

332. Alfred Biedermann: Ueber das Thiophenol und das α -Naphtol der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Das Phenol des Thiophens hat bekanntlich bisher nicht erhalten werden können. Von Interesse erschien es mir daher, wenigstens zum Thiophenol des Thiophens, zu dem Mercaptan $C_4H_3S---SH$, zu gelangen.

Da ich nach vergleichenden Versuchen in der Benzolreihe fand, dass zur Gewinnung des Phenylsulphydrats am besten die Methode von R. Otto¹⁾ geeignet ist, so versuchte ich auf ganz analoger Weise, das Thiänylmercaptan darzustellen. Zunächst wurde das Thiophenmonosulfosäurechlorid, aus diesem die Sulfinsäure und durch Reduction der letzteren das gesuchte Mercaptan erhalten.

Thiophenmonosulfosäure lässt sich, wie ich fand, am besten folgendermaassen erhalten: 20 g Thiophen werden mit circa 3 Liter gereinigtem Petroläther²⁾ verdünnt und mit 300 cem concentrirter Schwefelsäure so lange tüchtig durchgeschüttelt, bis eine Probe der Petrolätherlösung die Indopheninreaction des Thiophens (mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure blauviolette Färbung) nicht mehr oder nur noch ganz schwach giebt.

Die Umwandlung des Thiophens in die Monosulfosäure ist nach circa zweistündigem Schütteln vollendet.

Die Lösung der Thiophenmonosulfosäure in concentrirter Schwefelsäure wird vom Petroläther getrennt und sofort in kaltes Wasser gegossen, um einer Zersetzung der gebildeten Sulfosäure durch den Ueberschuss der concentrirten Schwefelsäure vorzubeugen.

Aus dieser wässrigen Lösung wurde nun Bleisalz und Natronsalz der Thiophenmonosulfosäure auf bekannte Weise gewonnen.

Ausbeute: Aus 100 g Thiophen circa 100 g $C_4H_3SSO_3Na$.

Das Thiophensulfosäurechlorid $C_4H_3SSO_2Cl$ wird nach den Angaben von Weitz in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten.

Thiophensulfinsäure, C_4H_3SSOOH .

Für die Gewinnung der Benzolsulfinsäure, sowie des Phenylsulphydrats giebt R. Otto³⁾ eine Methode an, welche sich direct auf die Thiophenreihe übertragen lässt.

¹⁾ Diese Berichte X, 939.

²⁾ Man reinigt den Petroläther durch wiederholtes Durchschütteln mit rauchender Schwefelsäure.

³⁾ Diese Berichte X, 939.

Suspendirt man ein wenig des Thiophenmonosulfosäurechlorids in kaltem Wasser und trägt Zinkstaub in dies Gemisch ein, so wird das Säurechlorid alsbald unter Erwärmung in das Sulfinsalz umgewandelt. Durch abwechselndes Eintragen von Säurechlorid und Zinkstaub gelang schliesslich die vollständige Umwandlung des ersteren in das sulfinsaure Zinksalz. Es ist zweckmässig, die Reaction durch Kühlen mit kaltem Wasser nicht gar zu heftig werden zu lassen.

Da sowohl das α -Thiophenmonosulfosäurechlorid, sowie auch die α -Thiophensulfinsäure von L. Weitz bereits näher beschrieben sind, so wurde von einer Untersuchung dieser Verbindungen Abstand genommen und das sulfinsaure Zinksalz direct der Reduction zu Sulfhydrat unterworfen.

Thienylsulfhydrat, $C_4H_3S\text{---}SH$.

In ein, lebhaft Wasserstoffgas entwickelndes Gemisch von granulirtem Zink und Salzsäure wurde das auf eben beschriebene Weise erhaltene thiophensulfinsaure Zink in kleinen Portionen allmählich eingetragen, wobei eine allzu starke Erwärmung zu vermeiden ist. Nach beendigter Reduction wird in die schwach saure Flüssigkeit ein Ueberschuss von Zinkstaub eingetragen und erwärmt.

