

3. Endlich ist es denkbar, dass die α -Säure, obwohl sie den Eindruck eines Körpers von absoluter Reinheit macht, eine minimale Beimengung enthält, die durch die Analyse nicht nachweisbar und durch die üblichen Reinigungsmittel nicht zu entfernen ist.

Diese Verhältnisse bedürfen eingehender experimenteller Prüfung. Da durch sie die wichtigsten Fragen bezüglich der Structur des Thiophens selbst berührt werden, so möge die theoretische Discussion der mitgetheilten Beobachtungen bis zum Abschlusse der Untersuchungen des Hrn. Dr. Gattermann vertagt werden. Diese umfassen auch die isomeren Thiotolene, deren Studium ein erneutes Interesse gewonnen hat, seit Hr. Gattermann gefunden, dass sich durch Bromirung unter sehr ähnlichen Bedingungen aus dem gleichen Material Tribromide von ganz verschiedenen Eigenschaften gewinnen lassen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

464. Otto Stadler: Ueber einige Verbindungen des Thiophens.

(Eingegangen am 15. August.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich über die Reduction des Nitrothiophens berichtet. Ich habe nun zunächst aus dem Zinndoppelsalz,

$C_4H_3SNH_2 \cdot HCl / SnCl_4$, das salzsaure Thiophenin dargestellt.

Das Zinndoppelsalz wird fein zerrieben in ganz wenig Wasser suspendirt und das Zinn durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt. Der Brei wird an der Pumpe gut abgesaugt, nicht ausgewaschen, um jede Verdünnung zu vermeiden, und das klare Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure und Natronstäben verdunsten gelassen. Es scheiden sich beim Concentriren der Lösung lange, weisse Nadeln aus, welche aus salzsaurem Thiophenin bestehen. Durch Eindampfen der wässerigen Lösung auf andere als die beschriebene Art wird der Körper zerstört. Das Salz bildet schön glänzende Nadeln, die äusserst hygroskopisch sind.

Die Analyse ergab:

0.0928 g Substanz gaben 0.0975 g Chlorsilber.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1490.

Berechnet für $C_4H_3SNH_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 26.20	25.98 pCt.

Aus dem salzsauren Thiophenin erhielt ich mit Alkalien resp. mit saurem kohlensaurem Kali wieder das früher beschriebene Oel, welches rasch zu einer gummösen Masse erstarrt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf salzsaures Thiophenin.

Schmilzt man das Salz mit etwas Acetylchlorid in ein Rohr ein und erhitzt längere Zeit auf 100° , so tritt Farbstoffbildung ein, und an Stelle des weissen Salzes findet sich nach beendeter Reaction eine dunkle Masse mit grünem Metallglanz in der Röhre. Der Körper bildet, mit Wasser gewaschen und getrocknet, ein dunkelrothes Pulver, welches beim Zerreiben den für gewisse Anilinfarben so charakteristischen Kupferglanz zeigt. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön fuchsinrother Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser bestehen bleibt, aber beim Erwärmen zerstört wird. Auf Zusatz von Alkalien verschwindet die rothe Farbe, sie kommt aber beim Ansäuern wieder zum Vorschein. In Eisessig löst sich der Farbstoff ebenfalls mit schöner Fuchsinfarbe auf, aber schwieriger als in Schwefelsäure. Er ist ferner fast unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Wasser. Die Ausbeute an Farbstoff ist beträchtlich. Eine Analyse ergab 7.2 pCt. Chlor und 15.19 pCt. Schwefel. Da alle Reinigungsversuche misslangen, muss ich darauf verzichten, eine Formel aufzustellen.

Einwirkung von Diazokörpern auf salzsaures Thiophenin.

Das Thiophenin wirkt auf Diazokörper leicht ein, indem es hübsche und recht beständige Azofarbstoffe giebt.

Einwirkung auf Diazobenzol.

