle Selbstoxydation, die z. B. aus Sulfoxyd neben 1 Mol. Sulfid 1 Mol. Sulfon hätte liefern können, wurde dabei aber weder in dem einen, noch in dem anderen Fall beobachtet. Wenn das Thianthrendisulfoxyd eine solche Selbstoxydation doch zeigt, so erfolgt letztere hier eben, weil es sich dabei nur um eine intramolekulare Umlagerung handelt.



geht beim Erwärmen mit 1 Atom Schwefel, wie zu erwarten war, unter Abspaltung von Schwefeldioxyd in Thianthren über. Nähert man sich bei dieser Reduction der obigen Schmelztemperatur, dann tritt die Umsetzung allemal mit grosser Heftigkeit ein.

Durch Oxydation mit Chromsäure erhält man unter geeigneten Bedingungen aus dem Thianthrendisulfoxyd unschwer das von Hrn. Graebe dargestellte Thianthrendisulfon, $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup SO_2 \\ \diagdown SO_2 \end{array} C_6H_4$, vom Schmp. 321° (uncorr.). Man löst das Disulfoxyd in Eisessig, der es besonders in der Wärme reichlich aufnimmt, fügt auf 10 Theile Disulfoxyd 12 Theile Chromsäure (in Eisessig gelöst) zu und erhitzt im Oelbade während etwa 6 Stunden zu gelindem Sieden; indem man dann den Zusatz der nämlichen Chromsäuremenge zweimal wiederholt, setzt man das Kochen noch etwa einen Tag lang fort. Das erkaltete Oxydationsgemisch scheidet eine reichliche Krystallisation aus, die man filtrirt, wäscht und trocknet, um sofort (9.5—10 Theile) reines Thianthrendisulfon vom Schmp. 321° (uncorr.) zu erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8S_2O_4$.

Procente: C 51.43, H 2.86, S 22.85.

Gef. » » 51.56, » 3.43, » 22.43.

Erhitzen des Thianthrendisulfons mit 2 Atomen Schwefel auf die leicht wahrnehmbare Reactionstemperatur führt dasselbe, wie der Versuch zeigte, unter Abspaltung von 2 Mol. Schwefeldioxyd ebenso in Thianthren über, wie man aus Diphenylsulfon das Phenylsulfid erhält. Man hat $C_6H_4 : (SO_2)_2 : C_6H_4 + 2S = C_6H_4 : S_2 : C_6H_4 + 2SO_2$. Dieses und die leichte Umwandlung des Diphenylsulfons durch Selen in Diphenylselenid legte den Gedanken nahe, auch die beiden Sulfogruppen des Disulfons durch Selen zu ersetzen, und so ein dem Thianthren entsprechendes »Selenanthren« zu gewinnen. Ueber letzteres berichtet die nachfolgende Mittheilung.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.