Durch Versetzen mit Salzsäure wird das freie Thienylmercaptan abgeschieden und kann durch Wasserdampf überdestillirt werden. Aus dem wässrigen Destillat extrahirt man das Mercaptan durch Aether, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und fractionirt. — Man erhält so ein hellgelb gefärbtes Ocl, welches, der Analyse unterworfen, für Thienylmercaptan stimmende Zahlen ergab:

0.0942 g Substanz gaben 0.3762 g $BaSO_4$ = 0.05166 g Schwefel.

Berechnet für C_4H_3SSH	Geunden
S 55.17	54.84 pCt.

Das Thiophensulfhydrat stellt in reinem Zustande ein schwach gelb gefärbtes bei circa 166° (uncorr.) siedendes Oel dar, von höchst unangenehmem Geruche, welcher dem des Phenylmercaptans sehr ähnlich ist.

Schon L. Weitz erwähnt in seiner Abhandlung über Sulfinsäure die geringe Ausbeute, welche deren Darstellung aus Thiophenmonosulfosäurechlorid ergiebt. Auch ich erhielt äusserst geringe Mengen an Mercaptan: Je 30 g Säurechlorid gaben bei wiederholten Versuchen nur $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ g Thienylsulfhydrat; während ich bei vollständig analogem Arbeiten in der Benzolreihe nahezu theoretische Ausbeuten erhielt. Diese Thatsache bestätigt von neuem die verhältnissmässig schwierige Durchführung von Reductionen in der Thiophenreihe, welche ja auch bei der Gewinnung des Thiophenins (Amidothiophens) beobachtet ist.

Löst man Thienylsulfhydrat längere Zeit an der Luft stehen, so verwandelt sich dasselbe allmählich in einen festen krystallinischen Körper — wahrscheinlich Thienyldisulfid $C_4H_3S \cdots S \cdots S \cdots C_4H_3S$.

Concentrirte Schwefelsäure löst Thienylmercaptan mit hellgelber Farbe; diese Lösung zeigt bei Zusatz von wenig Isatin eine prachtvoll violette Färbung.

Die alkoholische Lösung von Thienylsulfhydrat giebt folgende charakteristische Fällungen:

- Mit Bleiacetat — orangegelben kryst. Niederschlag,
- › Eisenchlorid — hellgelben, amorphen Niederschlag,
- › Cobaltnitrat — chocoladenbraunen Niederschlag,
- › Eisenvitriol — grauweisse Fällung,
- › Silbernitrat — hellgelben Niederschlag,
- › Kupfersulfat — hellgrünen Niederschlag,
- › Platinchlorid — gelben Niederschlag.

Mit Diazokörpern tritt das Thienylmercaptan zu Azofarbstoffen zusammen. Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Thienylmercaptankalium eine Lösung von Diazobenzolchlorid, so erhält man eine orangefarbene krystallinische Fällung, mit Diazobenzolsulfonsäure eine blutrothe Färbung.

Diese letztere Reactionen sind besonders interessant, zeigen dieselben doch ein vollständig verschiedenes Verhalten des Thiophenmercaptans gegenüber dem Phenylmercaptan. Letzteres reagirt nämlich nicht mit Diazokörpern, während die Umsetzungen des Thienylsulfhydrats mit den oben erwähnten Diazoverbindungen sofort eintreten.

Eine analoge Verschiedenheit der Thiophen- und Benzolderivate hat O. Stadler¹⁾ bereits bei den Amidoderivaten derselben beschrieben. Nach Stadler reagirt Thiophenin sofort auf Diazobenzolchlorid und Diazobenzolsulfosäure unter Bildung gemischter Azokörper von den Formeln:

$C_6H_5N::N \cdots C_4H_3S \cdots NH_2HCl$ und $(C_6H_4SO_3Na) \cdots N::N \cdots C_4H_3SNH_2$, während Anilin unter diesen Bedingungen nur unter Bildung von Diazoamidokörpern reagirt. Die Wasserstoffatome des Thiophens sind also in jeder Hinsicht leichter substituierbar als diejenigen des Benzols.

Oxythionaphten.

