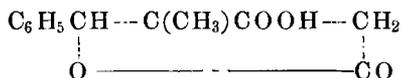


Die gleichen Erwägungen auf die Condensation zwischen Benzaldehyd und Pyroweinsäure angewandt, führen dann zu der Frage, ob der von Penfield¹⁾ erhaltenen Phenylhomoparacoonsäure nicht die Constitution



zukommt, deren Möglichkeit gar nicht discutirt wird; der aus dieser entstehende Kohlenwasserstoff müsste dann allerdings wohl identisch sein mit dem β -Butenylbenzol, welches auch aus Benzaldehyd und Isobuttersäure entsteht und aus der beobachteten Siedepunktsdifferenz der auf den beiden Wegen erhaltenen Kohlenwasserstoffe könnte man vielleicht die Berechtigung der von Penfield gewählten Formel herleiten.

596. Victor Meyer und Otto Stadler: Zur Kenntniss der Thiophengruppe.

(Eingegangen am 27. November.)

Es ist eine vielen Chemikern wohlbekannte Erscheinung — wie wir glauben, wurde sie zuerst von Hrn. Prof. A. W. Hofmann in seinen Vorlesungen demonstrirt —, dass käufliches Dinitrobenzol, in Alkohol gelöst und mit einem Tropfen Kalilösung versetzt, die Farbe einer verdünnten Fuchsinlösung annimmt. Wir haben jüngst die Ursache dieser, bis jetzt unerklärten Erscheinung aufgefunden und erlauben uns, über die bezüglichen Versuche im Folgenden kurz zu berichten.

Ueber einige Farbenreaktionen von Benzol- und Thiophenderivaten.

Die kürzlich von uns beschriebenen Nitroderivate des Thiophens schienen uns besonders darum Interesse zu verdienen, weil sie die Aussicht auf Gewinnung von anilinartigen Körpern der Thiophenreihe eröffneten. Auffallender Weise bietet die Reduction Schwierigkeiten. Obwohl wir die verschiedensten Reduktionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, Eisenvitriol und Ammoniak, Schwefel-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 119.

ammonium, Natriumamalgam, Zinkstaub und Essigsäure, Zinkstaub und Ammoniak u. s. w. in Anwendung brachten, ist es uns bisher nicht gelungen, das Nitrothiophen in ein Amidoderivat zu verwandeln. Es trat zwar äusserst heftige Reaktion ein, die aber zu vollständiger Zerstörung, zuweilen unter Schwefelwasserstoffabspaltung, führte. Wir führen indess die Versuche fort, von denen wir uns trotzdem noch den gewünschten Erfolg versprechen.

Wenn wir nun auch die einfache Base, welche in der Chemie der Anilinfarben grundlegende Bedeutung hat, in der Thiophenreihe noch nicht erhalten konnten, so sind wir doch, durch die Darstellung der Nitrokörper, schon in den Besitz von Körpern gelangt, welche in ähnlicher Weise chromogenen Charakter haben wie in der Benzolreihe das Amin. Wenn dies auch kaum vorauszusehen war, so ist es doch keineswegs unerklärlich. Bedenkt man nämlich, dass das Thiophen und seine Homologen in viel höherem Maasse farbenerzeugende Kraft besitzen, als die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe — sind doch all die Farbenreaktionen, welche bis vor Kurzem dem Benzol, Toluol u. s. w. zugeschrieben wurden, als von Thiophenen herrührend, erkannt worden — so wird man es begreiflich finden, dass in der Thiophenreihe schon der erste Schritt, die Nitrirung, zu Körpern führt, welche in ähnlicher Art zur Farbbildung geneigt sind, wie die aromatischen Basen, die aus den Kohlenwasserstoffen erst durch zwei Operationen, nämlich durch Nitrirung und Amidirung entstehen.

Es möge gestattet sein, im Folgenden einige derartige Reaktionen der nitrirten Thiophene auszuführen.

