

132. F. Muhlert: Ueber Diäthylthiophen.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die Untersuchungen über das Dimethylthiophen waren bisher vorwiegend mit dem im Theer enthaltenen und daraus in der Fabrik isolirten Thioxen ausgeführt, da die künstliche Darstellung zur Gewinnung grösserer Mengen weniger geeignet ist. Da nun behufs weiterer Studien über zweifach substituirte Thiophene grössere Mengen von Thioxen erforderlich gewesen wären, solche aber neuerdings in der Fabrik, welche das Material zu den früheren Arbeiten geliefert hatte¹⁾, leider nicht mehr dargestellt werden konnten, so schien es angezeigt, auf künstlichem Wege zu einem zweifach substituirten Homologen des Thiophens zu gelangen. Da die Aethylirung nach der Fittig'schen Methode bekanntlich ungleich leichter gelingt, als die Einführung von Methyl, so schritt ich zur Darstellung eines Diäthylthiophens.

Um zu demselben zu gelangen, stellte ich mir zunächst Monoäthylthiophen auf dem bekannten Wege aus Jodthiophen mittelst der Fittig'schen Synthese dar. In das Aethylthiophen wurde wiederum 1 Atom Jod eingeführt, und das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Jodäthylthiophen der Einwirkung von Jodäthyl und Natrium ausgesetzt.

Es wurde nach der Vorschrift von Fittig und König die zur Entjodung von 20 g Jodäthylthiophen und ebensoviel Jodäthyl nöthige Menge von 6 g Natrium in feine Scheiben zerschnitten, in wasserfreien Aether eingetragen, dann das Gemisch der Jodide zugegeben und das Ganze unter Eiskühlung stehen lassen.

Die Reaction verlief in äusserst gewaltsamer Weise, der gesammte Aether destillirte von selbst ab, und anstatt des erwarteten Körpers war fast nur Monoäthylthiophen zurückgebildet.

Der Versuch wurde deshalb so wiederholt, dass die Mischung in ein sehr grosses, ganz mit einer guten Kältemischung gefülltes Gefäss gestellt wurde. Die Reaction verlief jetzt langsamer und es entstand der gesuchte Körper, aber eine auch nur annähernd so gute Ausbeute, wie sie bei der Bereitung des Monoäthylthiophens mit Leichtigkeit erreicht wird, war nicht zu erzielen. Gänzlich ähnliche Erfahrungen hat bekanntlich schon Fittig bei der Darstellung des Diäthylbenzols gemacht.

¹⁾ Den Herren Dr. Weyl und Dr. K. E. Schulze in Mannheim sei an dieser Stelle für die Liberalität, mit welcher sie seiner Zeit grosse Mengen von Thiotolen und Thioxen für mich herstellten, nochmals gedankt.

Nach beendeter Reaction, erkennbar an dem Schwarzwerden und Untersinken der Natriumscheiben und dem Abdestilliren von viel Aether, wurde zunächst auf dem Wasserbade der Aether ganz abdestillirt und dann über der freien, russenden Flamme alles Flüchtige übergetrieben.

Die Fractionirung des so erhaltenen Rohproductes ergab, dass ein grosser Theil, etwa die Hälfte, Monoäthylthiophen zurückgebildet war.

Es gingen über:

100°—140° : 2.0 g	}	uncorr.
140°—150° : 3.6 g		
150°—160° : 1.0 g		
160°—170° : 1.0 g		
170°—180° : 3.0 g		

Da das Diäthylbenzol bei 179° siedet, war anzunehmen, dass das entsprechende Diäthylthiophen in der letzten Fraction enthalten sei. Nach wiederholter fractionirter Destillation wurde der Siedepunkt constant bei 181° (corr.) gefunden.

Die Analyse bestätigte, dass Diäthylthiophen vorlag.

0.0791 g Substanz gaben 0.1307 g BaSO₄, entsprechend 0.0179 g Schwefel.

	Berechnet	Gefunden
S	22.86	22.68 pCt.

Von dem gereinigten Diäthylthiophen wurde zunächst eine

Specifische Gewichtsbestimmung

ausgeführt.

Gewicht des Wassers im Pyknometer = 0.4119 g bei 14° C.,

Gewicht des Diäthylthiophens im Pyknometer = 0.3964 g bei 14° C.

Daraus ergibt sich das specifische Gewicht bei 14° C. = 0.962, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Brom- und Nitroderivate.

Ich versuchte von dem Diäthylthiophen zunächst Brom- und Nitroderivate darzustellen. Da die Einwirkungsproducte jedoch nicht krystallinisch waren, gelang es mir nicht, bei den geringen, zu Gebote stehenden Mengen des neuen Körpers dieselben in reinem Zustande zu erhalten.

