

135. E. A. von Schweinitz: Ueber Octylderivate des Thiophens.

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

Darstellung des Octylthiophens.

Die Darstellung geschah in derselben Weise wie beim Octylbenzol angegeben, und zwar kamen auf 50 g Jodthiophen 58 g Bromoctyl und 22 g Natrium, sowie das doppelte Volumen Aether in Anwendung. Nachdem die Reaction beendigt war, wurde der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt, und das Reactionsproduct mit russender Flamme destillirt. Nach dem Fractioniren des so erhaltenen Products, bekam ich ein Oel, das bei 259—263° siedet, und welches denselben Geruch und Geschmack wie das Octylbenzol besass. — Die Analyse zeigte nur 12 pCt. Schwefel, während sich 16.32 pCt. berechnen. Offenbar enthielt das Oel Dioctyl, und es ist schwer, es von diesem zu trennen. Doch nach mehrmaligem Fractioniren einer anderen Portion des rohen Products bekam ich ein Oel, welches bei 257—259° siedet, und dessen Analyse zeigte, dass reines Octylthiophen vorlag. Das Oel ist in Aether leicht löslich, und gab mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure die Laubenheimer'sche Reaction.

0.1363 g Substanz gaben 0.1583 g BaSO₄, 0.02174 g S entsprechend.

Ber. für C ₈ H ₁₇ C ₄ H ₉ S	Gefunden
S 16.32	15.95 pCt.

Specifische Gewichtsbestimmung.

Gewicht der Substanz im Pyknometer . . . 0.0820

» des Wassers » » . . . 0.1010.

Specifisches Gewicht bezogen auf Wasser bei 20.5° C = 0.8118.

Darstellung des Octylmonobromthiophens.

Die Darstellung geschah durch Schütteln von Octylthiophen mit Bromwasser (1 Mol.), Waschen des Products mit alkoholischem Kali und Wasser, und Fractioniren. — So bekam ich ein Oel, welches bei 285—290° siedet. Es ist in Aether leicht löslich, in Wasser aber unlöslich und erstarrt bei 5° zu Blättchen.

0.0935 g Substanz gaben 0.06411 g Ag Br, 0.0272 g Brom entsprechend.

Ber. für C ₄ H ₉ S $\left\langle \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{Br} \end{array} \right.$	Gefunden
Br 29.09	29.19 pCt.

Darstellung des Octylmonoiodthiophens.

Sie geschieht nach der allgemeinen Methode mittelst Jod und Quecksilberoxyd und zwar kamen zur Anwendung 10 g Octylthiophen mit dem gleichen Volum Ligroin verdünnt (90 pCt.), 10 g Jod und 11 g HgO. Die Reaction trat in der Kälte sehr langsam ein, und wurde daher durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. — Nach dem Abfiltriren von dem gebildeten Quecksilberjodid wurde das unreine Product zur Reinigung mit Wasserdampf destillirt. Der Rückstand im Kolben wurde dann mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Thierkohle behandelt und getrocknet. Nach Verdampfen des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück. Es ist in Aether leicht löslich und erstarrt bei 0°, ist jedoch nicht ohne Zersetzung destillirbar. Nebenbei werden sehr wenig gelbe Krystalle, die wohl eine Dijodverbindung sind, gebildet. Bei der Darstellung von Jodthiophen wird stets eine reichliche Menge von Dijodthiophen als Nebenproduct erhalten; dass die analoge Verbindung hier nur in Spuren auftritt, spricht für die schwerere Substituierbarkeit der Wasserstoffatome in der γ -Stellung des Thiophens.

0.1617 g Substanz gaben 0.1184 g AgJ, 0.06351 g J entsprechend, 0.1120 g BaSO₄, 0.01538 g S entsprechend.

	Ber. für C ₄ H ₂ S \leftarrow C ₈ H ₁₇ _J	Gefunden
J	39.44	39.27 pCt.
S	9.94	9.54 ?

