

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, $C_4H_3S.COCH_3$ .

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-

schütteln 160 g Aluminiumchlorid innerhalb  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde eingetragen. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung scheidet sich am Boden des Gefäßes die Doppelverbindung von Acetothienon und Aluminiumchlorid ab. Man erwärmt nun den Kolbeninhalt bis fast keine Salzsäure mehr entweicht, giesst den Petroläther von der Reaktionsmasse ab und acetyliert denselben nochmals wie vorhin unter Zusatz von 5 g Acetylchlorid und 50 g Aluminiumchlorid. Die festen Reaktionsproducte werden mit kaltem Wasser, besser mit Eis, zersetzt, und das Acetothienon daraus mit Wasserdampf übergetrieben. Die wässrige Schicht des Destillats, welche ziemlich viel Keton gelöst enthält, wird mit Aether ausgeschüttelt, zur obigen Schicht hinzugefügt, beides zusammen durch Calciumchlorid getrocknet und fractionirt. Man erhält so sofort reines, bei  $213^{\circ}$  siedendes Acetothienon.

#### Thienylglyoxylsäure.

12 g Acetothienon werden mit einer Lösung von 50 g Kaliumpermanganat und 12 g Natron in 4 L Wasser in der Kälte so lange geschüttelt, bis die anfangs rothe, dann grüne Farbe der Lösung vollständig verschwunden ist, ca. 1 Stunde. — Die alkalische Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen Mangandioxyd abfiltrirt. Nach dem Ansäuern derselben wird die Säure daraus durch Extraction mit Aether gewonnen. Man erhielt so eine durch unangegriffenes Acetothienon verunreinigte Säure, welche zur Reinigung durch Natron gesättigt und alkalisch mit Aether ausgeschüttelt wurde. Acetothienon geht in den Aether, und es bleibt eine klare wässrige Lösung, aus der die Thienylglyoxylsäure durch Säuren als ein allmählich erstarrendes Oel abgetrennt wird.

#### Thiophenalddehyd, $C_4H_3SCOH$ .

Behufs Darstellung des Thiophenalddehyds aus Thienylglyoxylsäure, wurde dieselbe in Portionen von 5 g der trockenen Destillation unterworfen. Um eine mögliche Oxydation des sich bildenden Aldehyds zu verhüten, wird in einer Kohlensäureatmosphäre gearbeitet. — Unter theilweiser Verkohlung ging die Destillation von statten und es resultirte ein halb krystallinisches, halb öliges Destillat. Dasselbe wird zur Entfernung der gebildeten  $\beta$ -Thiophensäure und der unzersetzt übergegangenen Thienylglyoxylsäure mit wässriger Sodalösung behandelt. Die Säuren gehen in Lösung und es hinterbleibt ein bewegliches, bräunliches Oel. Das Oel wird mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst, die ätherische Lösung vermittelt Calciumchlorid getrocknet, der Aether verjagt und das Oel fractionirt. Bei  $198^{\circ}$  destillirte eine hellgelbe Flüssigkeit über, deren Analyse gut für Thiophenalddehyd stimmt.

0.1434 g Substanz gaben 0.2991 g BaSO<sub>4</sub> oder 0.04107 g Schwefel.

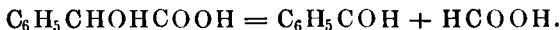
Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S --- COH	Gefunden
S        28.57	28.64 pCt.

Der auf diese Weise gewonnene Thiophenalddehyd stellt ein blassgelb gefärbtes Oel von angenehmem, sehr an Bittermandelöl erinnernden Geruche dar. Siedepunkt 198° (corr.).

An der Luft oxydirt sich Thiophenalddehyd allmählich zu einer Säure vom Schmelzpunkt 126.5°, zur β-Thiophensäure. Dieser Aldehyd ist demnach der β-Thiophenalddehyd, was ja auch durch seine Darstellung aus der β-Thienylglyoxylsäure bedingt wird.

Thiophenalddehyd zeigt sehr schön die gebräuchlichen Aldehydreactionen; so wird eine farblose Lösung von Fuchsinchwefeligersäure durch Zusatz eines Tropfens der alkoholischen Lösung des Aldehyds prachtvoll violettroth gefärbt, ebenso geht eine farblose Lösung von Diazobenzolsulfosäure in Natriumhydroxyd durch Thiophenalddehyd und Natriumamalgam in schönes Violettroth über. Diese Reactionen sind von den entsprechenden des Bittermandelöls nicht zu unterscheiden.

Da die Ausbeute an Aldehyd aus der Thienylglyoxylsäure weniger als die Hälfte der theoretischen beträgt, so wurde versucht, aus der Mandelsäure des Thiophens, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S.CHOH.CO<sub>2</sub>H, zu dem gesuchten Aldehyd zu kommen. Wie ein Vorversuch, der zu diesem Zwecke in der Benzolreihe angestellt war, zeigte, zerfällt die gewöhnliche Mandelsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CHOH.CO<sub>2</sub>H, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° im zugeschmolzenen Rohre, fast quantitativ zu Benzaldehyd und Ameisensäure,



Wird Thiophenmandelsäure der gleichen Behandlung unterworfen, so erhält man nur wenig des Thiophenalddehyds, die Hauptmasse der Säure verharzt, so dass dieser Weg zur Herstellung des Thiophenalddehyds wieder verlassen werden musste.

