

373. Victor Meyer und K. Neure: Ueber Nebenproducte der Thiophen-Fabrication.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Hr. Dr. Th. Schuchardt in Görlitz, in dessen chemischer Fabrik in den letzten Jahren grosse Mengen von Thiophen nach dem Volhard-Erdmann'schen Verfahren durch Destillation von Bernsteinsäure mit Phosphorsulfid dargestellt worden sind, hatte die Güte, dem Einen von uns ein oberhalb 220° siedendes Oel zu übersenden, welches in kleiner Menge als Nachlauf der Thiophenrectification erhalten wird. Wir haben dasselbe einer Untersuchung unterzogen, welche im Wesentlichen Folgendes ergab:

Der Winterkälte ausgesetzt, erstarrte dieses Oel zum grossen Theile zu Krystallen, welche aus dem von Weselsky beschriebenen Thiobernsteinsäureanhydrid (Sulfo-Succinyl) bestehen.

Ausser diesen Krystallen scheidet dieses Oel zuweilen bei der Rectification kleine Mengen von Bernsteinsäureanhydrid ab.

Destillirt man das Oel mit Wasserdampf, so geht ein in Wasser untersinkendes Oel über, das aus einem in Alkali löslichen und einem darin unlöslichen Theile besteht. Der in Alkali unlösliche Theil siedete nicht constant zwischen 230 und 252° und ist bis jetzt von uns in so kleiner Menge erhalten worden, dass eine Identification unmöglich war. Er riecht wie Schwefelphenyl und enthält wahrscheinlich neben anderen Producten das noch unbekanntes Thiënylsulfid. In einer Kältemischung erstarrt er, indessen nur zum Theile. Der in Alkali lösliche Theil, aus der Lösung mittelst Schwefelsäure wieder abgeschieden, erweist sich als das zuerst von A. Biedermann im hiesigen Laboratorium aus Thiophensulfosäure dargestellte Thiënylmercaptan



welches uns auf diesem Wege in etwas grösserer Menge zugänglich wurde. Die Eigenschaften fanden wir mit den Angaben Biedermann's übereinstimmend; nur das Kupfersalz erschien — etwas abweichend — als brauner Niederschlag.

Die Analyse ergab:

0.2064 g gaben 0.8322 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	55.17	55.44 pCt.

Wir haben die Gelegenheit benutzt, um den schwer zugänglichen Körper durch Darstellung einiger Derivate zu charakterisiren. Die folgenden Versuche sind deswegen von dem Einen von uns (Neure) ausgeführt worden.

Derivate des Thiénylmercaptans.

(Untersucht von K. Neure)

Acetyläther, $C_4H_3S \cdot S \cdot C_2H_3O$.

Aus dem Mercaptan vermittelt Eintragen in Chloracetyl bereitet und in üblicher Weise gereinigt, siedet er (constant) bei $230-232^\circ$. Die Analyse des farblosen, sich an der Luft schwach gelblich färbenden Oeles ergab:

0.3228 g gaben 0.9475 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	40.51	40.33 pCt.

Thiényldisulfid, $\begin{matrix} C_4H_3S \cdot S \\ C_4H_3S \cdot S \end{matrix} >$

Die Auflösung des Mercaptans in concentrirtem alkoholischem Ammoniak wurde der freiwilligen Verdunstung unter Zutritt der Luft ausgesetzt. Es resultirten gelbe, glänzende Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist constant zwischen $55-56^\circ$ schmolzen und bei der Analyse ergaben:

0.0737 g gaben 0.2971 g Baryumsulfat, entsprechend 55.39 pCt. Schwefel.

	Berechnet	Gefunden
S	55.65	55.39 pCt.

Das Silbersalz, $C_4H_3S \cdot SAg$, wurde durch Fällen einer mit Ammoniak neutralisirten und filtrirten Lösung des Mercaptans mit Silbernitrat dargestellt und bildet einen gelben Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen analysirt wurde.

Es ergaben 0.4070 g des Salzes 0.1965 g metallisches Silber, entsprechend 48.28 pCt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	48.43	48.28 pCt.

Der Methyläther, $C_4H_3S \cdot S \cdot CH_3$, aus dem Mercaptan mittelst Aetzatron und Jodmethyl durch Erwärmen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhalten, mit Kali gewaschen und mit Wasserdampf destillirt, bildet ein farbloses Oel, welches bei $186^\circ C$. siedet. Seine Analyse ergab:

0.2050 g gaben 0.7373 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	49.23	49.42 pCt.

Schliesslich wollen wir noch eine auffallende Reaction des Thiénylmercaptans mittheilen, welche wir bei diesem Anlasse beobachtet haben. Versetzt man einige Tropfen desselben mit gepulverter Diazobenzolsulfosäure und fügt wenig Wasser hinzu, so geräth die

Flüssigkeit unter stürmischer Gasentwicklung ins Sieden und es bildet sich ein mit Aether extrahirbares Oel. Mangel an Material verhinderte uns bisher, diese Reaction, durch welche sich das Thiénylmercaptan sehr wesentlich von der entsprechenden Phenylverbindung unterscheidet, näher zu studiren.

Ausser Hrn. Dr. Schuchardt hat neuerdings auch die C. A. F. Kablbaum'sche Fabrik in Berlin uns eine kleine Menge Thiophenachlauf übersendet, wofür wir derselben zu grossem Danke verpflichtet sind.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

374. Julius Thomsen: Ueber Verbrennungswärme organischer Körper.

(Eingegangen am 26. Mai.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung in den *Ann. Chim. Phys.* (VI, Vol. 10 p. 433) haben die Herren Berthelot und Vieille eine Reihe von Messungen der Verbrennungswärme organischer Körper mitgetheilt. Die Verbrennung derselben ist durch comprimirtes Sauerstoff und bei constantem Volumen durchgeführt worden, indem die Körper in der calorimetrischen Bombe verbrannt wurden.

Die Untersuchung umfasst einige aromatische Kohlenwasserstoffe und einige der Gruppe der sogenannten Kohlenhydrate angehörenden Körper. Mehrere dieser Körper waren schon vorher von Herrn Stohmann untersucht, und zwar war die Verbrennungswärme derselben durch Verbrennung mit Kaliumchlorat bestimmt.

Eine Vergleichung der nach den beiden Methoden gewonnenen Resultate zeigt keine grosse Uebereinstimmung zwischen denselben, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

(Siehe Tabelle auf Seite 1759)

Der Unterschied der nach den beiden Methoden gemessenen Verbrennungswärme ist sehr beträchtlich. Nur für zwei Körper geht der Unterschied auf 1.6 pCt. herunter, liegt aber für die anderen Körper zwischen 2 bis 4.6 pCt. der von Hrn. Stohmann gemessenen Verbrennungswärme.

Die Tabelle zeigt aber gleichzeitig, dass hier nicht die Ursachen dieser Abweichungen den gewöhnlichen Beobachtungsfehlern entspringen