

375. A. Nahke: Ueber Dithiänyläthan und Dithiänyläthylene sowie die Condensation von Thiophen mit Benzotrichlorid durch Aluminiumchlorid.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

In gleicher Weise wie aus Paraldehyd erhält man Dithiänyläthan durch Condensation von Acetal und Thiophen mit Phosphorpenoxyd. Nach wiederholtem Fractioniren erhält man es als ein zwischen 270 und 280° siedendes hellgelbes Oel.

Dithiänylmonochloräthan, $(C_4H_3S)_2CH \cdot CH_2Cl$.

54 g Monochloracetal und 60 g Thiophen werden mit 120 g Chloroform und 30 g Aether vermischt und in das Gemisch 75 g Phosphorpenoxyd nach und nach eingetragen, falls hierbei ein zu lebhaftes Sieden eintritt, wird durch Eiswasser gekühlt. Gegen Ende der Reaction erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, indem man noch von Zeit zu Zeit etwas Phosphorpenoxyd (im Ganzen etwa 40 g) zufügt. Nach dem Erkalten zersetzt man das überschüssige Phosphorsäureanhydrid mit Wasser, schüttelt mit Chloroform aus, verdampft letzteres und destillirt mit Wasserdampf von 130—140° (bei 170° tritt theilweise Salzsäure-Abspaltung ein). Das Dithiänylmonochloräthan geht hierbei als gelbes Oel in reichlicher Menge über. Man schüttelt mit Aether aus, trocknet über Chlorcalcium und fractionirt im Vacuum, wobei man das reine Product als ein unter ca. 25 mm Druck bei 200—205° siedendes hellgelbes Oel erhält. Ausbeute 23 g. Das Dithiänylmonochloräthan ist ein fast geruchloses Oel, welches unter 22 mm Druck bei 180—181° siedet; bei gewöhnlichem Druck destillirt, spaltet es Salzsäure ab und geht dabei in symmetrisches Dithiänyläthylen über.

Analyse des Dithiänylchloräthans.

Ber. Procente: Cl 15.54, S 28.01.

Gef. » » 15.90, » 27.45.

In gleicher Weise wie aus Monochloracetal erhält man Dithiänylmonochloräthan aus Dichloräther und Thiophen vermittelt Phosphorpenoxyd, wobei (1 Mol.) Salzsäure entweicht.

Ber. Procente: Cl 15.54, S 28.01.

Gef. » » 15.60, » 27.71.

Um symmetrisches Dithiänyläthylen, Thiophen-Stilben, zu erhalten, unterwirft man das Dithiänylmonochloräthan einer wiederholten Destillation unter gewöhnlichem Druck; unter lebhafter Salzsäureentwicklung erhält man schliesslich ein Destillat, welches in der Vorlage erstarrt. Die krystallinische Masse wird von anhaftendem Oele durch Abpressen auf Thonplatten befreit. Durch Umkrystalli-

siren aus Petroläther erhält man das Thiophen-Stilben als gelbliche Nadeln, welche bei 125° schmelzen. Dasselbe lässt sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren.

Analyse: Ber. Procente: S 33.33.

Gef. » » 33.67.

Das Thiophen-Stilben-Dibromid erhält man, indem man zu einer auf -10° abgekühlten ätherischen Lösung von Thiophen-Stilben die berechnete Menge Brom in ätherischer Lösung von ebenfalls -10° zufügt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Dibromid als weisses krystallinisches Pulver aus, welches abfiltrirt und mit etwas kaltem Aether gewaschen wird. Bei 128° zersetzt sich das Dibromid unter Verkohlung und Entwicklung von Bromdämpfen.

Analyse: Ber. Procente: Br 45.45.

Gef. » » 45.22.

Dithiënylmonobromäthan erhält man, indem man (2 Mol.) Thiophen mit (1 Mol.) Monobromacetal und etwa dem gleichen Volum Chloroform vermischt, und die Condensation wie oben bei Dithiënylmonochloräthan angegeben durch Phosphorsäureanhydrid bewirkt.

Das Dithiënylmonobromäthan siedet unter 30 mm Druck bei 200—210° unter theilweiser Abspaltung von Bromwasserstoff und bildet so ein schwach gelbgrün gefärbtes, fluorescirendes Oel.