Phenylhydrazid Thiophenalddehyd, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>SCH=N<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Thiophenalddehyd (1 Mol.) mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (1 Mol.) und essigsäurem Natrium, so scheidet sich sofort ein gelber krystallinischer Niederschlag ab, welcher mit Wasser, zur Entfernung des überschüssigen salzsauren Phenylhydrazins, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 119° (uncorr.) zeigt. Das Hydrazid bildet, aus Alkohol krystallisirt, gelbe Nadeln. Beim Kochen mit Salzsäure spaltet es sich wieder in Thiophenalddehyd und Phenylhydrazin.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.1603 g Substanz gaben 18.8 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 753 mm.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_4H_3SCH = N_2H - C_6H_5$	
N	13.86	13.91 pCt.

### Thiënylalkohol.

Nach der Vorschrift, die R. Meyer zur Herstellung des Benzylalkohols aus Benzaldehyd angegeben, gelingt es auch den Thiënylalkohol aus dem Thiophenlaldehyd in fast theoretischer Menge zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurden 3 g Thiophenlaldehyd mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kali (2.7 Kali und 1.8 g Wasser) bis zur bleibenden Emulsion geschüttelt. Nach 12 Stunden wurde die durch ausgeschiedenes thiophensaures Kalium vollständig erstarrte Reactionsmasse in Wasser gelöst und der Alkohol daraus mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung, durch geschmolzenes Kali getrocknet, hinterliess nach der Verjagung des Aethers ein wasserhelles Oel, welches den Siedepunkt 207° zeigte.

Die Analyse des Alkohols gab folgendes Resultat:

0.1246 g Substanz gaben 0.2558 g  $BaSO_4$ .

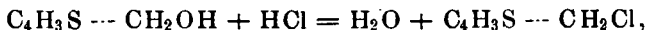
	Ber. für $C_4H_3SCH_2OH$	Gefunden
S	28.08	28.19 pCt.

Der Thiënylalkohol stellt eine Flüssigkeit von schwachem aromatischen Geruche, ähnlich demjenigen des Benzylalkohols, dar. Siedepunkt 207° (corr.).

Mit Acetylchlorid zusammengebracht tritt schon in der Kälte unter Salzsäureentwicklung und Erwärmung Reaction ein. Es bildet sich hierbei ein fruchtartig riechendes Oel, wahrscheinlich der Essigsäureester  $C_4H_3SCH_2OC_2H_3O$ .

### Thiënylchlorid, $C_4H_3S - CH_2Cl$ .

Leitet man durch Thiënylalkohol Salzsäuregas und überlässt die Absorption längere Zeit sich selbst, so wird die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt und man erhält das dem Benzylchlorid entsprechende Thiënylchlorid



eine bei 175° (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung siedende farblose Flüssigkeit, welche die Augen angreift und auch im Geruch ganz an Benzylchlorid erinnert.

Die Analyse dieses Körpers gab:

0.2106 g Substanz gaben 0.3764 g BaSO<sub>4</sub> und 0.2214 g Chlorsilber.

Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> Cl	Gefunden
S 24.14	24.40 pCt.
Cl 26.79	26.63 »

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

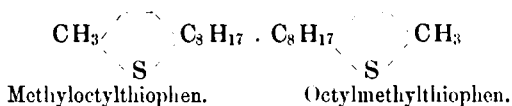
Göttingen, Universitätslaboratorium.

### 134. E. A. von Schweinitz: Ueber das Octylbenzol.

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

In Bezug auf die Frage über die Structur des Thiophens, war es von Interesse zu prüfen, ob zwei Verbindungen, die durch Einführung zweier verschiedener Substituenten in umgekehrter Reihenfolge entstehen, z. B. Methyloctylthiophen und Octylmethylthiophen, dieselben Eigenschaften zeigen würden.

Zuerst war es zur Prüfung dieser Frage nöthig das Octylthiophen herzustellen, was sich durch die Fittig'sche Synthese nach der Beschreibung von V. Meyer und H. Kreis<sup>1)</sup> über die Darstellung der Homologen des Thiophens, leicht ausführen liess. — Die Ueberführung desselben in das Monojodoctylthiophen und dann in das Octylmethylthiophen, sollte die eine Verbindung liefern und die Einführung der Octylgruppe in das Thiolen die andere. — Nach den vorliegenden Versuchen, über die Stellung des Jods im Thiophenkern, sollten die beiden substituierenden Gruppen in der  $\beta$ -Stellung sein. Die Verbindungen können durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



Die Frage, ob beide Verbindungen identisch sind, sollte dann durch genaue Vergleichung derselben entschieden werden.

Bei diesem Anlasse bemerkte ich, dass die, dem Octylthiophen entsprechende Verbindung in der Benzolreihe noch nicht bekannt war, wenn es schon Isomere und Verwandte derselben giebt. — H. Goldschmidt (diese Berichte XV, 1067) beschreibt ein Dib-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1558.