

pber in schwach essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam reduzierten. Damals wurde als Siedepunkt bei 11 mm 200—202°, ferner  $n_D^{20}$ : 1.52421,  $[\alpha]_D$  in Chloroformlösung von 10 % = 66.35° ( $d_4^{20}$  der Lösung 1.0064) gefunden.

Auffallend ist, wie bei dem Isoamyl-campher, dem Reduktionsprodukt des Isobutyliden-methylencampfers, die optische Drehung in Benzol-lösung bedeutend kleiner ist, als die der ungelösten Substanz. Ferner fällt die niedrige Drehung des Phenäthyl-campfers auf; da er der einzige der drei von uns untersuchten Körper ist, der fest ist und kry-stallisiert, so mag er vielleicht — infolge der Neubildung eines asym-metrischen Kohlenstoffatoms bei seiner Synthese — einer anderen optischen Reihe angehören, als die übrigen.

---

### 3. Walter Friedmann: Einwirkung von Schwefel auf Inden, Hydrinden und Cyclopentadien. I.

(Eingegangen am 19. November 1915.)

Seit längerer Zeit mit der Untersuchung von schwefelhaltigen Erdölen beschäftigt, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird, sehe ich mich infolge der Arbeit von Helmut Scheibler<sup>1)</sup> »Über die chemischen Bestandteile der schwefelhaltigen bituminösen Teeröle (Ichthyolöle)« veranlaßt, auf einige dort gegebene Hinweise einzugehen.

Gleich Scheibler<sup>2)</sup> hielt ich es für angebracht, zugleich mit der Isolierung schwefelhaltiger Körper aus den Erdölen zu versuchen, derartige Produkte synthetisch herzustellen. Auf letztere Arbeitsweise war ich zunächst um so mehr angewiesen, als infolge des Krieges die Beschaffung des natürlich vorkommenden Materials unmöglich geworden war<sup>3)</sup>.

Wie auch Scheibler angibt, sind von Mabery aus kanadischem Erdöl außer Mercaptanen aliphatische und cyclische gesättigte Sulfide isoliert worden; letztere von der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n}S$  bezeichnet Mabery als Thiophane.

Synthetisch sind hierher gehörige Körper von v. Braun und Trümpler<sup>4)</sup> und zwar das Tetrahydro-thiophan und Cyclopenta-methylensulfid aus 1.4- resp. 1.5-Dihalogen-paraffinen mit Schwefel-kalium hergestellt worden.

---

<sup>1)</sup> B. 48, 1815 [1915]. <sup>2)</sup> B. 48, 1825 [1915].

<sup>3)</sup> Diejenigen Erdöle, die hauptsächlichst Schwefel bis zu 3 und sogar 4 % enthalten, stammen aus Kanada, Texas, Kalifornien und Mexiko.

<sup>4)</sup> B. 43, 545 [1910].

In diesem Zusammenhang wurde die Einwirkung von Schwefel auf Dicyclopentadien untersucht. Es resultierte ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{12}S$ , für dessen Konstitution jedoch noch nicht genügend Anhaltspunkte gefunden worden sind.

Zugleich wurden auch Versuche über die Einwirkung von Schwefel auf Inden in Angriff genommen. Da Scheibler auf das Cyclopentadien, Inden und Fluoren hinweist<sup>1)</sup> und die Vermutung ausspricht, daß die neutralen schwefelhaltigen Bestandteile der Rohöle aus den aus Cyclopentadien- und Thiophenringen kondensierten Ringsystemen bestehen könnten und synthetische Versuche in Aussicht stellt, liegt die Möglichkeit vor, daß bei einer späteren Publikation meinerseits Kollision mit diesen synthetischen Versuchen Scheiblers eintreten könnte. Deshalb sollen die bereits mit Sicherheit festgestellten Verbindungen, die ich bei der Einwirkung von Schwefel auf Inden erhalten habe, schon jetzt bekannt gegeben werden.

#### Experimenteller Teil.

Erwärmte man Inden mit Schwefel, so tritt bei der Siedetemperatur des Indens eine Reaktion ein, die so heftig werden kann, daß die Flüssigkeit aus dem Steigrohr herauskocht. Es wurde in folgender Weise gearbeitet: 100 g Inden wurden mit 28 g Schwefel in einem Rundkolben mit Steigrohr im Ölbad bis zum Eintreten der Reaktion erhitzt. Die vorher gelbrote Lösung hatte sich dunkelbraun gefärbt und war zähflüssig geworden.

Als das Sieden nachließ, wurde noch 2—3 Stunden im Ölbad auf 180—185° erwärmt.

Das erkaltete Reaktionsprodukt war halbfest; durch Filtrieren ließ sich aber die zähe Flüssigkeit nicht entfernen. Deshalb wurde mit wenig Toluol 15 Minuten erwärmt, über Nacht stehen gelassen und dann filtriert. Hierbei blieb auf dem Filter ein dunkelbraunes Pulver, das zuerst mit wenig kaltem Toluol, dann mit  $CS_2$  nachgewaschen, schließlich auf Ton aufgepreßt wurde, worauf es eine gelbgrüne Farbe zeigte.

Dieses ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, es stellt ein Gemisch von zwei Körpern dar, deren Trennung durch die verschiedene Löslichkeit in Benzol gelang.

Zu diesem Zweck wurde das Pulver mit unzureichenden Mengen Benzol 3—4-mal am Rückflußkühler auf dem Wasserbad je 15 Minuten erwärmt, ohne nach dem Abfiltrieren von dem noch Ungleisten die einzelnen Fraktionen zu vereinigen.

