

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird die Acetylverbindung in ihre Componenten gespalten.

Die Baryumsalze der *o*-, *m*- und *p*-Amidophenyl-dithienylmethantrisulfonsäuren erhält man durch Eintragen der fein gepulverten Amidoverbindungen in durch Eis gekühlte rauchende Schwefelsäure, Sättigen durch Baryumcarbonat, Aufkochen und Eindampfen des Filtrates. Zur Analyse wurden die Salze mehrere Stunden bei 160–170° getrocknet. Die Salze stellen amorphe Pulver dar, welche beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung verkohlen. In Wasser sind sie sehr leicht löslich, unlöslich in absolutem Alkohol.

Analyse des Meta-Derivates:

Ber. Procente: Ba 28.80.

Gef. » » 29.28.

Analyse des Para-Derivates:

Ber. Procente: Ba 28.80.

Gef. » » 29.22.

373. A. Nahke: Ueber die Condensation von Jodthiophen mit Benzaldehyd, sowie von Thiophen mit einigen Aldehyden.

[Mittheilung aus dem chem. Univers.-Laborat. Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

In ähnlicher Weise wie Dithiénylphenylmethan erhält man Dijoddithiényl-phenylmethan, $C_6H_5.(C_4H_2JS)_2CH$, durch Condensation von Jodthiophen mit Benzaldehyd. Man verfährt folgendermaßen: 15 g Jodthiophen werden mit 8 g Benzaldehyd und 15 g Chloroform vermischt, etwa 25 g Phosphorpentoxyd zugefügt und das Gemisch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt; nach dem Erkalten wird das überschüssige Phosphorsäureanhydrid mit Wasser zersetzt, das Gemisch mit Chloroform ausgeschüttelt und, nach Verdampfen des letzteren, in wenig Aether gelöst. Durch Zusatz von etwa dem dreifachen Volum Petroläther und kräftiges Schütteln wird hierauf ein dunkles Harz abgeschieden; man gießt von demselben ab, verdampft den Aether und befreit das zurückbleibende Oel durch kurze Zeit andauernden Wasserdampfstrom von überschüssigem Benzaldehyd und Jodthiophen. Nun fügt man wenig Aether und Alkohol zu und lässt zur Krystallisation stehen. Aus Aether umkrystallisirt, bildet das Dijoddithiényl-phenylmethan kleine, abgestumpfte, weisse Nadeln vom Schmp. 89°. Die Ausbeute beträgt 4 g; leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: J 49.90, S 12.62.

Gef. » » 49.79, » 13.00.

Auch ein Trithiänylmethan, $(C_4H_3S)_3CH$, erhält man nach der von mir angegebenen Methode unter Anwendung von Thiophen- aldehyd anstatt Benzaldehyd. Man verfährt auf folgende Weise: Thiophen- aldehyd (1 Mol.) und Thiophen (2 Mol.) werden mit etwa dreifachem Gewichte Aether verdünnt und Phosphor- pentoxyd im Ueberschuss (etwa 2 Mol.) zugefügt, worauf $\frac{1}{2}$ —1 Stunde am Rück- flusskühler im Wasserbad erwärmt wird; man lässt noch einige Zeit stehen, zersetzt das überschüssige Phosphor- pentoxyd mit Wasser, extrahirt mit Aether und destillirt mit Wasserdampf zunächst von 100° zur Entfernung etwa überschüssigen Thiophen- aldehyds; dann von 180 — 200° in der für die Darstellung des Dithiänyl- phenylmethans beschriebenen Weise. Das Trithiänylmethan scheidet sich im Destillate als hellgelbes, allmählich erstarrendes Oel ab und bildet, aus Petrol- äther umkrystallisirt, farblose feste Nadelbüschel, welche bei 49 — 50° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Aether, heissem Alkohol. Aus 3 g Thiophen- aldehyd wurde 1 g Trithiänylmethan erhalten.

Analyse: Ber. Procente: S 36.64.

Gef. » » 35.99.

Zur Darstellung des Dithiänyl-*m*-tolylmethans, $C_6H_4(CH_3) \cdot (C_4H_3S)_2CH$, vermischt man *m*-Tolylaldehyd (1 Mol.) mit Thiophen (2 Mol.) und etwa dem gleichen Volum Chloroform, setzt Phosphor- pentoxyd im Ueberschuss zu und erwärmt im Wasserbade 1 Stunde am Rückflusskühler.