Fittig und Erdmann²⁾ zeigten, dass die, zuerst von Perkin aus Benzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium dargestellte, später von Fittig und Jayne³⁾ näher studirte Isophenyl-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2316.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 242.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 97.

crotonsäure beim Erhitzen theilweise, unter Abspaltung von Wasser in α -Naphtol übergeht.

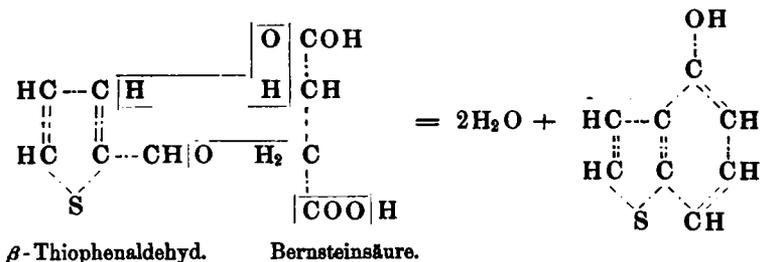
Ich habe, ausgehend vom Aldehyde der Thiophenreihe, welchen ich kürzlich beschrieb, den analogen Versuch angestellt.

Erhitzt man ein Gemenge von 6.8 g Thiophenalddehyd, 10 g feinstgепulvertem, bei 140° scharf getrocknetem bernsteinsäurem Natron und 6 g Essigsäureanhydrid auf etwa 135° , so bräunt sich die Mischung allmählich unter Kohlensäureentwicklung.

Nach ca. 6 stündigem Erhitzen wird die Reaktionsmasse in heisser verdünnter Natronlauge gelöst und alkalisch, zur Entfernung des noch unveränderten Thiophenalddehyds, mit Aether ausgeschüttelt. Darauf wurde das Naphtol aus der wässrigen Natronlösung durch einen Kohlensäurestrom in Form weisser Flocken gefällt, dasselbe mit Aether aufgenommen und nach Entfernung des letzteren mit sehr viel Wasserdampf überdestillirt. Aus dem wässrigen Destillat wurde das Oxythionaphten wiederum durch Aether extrahirt, und daraus schön krystallisirt erhalten.

Die Natronlösung, aus der das Naphtol durch Kohlensäure gefällt worden war, enthält jetzt noch ein Gemisch von Säuren, welche durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether gewonnen und direct durch weiteres Erhitzen in das Naphtol verwandelt werden.

Die Bildung des Oxythionaphtens wird durch folgende Gleichung wiedergegeben, welche — unter Uebergang der Zwischenproducte — direct die Bildung des Naphtols ausdrückt:



Die Analyse des Oxythionaphtens gab folgende Zahlen:

0.0700 g Substanz gaben 0.1096 BaSO₄ = 0.01505 g S.

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₆ SOH
S	21.50	21.33 pCt. •

Das Oxythionaphten krystallisirt aus Alkohol und Aether, und sublimirt in schönen, langen, weissen Nadeln von phenolartigem Geruche, die einen Schmelzpunkt von 72° besitzen. In Wasser ist

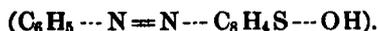
Oxythionaphten nur schwer löslich, löst sich aber leicht in verdünnten Alkalien.

Reactionen des Oxythionaphtens.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Diazobenzolsulfosäure ein wenig einer alkalischen Lösung von Oxythionaphten, so erhält man eine intensiv orangerothe Färbung ($C_6H_4 \cdots N \equiv N \cdots C_8H_4S \cdots OH$)



Nimmt man statt Diazobenzolsulfosäure Diazobenzolchlorid, so bekommt man eine gelbe krystallinische Fällung,



Eine wässrige Lösung von Oxythionaphten, mit Eisenchlorid versetzt, scheidet allmählich violette Flocken ab.

Chlorkalk zu einer wässrigen Lösung von Oxythionaphten hinzugefügt, giebt zuerst eine grüne, dann violette Färbung.

Bromwasser erzeugt in einer klaren, wässrigen Oxythionaphtenlösung eine Trübung.