<sup>1)</sup> B. 48, 1817, 1825 [1915].

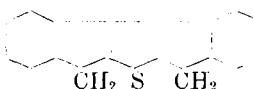
Aus der Lösung 1 krystallisierte beim Erkalten ein fast reines Produkt, das sich in glänzenden, gelb bis gelbbraunen Blättchen absetzt. Auch Lösung 2 gab häufig noch ein ziemlich reines Produkt, jedoch schieden sich, nachdem die Krystallisation begonnen hatte, häufig flockige Massen aus, so daß es sich als besser erwies, noch während der Krystallausscheidung von den Krystallen abzufiltrieren. Aus Fraktion 3 und 4 schieden sich flockige Substanzen aus. Die beim Erwärmen mit Benzol nicht gelöste Menge wurde zusammen mit den flockigen Massen in Cumol gelöst; aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten sofort feine Nadeln aus, die bei nochmaligem Umkrystallisieren nur noch schwachgelbe Farbe zeigten und ganz rein, fast farblos sind.

Der löslichere Körper schmilzt bei 290—292°, ähnelt in seiner Krystallform dem Chrysen, auch zeigt die Lösung in Benzol starke Fluorescenz. Er ist in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther, Petroläther so gut wie unlöslich, schwer löslich in Eisessig, Chloroform, Pyridin und Benzol in der Siedehitze, leichter löslich in Cumol, Nitrobenzol und Anilin.

0.1405 g Sbst.: 0.4256 g CO<sub>2</sub>, 0.0599 g H<sub>2</sub>O. — 0.1379 g Sbst.: 0.4197 g CO<sub>2</sub>, 0.0548 g H<sub>2</sub>O. — 0.1280 g Sbst.: 0.3931 g CO<sub>2</sub>, 0.0552 g H<sub>2</sub>O. — 0.1978 g Sbst.: 0.1795 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>S. Ber. C 83.08, H 4.61, S 12.31.  
Gef. » 82.61, 83.01, 83.76, » 4.77, 4.44, 4.83, » 12.47.

Nach dem Analysenbefund scheint der Körper ein Diinden-thiophen zu sein, dem man folgende Formel geben könnte:



Da er sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv smaragdgrüner Farbe löst, kann man ihn als Thiophenderivat durch Farbenreaktion nicht nachweisen. Versuche zur Aufklärung der Konstitution haben noch nicht genügende Klarheit gebracht.

Er bildet mit Tetranitromethan ein gelbrotes Additionsprodukt, dagegen gelang es nicht ein Pikrat zu erhalten.

Der Körper reagiert mit Dimethylsulfat, was eher für sulfidartig vorhandenen Schwefel als für thiophenartig gebundenen spricht. Durch vorsichtiges Eintragen in stark abgekühlte konzentrierte Salpetersäure gelang es, ein Dinitroprodukt (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> zu erhalten, welches aus Nitrobenzol umkrystallisiert rotviolette Farbe zeigt und unter Zersetzung schmilzt.

Der zugleich mit dem Körper (C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>S entstehende ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich, mit Ausnahme von Cumol, Anilin und

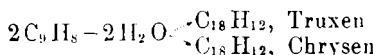
Nitrobenzol, worin er in der Siedehitze löslich ist. Er krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in ähnlicher Form wie das Truxen und zwar in feinen blaßgelben Nadeln vom Schmp. 322—324°.

0.1430 g Sbst.: 0.4637 g CO<sub>2</sub>, 0.0641 g H<sub>2</sub>O. — 0.2006 g Sbst.: 0.0926 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>S. Ber. C 88.53, H 4.90, S 6.57.  
Gef. » 88.44, » 5.04, » 6.34.

Zum Schluß sei noch Folgendes erwähnt: Infolge der Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Schwefel auf Inden sich auch Hydrinden bildet, wurde letzteres völlig rein im zugeschmolzenen Rohr mit Schwefel erhitzt. Hierbei bildet sich der Körper (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>S in fast reinem Zustande in guter Ausbeute, so daß einmaliges Umkristallisieren genügt, um ihn analysenrein mit dem Schmp. 290—292° zu erhalten.

Bei den nahen Beziehungen zwischen Inden, Truxen und Chrysen:



soll die Einwirkung von Schwefel auf diese beiden Körper gleichfalls in diese Untersuchung mit hineingenommen werden.

#### 4. F. Kehrmann: Über Farbstoffe der Methylenblau-Gruppe. I. Darstellung von Methylenblau als Vorlesungsversuch.

(Gemeinsam mit R. Speitel.)

(Eingegangen am 4. Dezember 1915.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> wurde ein Perbromid des Phenazthioniums beschrieben, welches durch Einwirkung von Brom auf Thiodiphenylamin in essigsaurer oder ätherischer Lösung entsteht.

Dieser Körper verwandelt sich unter dem Einflusse von Dimethylamin recht glatt in Methylenblau-bromid, das so in schön krystallisierter Form erhalten wird. Seine Darstellung eignet sich gut zu einem Vorlesungsversuch und soll hier kurz beschrieben werden.

1—2 g Thiodiphenylamin werden in soviel Eisessig unter Erwärmen gelöst, daß nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur nichts auskrystallisiert und dann mit einer 5-prozentigen Eisessig-Brom-Lösung so lange unter Wasserkühlung und Umschütteln versetzt, bis

<sup>1)</sup> B. 48, 322 [1915].