Bromwasser wirkt energisch auf das Diäthylthiophen ein. Das resultirende Oel wurde mit alkoholischem Kali behandelt. Das gereinigte Product blieb ölig und erwies sich als ein Gemenge von Mono- und Dibromdiäthylthiophen.

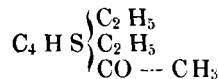
Gegen Salpetersäure verhält sich das Diäthylthiophen wie seine Homologen.

Die Nitrirung, nach der Methode von V. Meyer und Stadler ausgeführt, lieferte ein stickstoffhaltiges Oel, das sehr schön die den Nitrokörpern der Thiophenreihe eigene Farbenreaction zeigte. Beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit einer Spur Natronlange wurde eine prachtvoll intensiv blaue Flüssigkeit erhalten, die durch etwas mehr Natron roth, durch einen grösseren Ueberschuss von Natron entfärbt wurde.

Acetodiäthylthiënon.

Es wurde 1 g Diäthylthiophen, vermischt mit 0.6 g Acetylchlorid und 5 g Petroleumäther (nach einer von Hrn. Bradley im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Methode), langsam zutropfen gelassen zu 30 g Petroleumäther, in welchem 2 g Aluminiumchlorid suspendirt waren. Die Reaction trat schon in der Kälte ein und wurde auf dem Wasserbade zur Vollendung gebracht. Dann wurde der Petroleumäther abgegossen und das zähflüssige Einwirkungsproduct unter Kühlung langsam mit Wasser zersetzt. Das ausgeschiedene Oel wurde zur Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt.

Dasselbe ist unzersetzt destillirbar; der Siedepunkt liegt gegen 250°. Die Analyse bestätigte, dass Acetodiäthylthiënon



vorlag.

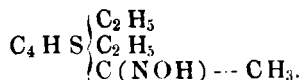
0.0865 g Substanz gaben 0.1072 g BaSO₄, entsprechend 0.0140 g Schwefel.

	Berechnet	Gefunden
S	17.58	17.34 pCt.

Diäthylthiënylacetoxim.

Acetodiäthylthiënon wurde in wenig Alkohol gelöst mit der gleichen Gewichtsmenge von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumhydroxyd einige Zeit am Rückflusskühler gekocht.

Beim Ausfällen mit Wasser und Ausziehen mit Aether hinterbleibt nach Vertreibung des letzteren ein gelbliches Oel, welches in hoher Temperatur ziemlich unzersetzt destillirbar ist. Dasselbe erwies sich als das Acetoxim:



0.0588 g Substanz gaben 3.6 ccm feuchten Stickstoff bei einem Druck von 745 mm und einer Temperatur von 12°.

	Berechnet	Gefunden
N	7.12	7.10 pCt.

Eine weitere Untersuchung des Diäthylthiophens unterblieb vorläufig wegen Mangel an Material. Grössere Mengen des Körpers sind nach der beschriebenen Methode jedenfalls nicht leicht zu beschaffen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

133. Alfred Biedermann: Ueber Thiophenaldehyd und die dem Benzylalkohol entsprechende Verbindung der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

A. Peter fand, dass die von ihm entdeckte Thienylglyoxylsäure, $C_4H_3S \text{ --- CO --- COOH}$, bei der trockenen Destillation, neben verschiedenen anderen Producten auch ein nach bitteren Mandeln riechendes Oel liefert, welches er zwar nicht rein erhielt, das er aber durch Condensation desselben mit Dimethylanilin und Oxydation der entstandenen Leucobase zu einem grünen Farbstoff (Malachitgrün der Thiophenreihe) als Thiophenaldehyd agnoscirte.

Da A. Peter seine Arbeit nicht weiter fortsetzte, so habe ich, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer, die Untersuchung des Thiophenaldehyds und einiger Abkömmlinge desselben übernommen. — Da zur Darstellung des Aldehyds grosse Mengen von Thienylglyoxylsäure und für deren Gewinnung wieder entsprechende von Acetothiënon erforderlich waren, so wurden zunächst gute Methoden zur Darstellung dieser beiden Körper ausgearbeitet.

Darstellung des Acetothiënon, $C_4H_3S \cdot COCH_3$.

Nach der Vorschrift von Peter zur Herstellung des Acetothiënon erhält man 55—60 pCt. von der angewandten Thiophenmenge, während die Theorie 150 pCt. Methylthienylketon ergibt. Nach folgender Vorschrift gelingt es aber ganz leicht, die Ausbeute an Acetothiënon bis auf 124 pCt. des angewandten Thiophens (90.6 pCt. der theoretisch berechneten Menge) zu bringen:

In eine Lösung von 50 g Thiophen in 500 g Petroläther, der 55 g Acetylchlorid zugesetzt worden sind, werden unter tüchtigem Um-