

Die Farbe der Alkalosalze der Polynitroverbindungen bildet wahrscheinlich ein allgemeines charakteristisches Merkmal derselben (wie bei den Salzen von Nitrosoäuren), ein Umstand, auf den bei Nitrophenylnitromethan auch Holleman¹⁾ aufmerksam macht.

6. Die Verbrennungswärmen (somit auch die Bildungswärmen) der isomeren Nitromesylene stabiler Form — des aromatischen sowie des fetten Typus — sind, wenn auch nicht vollkommen identisch, doch einander so nahe, dass hiermit noch einmal die gleiche Constitution der Nitrogruppe in beiden Reihen bestätigt wird. Die kleinen Unterschiede röhren offenbar von der verschiedenen Natur des Radicals her, welches unmittelbar mit der Nitrogruppe verbunden ist. Es wäre gewiss von Interesse, an einer grossen Anzahl von Beispielen festzustellen, ob diese Unterschiede, wie in unserem Fall, stets nur in eine Richtung fallen. Sollte dies der Fall sein, so wäre es interessant, einen Zusammenhang aufzusuchen zwischen diesen Differenzen einerseits und den Entstehungsbedingungen der Nitroverbindungen andererseits.

Die Untersuchung des Nitrierungsprozesses verschiedener Verbindungen mittels Salpetersäure, sowie die Untersuchung aller von mir hier bezeichneten Körper, wird fortgesetzt.

Moskau, 15. Juli 1896. Universitäts-Laboratorium.

412. A. Töhl und A. Nahke: Ueber Dithienylphenylmethan und einige Nitroderivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]
(Eingegangen am 15. August.)

Durch Condensation von Benzhydrol mit Thiophen durch Phosphorpentoxyd ist von Victor Meyer das dem Triphenylmethan entsprechende Diphenylthienylmethan²⁾, $(C_6H_5)_2(C_4H_3S)CH$ dargestellt worden, während das Bittermandelöl mit Thiophen durch Eisessig und Schwefelsäure einen tiefblauen, in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen Farbstoff lieferte³⁾.

Das Dithienylphenylmethan, $(C_4H_3S)_2(C_6H_5)CH$ erhält man ziemlich glatt auf folgende Weise:

17 g Thiophen (2 Mol.) und 10 g Benzaldehyd (1 Mol.), vermischt mit 50 ccm Petroläther, werden mit 20 g Phosphorpentoxyd einige Stunden am Rückflusskühler stehen gelassen. Nach beendeter Reaction

¹⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 14, 121.

²⁾ Die Thiophengruppe von Victor Meyer, Braunschweig 1888, Seite 68.

³⁾ Dasselbe, Seite 26.

und Zusatz von Wasser wird das Gemisch einige Male mit Petroläther ausgeschüttelt und die mit Natronlauge gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Petrolätherlösung fractionirt. Die krystallinisch erstarrende Fraction wird in wenig siedendem Alkohol gelöst und die Lösung von den nach geringer Abkühlung sich ausscheidenden dunklen Oeltropfen abgegossen. Hierauf wird der das Dithienylphenylmethan enthaltenden Lösung soviel Aether zugesetzt, dass beim Erkalten eine Abscheidung von Oeltropfen nicht mehr erfolgt. Das bald auskrystallisirende Dithienylphenylmethan bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln, die zwischen 74 und 75° schmelzen.

Mit Isatin und Schwefelsäure giebt es eine braunrothe, beim Erwärmen grün werdende Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser vorübergehend violet wird.

Analyse: Ber. Procente: C 70.31, H 4.69, S 25.00.
Gef. » » 70.59, » 5.00, » 25.85.

Derselbe Körper wurde auch erhalten, allerdings in geringerer Menge:

1. Durch mehrstündigtes Erhitzen von Benzaldehyd und Thiophen im Rohr auf 100°.
 2. Aus Benzaldehyd und Thiophen durch Erhitzen mit Chlorzink am Rückflusskühler.
 3. Durch kurz andauernde Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Thiophen.
 4. Aus Benzalchlorid und Thiophen mittels Aluminiumchlorid.
- Die Darstellung des

Dithienyl-*m*-nitrophenylmethans, $(C_4H_3S)_2(C_6H_4 \cdot NO_2)CH$ gelang am besten auf folgende Weise:

60 g Phosphorpentoxyd werden mit 30 g Thiophen, 20 g wasserfreiem Aether und 100 g trocknem Chloroform übergossen und 26 g Metanitrobenzaldehyd hinzugefügt. Nach dem Durchröhren wird am Rückflusskühler bis zum schwachen Sieden erwärmt, um die Reaction einzuleiten. Man lässt nun einen Tag stehen, und zwar ohne umzurühren, da sonst das Phosphorpentoxyd sich zusammenballt. Nach dem Zusatz von Wasser zu dem Reactionsgemisch wird mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösung durch längeres Schütteln mit Natriumbisulfatlösung von unangegriffenem Nitrobenzaldehyd befreit. Das nach Abdampfen des Chloroforms zurückbleibende dunkle Oel wird mehrmals mit einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der so erhaltenen weingeistigen Lösungen krystallisiert das Dithienyl-*m*-nitrophenylmethan in blättrigen Krystallen aus.

Das beim Auskochen des dunklen Oeles mit verdünntem Alkohol zurückbleibende Harz wird in wenig Chloroform gelöst und diese

Lösung mit Petroläther geschüttelt und vom ausgeschiedenen Harze abgegossen. Dieses Verfahren wird noch 2—3 Mal wiederholt und das nach Verdampfen des Petroläthers zurückbleibende Oel wieder, wie oben beschrieben, mit Alkohol und Wasser ausgekocht. Den alkoholischen Lösungen werden nach Beginn der Krystallisation auf 80 ccm noch 10 ccm Wasser zugesetzt, um möglichst vollständige Ausscheidung zu bewirken.

Auf diese Weise wurden aus 30 g Thiophen 31 g reines Product erhalten, die Theorie verlangt 54 g.

Das Dithienyl-*m*-nitrophenylmethan krystallisiert aus Petroläther in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 72—73°.

Der Körper reagiert mit rauchender Salpetersäure sehr heftig unter Bräunung. Für die Schwefelbestimmung genügte ein 7-stündigtes Erhitzen mit Salpetersäure auf 180° nicht, es blieb nach Abdampfen der Salpetersäure ein gelbliches Oel zurück, welches krystallinisch erstarrte; der Schmelzpunkt dieses Körpers, der sich in alkoholischem Kali mit violetrother Farbe löste, war 105°.

Durch 12-stündigtes Erhitzen mit Salpetersäure auf 220° gelang die Analyse.

Ber. Procente: S 21.26, N 4.65.

Gef. » » 20.49, » 4.58.

Wie beim *m*-Nitrobenzaldehyd gelang auch bei der *o*- und *p*-Verbindung die Condensation mit Thiophen, wenn auch die Ausbeute eine etwas geringere war.

Das Dithienyl-*o*-nitrophenylmethan krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, welche bei 84° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: S 21.26.

Gef. » » 21.21.

Das Dithienyl-*p*-nitrophenylmethan wurde aus Aether in weissen zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt ist 89—90°.

Analyse: Ber. Procente: S 21.26.

Gef. » » 21.65.

Versuche der Sulfonirung und weiteren Nitrirung dieser drei Dithienylnitrophenylmethane sind bereits angestellt und lassen die erhaltenen Resultate auf Erfolg hoffen.