

91. J. Volhard und H. Erdmann: Synthetische Darstellung von Thiophen.

(Eingegangen am 23. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Versuche zur Synthese des Thiophens, welche V. Meyer im letzten Heft dieser Berichte mittheilt, veranlassen uns, über unsere auf das gleiche Ziel gerichteten Versuche einen vorläufigen Bericht zu geben.

Wird eine Mischung von Bernsteinsäureanhydrid und Phosphorpentasulfid erhitzt, so beginnt bei 140° eine heftige Reaktion, welche sich unter Wärmeentbindung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff vollzieht. Das Destillat wird durch Schütteln mit Natronlauge von übelriechenden, schwer flüchtigen Stoffen befreit, mit Natrium digerirt und fraktionirt. Man erhält so eine bei $83-84^{\circ}$ siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche mit V. Meyer's Thiophen aus Theerbenzol identisch ist.

Das so erhaltene Thiophen löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit anfänglich schön rother Farbe; die Lösung verhält sich weiterhin ganz so, wie V. Meyer für das Thiophen angiebt¹⁾. Es zeigt die Indopheninreaktion, die Laubenheimer'sche Reaktion mit Phenanthrenchinon, ebenso die Farbenreaktionen mit Alloxan und mit Benzil. Brom wirkt auf dasselbe energisch ein und verwandelt es innerhalb 24 Stunden in eine feste krystallinische Masse. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet das gebromte Produkt farblose Nadeln, die bei 114° schmelzen; sein Brom- und Schwefelgehalt wurde mit der Zusammensetzung des Tetrabromthiophens übereinstimmend gefunden.

Sehr viel bessere Ausbeute an Thiophen liefert ein Gemisch aus bernsteinsaurem Natron und Phosphortrisulfid. Man erhitzt in einer Retorte über freiem Feuer. Sobald die Reaktion an einer Stelle begonnen hat, was an dem Dunkelwerden der Masse und der eintretenden Gasentwicklung zu bemerken ist, schreitet sie von selbst fort, ohne dass man nöthig hätte, weiter zu erwärmen. In der Vorlage sammelt sich eine leicht bewegliche Flüssigkeit neben geringen Mengen einer halbfesten Masse, während der Retortenhals sich mit einem gelben krystallinischen Sublimat überzieht. Man destillirt den flüchtigeren Antheil des Uebergangenen aus dem Wasserbade ab, digerirt ihn mit Aetznatron und rektificirt schliesslich über Natrium. Aus je 100 g Natriumsuccinat wurden so mit dem gleichen Gewicht Phosphortrisulfid 20, 23, 22.5 g, mit dem doppelten Gewicht Phosphortrisulfid 25 g reines Thiophen, also beiläufig die Hälfte der möglichen Ausbeute erhalten.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1468.

Sulfosuccinyl, sowie sulfobernsteinsaures Kali¹⁾ geben mit Phosphor-
trisulfid gleichfalls Thiophen.

Die Umsetzung des bernsteinsauren Salzes mit Schwefelphosphor
eignet sich zwar vortrefflich zur Darstellung des Thiophens, über dessen
Constitution giebt sie jedoch unmittelbar keinen Aufschluss. Dagegen
lässt sich erwarten, dass das Verhalten der homologen und der einfach
bis vierfach substituirten Bernsteinsäuren bei dieser Reaktion wichtige
Anhaltspunkte für die Constitution des Thiophens liefern wird. Ver-
suche in dieser Richtung sind bereits begonnen. In erster Linie
haben wir die am leichtesten zugängliche Brenzweinsäure in Angriff
genommen.

Brenzweinsaures Natron verhält sich gegen Phosphor-
trisulfid ganz wie das bernsteinsaure Salz und liefert ein Methylthiophen (auch
nahezu die Hälfte der möglichen Ausbeute), welches mit dem Thiotolen
aus Theer zwar den Siedepunkt gemein hat, gleichwohl aber von
diesem verschieden zu sein scheint; denn das aus demselben erhaltene,
in prachtvollen farblosen Nadeln krystallisirende Bromderivat von der
Zusammensetzung des Methyltribromthiophens schmilzt bei 34°, während
Meyer und Kreis²⁾ den Schmelzpunkt des Tribromthiols zu 74°
angeben. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wurde unser Methyl-
tribromthiophen nicht verändert.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass das Thiophen in einer Mischung
aus fester Kohlensäure und Aether ganz ähnlich dem Benzol krystalli-
nisch erstarrt. Methylthiophen schied unter gleichen Verhältnissen nur
wenige Flocken, vielleicht eine Verunreinigung, aus, der Hauptsache
nach blieb es flüssig.

Aus phtalsaurem Natron und Phosphor-
trisulfid wurden minimale
Mengen eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, anscheinend krystallini-
schen Körpers erhalten, im Geruch an Naphtalin erinnernd, der mit
Isatin und Schwefelsäure eine schöne grünblaue Färbung giebt. Hydro-
phtalsaures Natron lieferte etwas mehr, jedoch auch sehr wenig eines
Oeles, welches direkt ohne weitere Reinigung die Baeyer'sche und
die Laubenheimer'sche Reaktion zeigte. Aehnlich verhält sich das
Natronsalz aus Phtalid und Aetznatron.

Halle a./S., im Februar 1885.

¹⁾ Weselsky, diese Berichte II, 518.

²⁾ Diese Berichte XVII, 787.