Die weitere Operation ist gleich der eben beschriebenen. Mit Wasserdampf von 180 — 200° geht das Dithiänyl-*m*-tolylmethan als gelbes Oel über, welches durch Aether extrahirt, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt, das reine Product als ein bei 210 — 220° bei etwa 20 mm Druck siedendes hellgelbes Oel liefert.

Es war eigentlich zu erwarten, dass das Dithiänyl-*m*-tolylmethan einen niedrig schmelzenden Körper darstellen würde, da die Substitution von Phenylresten im Triphenylmethan durch Thiänylreste, sowie der Eintritt einer Methylgruppe in die Metastelle des Phenylrestes den Schmelzpunkt erheblich erniedrigen (Triphenylmethan, Schmp. 93° ; Dithiänylphenylmethan, Schmp. 74 — 75° ; Trithiänylmethan, Schmp. 49 bis 50° ; Diphenyltolylmethan, Schmp. 59.5°); dennoch konnte das Dithiänyl-*m*-tolylmethan selbst in Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden; es bildet vielmehr (bei gewöhnlicher Temperatur) ein dickflüssiges, hellcitrongelbes, klares Oel.

Analyse: Ber. Procente: S 23.70.

Gef. » » 24.07.

Zur Darstellung des Dithiänyläthans, $(C_4H_3S)_2CH \cdot CH_3$, werden Paraldehyd (1 Mol.) und Thiophen (2 Mol.) mit etwa dem doppelten Gewichte Chloroform vermischt, in Eiswasser abgekühlt und auf einen Ueberschuss (etwa 2 Mol.) von Phosphor- pentoxyd ge-

gossen; die Reaction wird durch Kühlung gemässigt, falls ein allzustarkes Sieden eintritt, und ein Verlust an Thiophen durch Anwendung des Rückflusskühlers vermieden. Gegen Ende der Reaction erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, zersetzt das überschüssige Phosphorperoxyd mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und destillirt nach Verjagen des Aethers mit Wasserdampf, welchen man am zweckmässigsten auf 150° erhitzt, obgleich das Dithiänyläthan auch mit Wasserdampf von 100° schon flüchtig ist; dasselbe geht als hellgelbes Oel über und wird aus dem Destillat durch Aether extrahirt, mit Chlorcalcium getrocknet und wiederholt fractionirt. Zwischen 270 und 280° geht das Dithiänyläthan als schwach gelb gefärbtes Oel über. Sein Geruch erinnert an den des Diphenylmethans, ist jedoch weit schwächer; es ist in Aether, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: S 32.99.
Gef. » » 32.83.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde eine krystallinische, wasserlösliche Säure in geringen Mengen erhalten.

Das Dithiänylpropan, $(C_4H_3S)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, wurde in analoger Weise wie das Dithiänyläthan durch Condensation von Thiophen mit Propionaldehyd erhalten, konnte jedoch von Condensationsproducten des Propionaldehyds selbst durch wiederholtes Fractioniren nicht vollkommen befreit werden. Die Analyse des bei ca. 290° übergehenden, schwach gelb gefärbten Oeles ergab bei mehreren Darstellungen immer 1.5—2 pCt. zu wenig Schwefel.

Analyse: Ber. Procente: S 30.77.
Gef. » » 29.24, 28.83.

Die Ausbeute betrug 3.5 g aus 16 g Thiophen.

Das Dithiänylheptan, $(C_4H_3S)_2CH \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$, wurde auf folgende Weise gewonnen: Oenanthol (1 Mol.) und Thiophen (2 Mol.) werden mit etwa dem 3-fachen Gewichte Chloroform vermischt und portionsweise Phosphorperoxyd eingetragen, bis das ins Sieden gerathende Gemisch (Rückflusskühler) bei erneutem Zusatz von Phosphorperoxyd nicht weiter siedet. Man erwärmt noch einige Zeit am Rückflusskühler und verfährt weiter wie oben bei Dithiänyläthan angegeben. Die Temperatur des Wasserdampfes steigert man bis auf 180° . Man fractionirt im Vacuum, wobei das Dithiänylheptan als hellgelbes Oel zwischen 200 und 203° übergeht. Aus 16 g Thiophen wurden 2.9 g reinen Productes erhalten.

Analyse: Ber. Procente: 24.25.
Gef. » » 23.67.

Leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform und heissem Alkohol.