Specifische Gewichtsbestimmung.

Gewicht des Jodthiophens im Pyknometer . . . 0.1380
 » » Wassers » » . . . 0.1094.

Spec. Gewicht bezogen auf Wasser bei 20° = 1.2614.

Ein Versuch, eine Octylthiophensulfosäure durch Behandeln des Octylthiophens mit Pyroschwefelsäure herzustellen, ist nicht gelungen. Die Reaction trat unter Schwärzung ein, und das Gemisch lieferte nach dem Behandeln in der gewöhnlichen Weise eine Säure, deren Baryumsalz mit dem von Jaekel (Berichte XIX, 184) beschriebenen β -thiophendisulfosaurem Baryum identisch war. Der Schmelzpunkt des Amids dieser Säure lag bei 211.5° C. Es scheint daher, dass ein grosser Ueberschuss Pyroschwefelsäure so einwirkt, dass die Octylgruppe durch die Sulfogruppe ersetzt wird.

Darstellung des Octylacetothiënon.

Gemäss der Vorschrift von Peter (Berichte XVII, 2643), kamen zur Anwendung 10 g Octylthiophen mit dem zehnfachen Volumen Ligroin verdünnt, 5 g Acetylchlorid und eine genügende Menge Alu-

miniumchlorid. Nach der Destillation des Reactionsproductes mit Wasserdampf und Fractioniren bekam ich ein obstartig riechendes Oel vom Siedepunkt 350—355°.

0.1768 g Substanz gaben 0.1680 g BaSO₄, 0.0230 g S entsprechend.

Ber. für C ₄ H ₂ S	$\left. \begin{array}{l} \text{CO} \cdots \text{CH}_3 \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} \right\}$	Gefunden
S	13.44	13.04 pCt.

Eine alkoholische Lösung des Ketons mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natronlauge behandelt, lieferte ein Oel, das in der Kälte zu weissen Krystallen erstarrte.

Durch Oxydation des Ketons hoffte ich eine Octylthiophenmonocarbonsäure zu bekommen, erhielt aber zu meiner Ueberraschung eine Octylthiophendicarbonsäure. Dies auffällige Resultat ist in folgender Weise zu erklären: da das Octylacetthiënon mit Wasserdampf nur schwer übergeht, habe ich nach einigen Stunden die Destillation unterbrochen. Den Rückstand im Kolben, den ich für identisch mit dem Destillat hielt, habe ich nach Reinigung mit Thierkohle zur Oxydation angewandt. Derselbe bestand aber zum grössten Theil aus Octyl-

diacetothiënon $\left. \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{CO} \cdots \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdots \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{C}_4\text{HS}$.

Um dies zu constatiren, stellte ich das Octyldiacetothiënon rein dar und zwar aus 10 g Octylthiophen (75 pCt.), 10 g Acetylchlorid und einer genügenden Menge Aluminiumchlorid. Nach der Destillation mit Wasserdampf, um Dioctyl und andere Producte auszutreiben, wurde der Rückstand im Kolben mit Aether ausgezogen, durch Thierkohle gereinigt und die ätherische Lösung getrocknet. — Nach Verdampfen des Aethers blieb eine gelbe, dicke syrup-ähnliche Flüssigkeit zurück, die in starker Kälte erstarrt. Sie war in Alkohol leicht löslich, in Wasser aber nicht.

0.1292 g Substanz gaben 0.1068 g BaSO₄, 0.01466 g S entsprechend.

Ber. für C ₈ H ₁₇ .C ₄ HS.(CH ₃ CO) ₂	Gefunden
S	11.42
	11.35 pCt.

Eine alkoholische Lösung des Ketons mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natron behandelt, lieferte ein stickstoffhaltiges Product, das aus Alkohol unkrystallisirt, in weissen Büscheln anschoss. Dieselben schmolzen bei 58° C.

Darstellung der Octylthiophendicarbonsäure.