Eine ziemlich concentrirte Lösung von salzsaurem Salz wird mit der berechneten Menge einer wässerigen Lösung von Diazobenzolchlorid versetzt. Die Lösung färbt sich sofort schön gelb und nach kurzer Zeit fällt ein krystallinischer gelber Niederschlag. Unter dem Mikroskope erkennt man schöne, gelbe Nadeln. Der Farbstoff ist löslich in Wasser und Alkohol, aus welchem letzterem er sich gut umkrystallisiren lässt. Dass der Körper wirklich ein Azofarbstoff und nicht ein Diazoamidkörper ist, suchte ich dadurch zu beweisen, dass ich ihn in einem reinen Kohlensäurestrom mit Salzsäure kochte und die Gase über Kalilauge aufsammlte. Sie wurden davon völlig absorbirt und es fand absolut keine Stickstoffentwicklung statt.

Die Analyse ergab:

0.0656 g Substanz gaben bei 20° und 754 mm Barometerstand 9.7 ccm feuchten Stickstoff.

0.1056 g Substanz gaben 0.0598 g AgCl und 0.0976 g BaSO₄.

Gefunden		Berechnet für
		C ₆ H ₅ ...N=N--C ₄ H ₂ SNH ₂ .HCl + 1/2 H ₂ O.
N	16.78	16.98 pCt.
Cl	14.00	14.28 »
S	12.70	12.87 »

Einwirkung auf α -Diazonaphthalin.

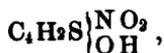
Auch hier wird beim Zusammenfügen der entsprechenden Lösungen ein krystallinischer Farbstoff gewonnen, der ebenfalls löslich in viel Wasser und Alkohol ist. Er bildet ein rothbraunes Pulver, welches, in Lösung gebracht, Seide gut färbt. Mit Alkalien tritt Entfärbung ein, der Farbstoff scheidet sich aber auf Zusatz von Salzsäure wieder aus und bildet, so gefällt, unter dem Mikroskope lange, prächtig rothe Nadeln. In dieser Form ist der Körper nur schwierig löslich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure tritt auch bei diesem Farbstoff keine Stickstoffentwicklung auf.

Einwirkung auf Diazobenzolsulfosäure.

Versetzt man eine Lösung von salzsaurem Thiophenin mit Diazobenzolsulfosäure, so tritt ebenfalls sofort Farbstoffbildung ein. Es scheiden sich gelbe Nadelchen aus, die abfiltrirt und getrocknet roth erscheinen und Seide schön gelb färben. Dieser Farbstoff ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, auch entwickelt er beim Kochen mit concentrirter Salzsäure keinen Stickstoff.

Die mitgetheilten Versuche zeigen, dass das Thiophenin sich zu Diazokörpern erheblich anders als Anilin verhält. Während bei diesem zunächst die Amidgruppe angegriffen wird, unter Bildung von Diazoamidokörpern, tritt beim Thiophenin sogleich Substitution im Kern ein — wie denn überhaupt der Thiophenkern von allen substituierenden Agentien viel leichter und heftiger angegriffen wird als derjenige des Benzols.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures Thiophenin führt nicht zu einer eigentlichen Diazotirung. Neben ziemlich viel Harz wurde nur wenig eines Nitrophenols,



erhalten.

Darstellung des Nitrothiënols.

1 g Zinndoppelsalz wurde in 150 ccm Wasser gelöst und das Zinn mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Das Filtrat wurde mit Eis gut gekühlt und mit der theoretischen Menge Kaliumnitrit versetzt. Nach dem Schmelzen des Eises wurde die gebräunte Flüssigkeit auf dem Wasserbade längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Durch Ausziehen mit Aether wurde aus der Flüssigkeit eine kleine Menge einer gelb gefärbten Krystallmasse erhalten. Durch Reinigen der ätherischen Lösung mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Aether und Wasser wurde die Substanz rein erhalten. Sie bildet farblose Nadeln von dem Schmelzpunkt 115—116°, die dem Paranitrophenol äusserst ähnlich sind und sich wie dieses mit gelber Farbe in Alkalien lösen. Der Körper bildet aber keine gut charakterisirten Salze.