Ebenfalls zeigt Oxythionaphten die Lustgarten'sche Naphtolreaction: erwärmt man eine alkalische Oxythionaphtenlösung mit Chloroform, so entsteht eine intensive blaugüne Färbung.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Oxythionaphten mit hellgelber Farbe, fügt man zu dieser Lösung etwas Isatin hinzu, so tritt eine violette Färbung ein — Indopheninreaction.

Oxythionaphten löst sich in der Wärme in concentrirter Salpetersäure; durch Zusatz von Wasser zu der hellrothen Lösung fallen orangerothe Flocken aus, welche sich in Alkalien mit braunrother Farbe lösen.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Nitrosodimethylanilin und Oxythionaphten, so färbt sich dieselbe allmählig prächtig blau, — die der Naphtolblaubildung in der Benzolreihe entsprechende Reaction.

Sonach gleicht das α -Naphtol der Thiophenreihe in allen seinen Reactionen auf's vollkommenste dem gewöhnlichen α -Naphtol. Leider ist dasselbe nur schwierig zu gewinnen, da die Ausbeute viel schlechter ist als in der Benzolreihe.

Aus diesem Grunde begnügte ich mich die angeführten Reactionen nur qualitativ zu verfolgen, und verzichtete auch auf die Isolirung der Thiénylparaconsäure und Thiénylisocrotonsäure, deren Bildung derjenigen des Naphtols vorhergeht. — Es sei bemerkt, dass die Naphtolbildung das erste Beispiel sogenannter Orthocondensation in der Thiophenreihe ist.

Man kennt nunmehr folgende alkoholartigen Derivate des Thiophens:

Nitrothiëmol: $C_4H_2S \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{---} \\ \text{OH} \end{array}$ (V. Meyer u. Stadler),

Thenylalkohol: $C_4H_3S \text{---} CH_2OH$ (Biedermann¹⁾),

Thiotenol (Methyl-Thiëmol) $C_4H_2S \begin{array}{l} CH_3 \\ \text{---} \\ \text{OH} \end{array}$ (Paal),

Oxythionaphten: $C_6H_3 \begin{array}{l} C_2H_2S \\ \text{---} \\ \text{OH} \end{array}$ (Biedermann).

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

333. F. Muhlert: Ueber Methylthiophensulfosäure.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Während die Sulfosäuren des Thiophens leicht erhalten werden können, ist es bekanntlich bisher auf keine Weise gelungen, die homologen Thiophene in reine Sulfosäuren überzuführen²⁾.

Vor einiger Zeit fand nun Hr. Krekeler im hiesigen Laboratorium, dass man bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Acetophenon und auf die Acidothienone leicht Benzol- und Thiophensulfosäuren erhalten kann, indem der Acetylrest als Essigsäure abgespalten und durch die Sulfogruppe ersetzt wird. Ich unternahm es daher, nach der neuen Methode die Darstellung der Sulfosäure eines homologen Thiophens zu versuchen. Ich wählte das β -Thiotolen aus Theer.

Ich bereitete mir das von Demuth beschriebene (Diese Berichte XVIII, 3024) Acetomethylthienon (Siedepunkt 224°). Zum Sulfuriren verwandte ich rauchende Schwefelsäure, da Hr. Brunswig im hiesigen Laboratorium bei einem Versuche, Acetothienon in die Sulfosäure zu verwandeln, mit der rauchenden Säure, die schon bei relativ niederer Temperatur einwirkt, zu sehr guten Resultaten ge-

¹⁾ In meiner bezüglichen Abhandlung ist durchgängig an Stelle von »Thenyl« — so nenne ich, das dem Benzyl entsprechende Radical $C_4H_3S \text{---} CH_2$ — in Folge eines Druckfehlers »Thiënyl« gesetzt, welche Bezeichnung ja das Radical C_4H_3S bedeutet.

²⁾ Ueber Versuche zu diesem Ziele vergl. V. Meyer und H. Kreis, Diese Berichte 1884, 788; Bonz, Dissertat. Zürich, 1885.