Die Oxydation des Octyldiacetothiënon's wurde nach der gewöhnlichen Methode mit Kaliumpermanganat ausgeführt, und zwar kamen auf 15 g Keton 40 g KMnO₄ in 2proc. Lösung und 40 g KOH in Anwendung.

Nach 12stündigem Stehen und gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Oxydation vollendet. Der Braunstein wurde dann abfiltrirt und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt.

Nach Verdampfen des Aethers blieb eine stark und unangenehm riechende feste Substanz zurück. Dieselbe, mit etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, verlor ihren üblen Geruch. Die ätherische Lösung des Rückstandes, durch Reinigung mit Thierkohle, lieferte eine gelblich-weiße Substanz, die sich fettig anfühlt und stark saure Eigenschaften besitzt. Dieselbe zeigte unter dem Mikroskop krystallinische Nadeln. Die Säure schmilzt bei 185° unter theilweiser Schwärzung. Sie ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem löslich.

0.1456 g Substanz gaben 0.1159 g Baryumsulfat, 0.01591 g Schwefel entsprechend.

Berechnet		Gefunden
für $C_8H_{17}C_4HS$	$\begin{matrix} \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$	
S	11.26	10.91 pCt.

Octylthiophendicarbonsaures Baryum.

Das Salz wurde aus reinem Baryumcarbonat und einer wässrigen Lösung der Säure hergestellt, ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in Nadeln.

Baryumbestimmung:

0.1420 g Substanz gaben 0.0746 g Baryumsulfat, 0.04387 g Baryum entsprechend.

Wasserbestimmung:

0.1420 g Substanz bei 140° gaben 0.0085 g Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_8H_{17}C_4HS$	$\begin{matrix} \text{COO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Ba} + 1\frac{1}{2}H_2O$	
Ba	30.71	30.89 pCt.
H ₂ O	5.99	5.97 »

Octylthiophendicarbonsaures Kupfer.

Das Ammoniumsalz der Säure gab mit einer Lösung von Kupfersulfat einen gelbgrünen, krystallinischen Niederschlag. Er ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich.

0.1042 g Salz gaben bei 140° 0.0132 g Wasser.

0.1042 g Salz gaben 0.0214 g Kupferoxyd, 0.01348 g Kupfer entsprechend.

Berechnet		Gefunden
für $C_8H_{17}C_4HS$	$\begin{matrix} \text{COO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Cu} + 2\frac{1}{2}H_2O$	
Cu	16.13	16.37 pCt.
H ₂ O	12.40	12.66 »

Octylthiophendicarbonsaures Silber.

Das Ammoniumsalz erzeugte in einer Lösung von Silbernitrat einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser schwer löslich ist. Derselbe wird am Lichte bald rothbraun.

0.1204 g Salz gaben 0.0117 g Wasser.

0.2417 g Salz gaben 0.1264 g Chlorsilber, 0.0951 g Silber entsprechend.

	Berechnet	Gefunden
für $C_8H_{17}C_4HS \cdot \begin{matrix} \text{COOAg} \\ \text{COOAg} \end{matrix} + 3H_2O$		
Ag	39.40	39.36 pCt.
H ₂ O	9.77	9.71 »

Eine Lösung des Ammoniumsalzes gab mit einer concentrirten Lösung von Zinksulfat einen gelbweissen Niederschlag.

Mit Mangansulfatlösung erzeugte das Ammoniumsalz einen Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich ist.

Mit Eisenchloridlösung wurde ein gelber Niederschlag erhalten.

Darstellung des Methyloctylthiophens.

Um nun das Eingangs erwähnte Problem zu lösen, habe ich folgendermaassen gearbeitet. Die Darstellung geschah nach der Fittig'schen Vorschrift, und zwar verwandte ich auf 27 g Jodthiotolen ($\beta\beta$) 25 g Bromoctyl, 5 g Natrium und das doppelte Volum Aether. Die Reaction trat bald ein und schien nach circa 12 Stunden vollendet zu sein.