Die Analyse ergab:

0.1400 g Substanz gaben 0.2269 g BaSO₄.

0.1617 g Substanz gaben bei 23° und 754 mm Barometerstand 14.1 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für C ₄ H ₃ S$\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$
S	22.28	22.07 pCt.
N	9.74	9.65 »

Kann sonach das Thiophenin, unter gleichzeitiger Nitrirung, mittelst salpetriger Säure in ein Phenol verwandelt werden, so zeigt es doch nicht die bekannten Erscheinungen der wirklichen Diazotirung. Eine Lösung des salzsauren Thiophenins mit Salzsäure, einem Molekül Natriumnitrit und Jodkalium versetzt, gab keine Spur von Jodthiophen, sondern nur ein wenig Nitrothiënol.

Da es mir, wie schon erwähnt, nicht möglich war, das freie Thiophenin rein zu erhalten, so liess ich das salzsaure Salz auf Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr bei 250—280° einwirken, um zu einem Dimethylthiophenin, C₄H₃S$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{N} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, zu gelangen; denn ich hoffte, dass ein solcher Körper wegen der Substitution der Amidwasserstoffatome durch Methylgruppen beständiger sein möchte. Allein beim Oeffnen der Röhren zeigte sich äusserst starker Druck und ein unerträglicher Geruch nach Methylmercaptan, welches auch im Destillat des Röhreninhaltes mit Quecksilberchlorid nachgewiesen werden konnte. Das angewandte salzsaure Salz war ganz verkohlt und der Schwefelgehalt desselben offenbar in Form von Mercaptan ausgetreten.

Die einzigen, zu näherer Untersuchung einladenden Derivate des Thiophenins, welche bis jetzt erhalten sind, die Azoderivate desselben, sollen im hiesigen Laboratorium einer näheren Untersuchung unterzogen werden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

465. Ludwig Diehl und Alfred Einhorn: Ueber Condensationsproducte von Zimmtaldehyd mit Aceton.

(Eingegangen am 15. August.)

Im Anschluss an die Beobachtung, dass der Orthonitrozimmtaldehyd fähig ist, sich mit Aldehyd zu condensiren, welche der Eine¹⁾ von uns früher gemacht hat, haben wir Versuche in Angriff genommen, Condensationsproducte des Zimmtaldehyds selbst herzustellen, und wollen wir in Folgendem über die Verbindungen berichten, welche bei der Einwirkung von Aceton auf Zimmtaldehyd gebildet werden²⁾.

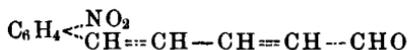
Condensation des Zimmtaldehyds mit Aceton.

Die Condensation des Zimmtaldehyds mit Aceton lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Wir haben uns folgender Methoden bedient.

Zu einer Mischung von 10 Theilen Zimmtaldehyd mit 6 Theilen Aceton, welches durch die Bisulfitverbindung gereinigt sein muss, lässt man tropfenweise 10procentige Natronlauge hinzufliessen. Die alkalische Reaction verschwindet hierbei zu Anfang regelmässig, wobei man Temperatursteigerungen von 12 — 15° beobachten kann. Es ist vorthellhaft, die Reaction von Zeit zu Zeit etwas zu mindern, indem

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2027.

²⁾ In Folge eines Versehens wurde die aus Orthonitrozimmtaldehyd und Aldehyd entstehende Verbindung von der Formel



als Orthonitrocinnamylacrolein bezeichnet, während ihr richtiger Name Orthonitrocinnamenylacrolein beizulegen ist, da man, wie das auch schon in manchen Lehrbüchern durchgeführt ist, den Säurerest $\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{CH} = \text{CH} \dots \text{CO} \dots$ zweckmässig Cinnamyl nennt, während man dem Rest $\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{CH} = \text{CH} \dots$ den Namen Cinnamenyl giebt.

Einhorn.