Aus 20 g Thiophen wurden nur 2.5 g erhalten; die Ausbeute ist also erheblich geringer, als bei dem entsprechenden Chlorderivat.

Die Analyse ergab zu wenig Brom.

Ber. Procente: Br 29.30.

Gef. » » 27.80.

Dithiënyldichloräthan. 55 g Dichloracetal und 50 g Thiophen werden mit 100 g Chloroform vermischt und nach und nach 100 g Phosphorsäureanhydrid zugefügt und wie bei Dithiënylmonochloräthan angegeben, weiter verfahren. Die Temperatur des Wasserdampfes darf 140° nicht überschreiten, da sonst theilweise Salzsäureabspaltung erfolgt. Das Dithiënyldichloräthan siedet unter 18 mm Druck bei 190—195°. Man erhält es als farbloses Oel, welches nach etwa eintägigem Stehen in grossen glasglänzenden Prismen auskrystallisirt und schliesslich ganz erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 32°. Aus 50 g Thiophen wurden 30 g reinen Productes erhalten. Dasselbe ist nur im Vacuum unzersetzt destillirbar.

Analyse: Ber. Procente: Cl 27.00, S 24.33.

Gef. » » 26.82, » 24.31.

Löst man Dithiënyldichloräthan in der fünffachen Gewichtsmenge etwa 12-procentiger alkoholischer Kalilauge, so spaltet es unter beträchtlicher Wärmeentwicklung Salzsäure ab und geht bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade vollkommen in Dithiënylmonochloräthylen über, welches durch Destillation im Vacuum voll-

kommen rein erhalten wird. Es bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches unter einem Druck von etwa 23 mm bei 170—180° siedet. Unter gewöhnlichem Druck siedet es nicht unzersetzt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 15.67, S 28.26.

Gef. » » 15.58, » 27.82.

Der Versuch, Thiophen mit Benzotrichlorid zu condensiren, wurde angestellt in der Hoffnung ein Trithiénylphenylmethan zu erhalten. 20 g Benzotrichlorid wurden mit 25 g Thiophen und 30 g Petroläther vermischt und nach und nach etwa 20 g Aluminiumchlorid eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eiswasser behandelt, um überschüssiges Aluminiumchlorid zu zersetzen, und mit Wasserdampf von 180° destillirt, wobei ein in der Vorlage erstarrendes Oel überging. Die Analyse und der Schmelzpunkt (74°) ergaben jedoch, dass die entstandene Verbindung mit dem von mir früher¹⁾ beschriebenen Dithiénylphenylmethan identisch war.

Analyse: Ber. Procente: S 25.00.

Gef. » » 24.59.

376. M. Gomberg: Tetraphenylmethan.

(Eingegangen am 11. August.)

Seit Kekulé und Franchimont²⁾ das Triphenylmethan entdeckt haben, wurden wiederholt Versuche gemacht, das analoge Tetraphenylmethan darzustellen. Haemilian³⁾ verfuhr zu diesem Zwecke nach der Methode von Baeyer, indem er Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemisch von Triphenylcarbinol und Benzol einwirken liess. Auch Friedel und Crafts's Reaction, von so allgemeinem Erfolg in anderen Fällen, versagte hier, da stets das anscheinend beständigere Triphenylmethan entsteht, ob man von Tetrachlorkohlenstoff oder Benzotrichlorid ausgeht⁴⁾. Neulich hat auch Waga⁵⁾ versucht, das Tetraphenylmethan darzustellen, indem er das sehr reaktionsfähige Magnesiumdiphenyl auf Tetrachlorkohlenstoff und Benzotrichlorid einwirken liess. Es sei noch erwähnt, dass Weisse⁶⁾, auf Veranlassung von Prof. V. Meyer, Versuche zum selben Zwecke angestellt hat, und dass es ihm gelungen ist, das Triphenylmethan mit Thiophen zu condensiren.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2205.

²⁾ Diese Berichte 5, 907.

³⁾ Diese Berichte 7, 1209.

⁴⁾ Friedel und Crafts, Comp. rend. 1877, 153; Ann. d. Chim. et le Phys. 1884, I, 497; E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 254; Magati, diese Berichte 12, 1468; Schwartz, diese Berichte 14, 1528.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 282, 330.

⁶⁾ Diese Berichte 28, 1538.