Fractioniren des Reactionsproducts lieferte ein Oel, das bei 270° bis 275° siedete. In der Kälte erstarrte es zu Krystallen, die nach dem Abpressen folgendes ergaben:

0.1229 g Substanz gaben 0.500 g Baryumsulfat = 0.00686 g Schwefel.

$\begin{array}{c} \text{H} \cdots \text{C} \cdots \cdots \text{C} \cdots \text{H} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{Ber. für } \text{CH}_3 \text{C} \quad \quad \quad \text{C} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \qquad \qquad \qquad \diagdown \quad \diagup \\ \qquad \qquad \qquad \text{S} \end{array}$	Gefunden
S 15.24	5.68 pCt.

Es war danach anzunehmen, dass die erwünschte Substanz mit Dioctyl verunreinigt vorhanden war.

Um dies zu constatiren, wurde die Monobromverbindung der Substanz in gewöhnlicher Weise mittelst Bromwasser hergestellt und das unangegriffene Diotyl durch Destillation entfernt.

So bekam ich eine hellgelbe Flüssigkeit, die in der Kälte zu Krystallen erstarrt. Dieselben schmelzen bei 20°.

0.0793 g Substanz gaben 0.0519 g Bromsilber, 0.02208 g Brom entsprechend.

Berechnet für C_4HS	$\begin{array}{l} \cdot C_8H_{17} \\ \cdot Br \\ \cdot CH_3 \end{array}$	Gefunden
Br	27.75	27.86 pCt.

Etwas von dieser Bromverbindung wurde in Alkohol gelöst und mit Natriumamalgam behandelt. Nach Ausziehen des Productes mit Aether und Reinigen bekam ich eine klare Flüssigkeit, die in der Kälte zu Krystallen erstarrt. Dieselben schmolzen bei $10^{\circ} C$.

Darstellung des Octylmethylthiophens.

Die Darstellung geschah in derselben Weise wie beim Methyl-octylthiophen.

Ich verwandte auf 8 g Jodoctylthiophen 5 g Jodmethyl und 2.5 g Natrium und das doppelte Volum Aether. Nach fünftägigem Stehen schien die Reaction vollendet. Der Aether wurde dann abdestillirt und das Reactionsproduct mit russender Flamme destillirt. Das so erhaltene Product wurde dann fractionirt.

So bekam ich ein farbloses Oel, das bei 270° siedet und in der Kälte zu Krystallen erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei $10^{\circ} C$.

0.1419 g Substanz gaben 0.1610 g Baryumsulfat, 0.02211 g Schwefel entsprechend.

	$\begin{array}{c} H \cdots C \cdots C \cdots H \\ \parallel \quad \parallel \\ \cdots C \quad C \cdots CH_3 \\ \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad S \end{array}$	Gefunden
Ber. für C_8H_{17}		
S	15.24	15.58 pCt.

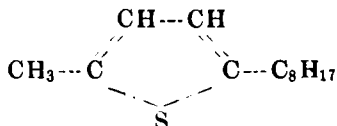
Um sie mit dem Methyloctylthiophen besser zu vergleichen, wurde diese Substanz auch bromirt. So erhielt ich Krystalle, die bei $20^{\circ} C$ schmelzen.

0.1064 g Substanz gaben 0.0700 g Bromsilber, 0.02975 g Brom entsprechend.

Berechnet für C_4HS	$\begin{array}{l} \cdot C_8H_{17} \\ \cdot Br \\ \cdot CH_3 \end{array}$	Gefunden
Br	27.75	27.96 pCt.

Die zwei Verbindungen Methyloctylthiophen und Octylmethylthiophen sind somit als identisch anzusehen.

Nach dem, was bisher über die Structur der Thiophenverbindungen ermittelt ist, muss ihnen die Formel



zugeschrieben werden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.