Wie schon neulich erwähnt, hat das Mononitrothiophen die Eigenenthümlichkeit, sich am Lichte rasch roth zu färben. Mit wässerigen Alkalien gekocht, die es in der Kälte nicht aufnehmen, geht es mit tief braunrother Färbung in Lösung. In ausgezeichneter Weise aber veranlasst dasselbe Farbenscheinungen, wenn man es in Gestalt seiner Sulfosäure der Reduktion unterwirft. Mononitrothiophen löst sich nämlich in rauchender Schwefelsäure leicht unter Bildung einer gut charakteristischen Sulfosäure auf, deren Salze, zumal das Kalium- und das Ammoniumsalz, durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Als wir diese Nitrosulfosäure mit Schwefelammonium reducirten, machten wir die Beobachtung, dass im ersten Moment der Einwirkung eine fuchsinrothe Lösung entstand, deren Farbe erst bei längerer Einwirkung von Schwefelammonium verschwand. In prächtiger Weise lässt sich die Erscheinung fixiren, wenn man ein mit Nitrothiophensulfosäure getränktes Fliesspapier feucht über eine Schwefelammonium enthaltende Schaalte breitet. Nach wenigen Minuten hat, unter dem Einfluss der Schwefelammoniumdämpfe, das Papier eine tiefrothe Farbe angenommen.

Von weit grösserer Schönheit aber, als die beschriebenen Erscheinungen, ist eine Reaction, welche das Binitrothiophen zeigt. Löst man dasselbe nämlich in Alkohol und fügt zu der Flüssigkeit einen Tropfen Kalilösung (nicht mehr), so erhält man eine dunkelroth gefärbte Lösung von glänzender Schönheit, welche in dünnen Schichten an den Glaswandungen einen intensiv violetten Schimmer zeigt. Ueberschuss von Alkali sowie von Säure hebt die Färbung auf, welche indess bei vorsichtiger Neutralisation zurückkehrt und auf der Bildung eines Kaliumsalzes beruht. Durch Ausfällung mittelst Aether in Substanz isolirt, bildet dasselbe einen dunkelvioletten, rothen Firniss, der sich in Alkohol mit der beschriebenen Farbe wieder löst. Das entsprechende Silbersalz, durch Fällung mit Silbernitrat aus dem Kaliumsalz erhalten, ist ein schön rothbraunes, explosives Pulver, das beim Zersetzen mit Salzsäure wieder Dinitrothiophen liefert.

Die Farbenreaction, welche das Dinitrothiophen mit Kali zeigt, ist es nun, welche uns veranlasst, über die beobachteten Erscheinungen schon heute zu berichten, da sie die Erklärung für die eingangs erwähnte Farbenreaction des Dinitrobenzols liefert.

Löst man käufliches Dinitrobenzol in Alkohol und fügt einen Tropfen Alkali hinzu, so entsteht eine Färbung, deren Vergleichung mit derjenigen des Dinitrothiophens uns keinen Augenblick bezweifeln liess, dass es sich in beiden Fällen um dieselbe Reaction handelt, die indessen beim Dinitrobenzol ungleich schwächer auftritt, weil sie hier nur durch Spuren von beigemengtem Thiophenderivat veranlasst wird. Obwohl das käufliche Dinitrobenzol, welches ja stets aus gewöhnlichem Theerbenzol dargestellt wird, die Reaction meist in recht hübscher Weise giebt, konnten wir uns doch leicht überzeugen, dass ein Dinitrobenzol, das wir aus inaktivem (thiophenfreiem) Benzol bereitet hatten, in alkoholischer Lösung mit Alkali absolut farblos bleibt.

Wie für das Dinitrobenzol, so giebt die beschriebene Reaction auch für das Mononitrobenzol ein Mittel an die Hand, um zu erkennen, ob dasselbe aus reinem oder aus thiophenhaltigem Benzol bereitet ist. Käufliches Nitrobenzol, in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Alkali versetzt, giebt stets die Reaction, während Nitrobenzol, das wir uns selbst aus thiophenfreiem Material bereiteten, sich völlig negativ verhielt. Es unterliegt darnach keinem Zweifel, dass das käufliche Nitrobenzol Spuren von Dinitrothiophen enthält, welche — auf gewöhnliche Weise nicht nachweisbar, — doch durch die Reaction mit Alkohol und Kali leicht erkannt werden können.

Zürich, November 1884.