

387. Alfred Biedermann: Weitere Mittheilungen über Thiophenaldehyd.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Seit Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung über den Aldehyd der Thiophenreihe bin ich noch zu folgenden Resultaten gekommen:

Im Besitz einer grösseren Menge reinen Thiophenaldehyds, unternahm ich zunächst eine spezifische Gewichts-Bestimmung desselben und erhielt dabei folgende Daten, bei einer Beobachtungstemperatur von 21° C.

Gewicht des Wassers im Pyknometer . . .	1.7855 g.
» » Thiophenaldehyds im Pyknometer	2.1713 g.

Das spezifische Gewicht des Thiophenaldehyds ist daher bei 21° C. 1.215 g, bezogen auf Wasser von der gleichen Temperatur.

Wie bereits erwähnt¹⁾, zeigt der Thiophenaldehyd in seinem Verhalten gegen Reagentien eine vollständige Analogie mit dem Benzaldehyd. Diese Analogie erstreckt sich ebenfalls auf die Condensation mit aromatischen Basen und Phenolen zu Farbstoffen, sowie mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu ungesättigten Säuren.

Erhitzt man ein Gemisch von Phenol und Benzaldehyd mit concentrirter Schwefelsäure, verdünnt dann mit Wasser und versetzt mit Alkali, so erhält man bekanntlich eine prachtvoll rothe Färbung der Lösung, auf der Bildung von Benzaurin beruhend. Verfäht man auf ganz gleiche Weise mit dem Thiophenaldehyd, so resultirt nur ein braunschwarzes Harz, in Folge der Zersetzung des Thiophenaldehyds durch concentrirte Schwefelsäure. Verdünnt man dagegen den Thiophenaldehyd durch Eisessig, so ist es leicht, ganz die gleiche, schöne Farbenercheinung, wie in der Benzolreihe, zu erhalten. Bei dieser Reaction entsteht wohl ein Thiophen- und Benzolkerne enthaltendes Aurin.

M. Salzmann und F. Krüger liessen sich 1880 die Herstellung violetter und grüner Farbstoffe durch Erwärmen von Benzaldehyd mit Dimethylanilin und Chlorpikrin patentiren²⁾. Diese gleiche Farbstoffbildung ist auch bei Anwendung des Thiophenaldehyds zu beobachten. Erwärmt man nämlich Thiophenaldehyd mit Dimethylanilin und Chlorpikrin, so tritt sofort tief-grüne Färbung ein, die dann bei weiterem Erwärmen allmählich in violett übergeht.

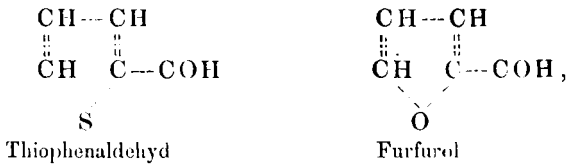
Benzaldehyd, Furfuranaldehyd und Thiophenaldehyd verhalten sich bei ihrer Condensation mit Dimethylanilin vollkommen gleich, indem alle drei grüne Farbstoffe geben. Um nun zu prüfen, welchem seiner

¹⁾ Diese Berichte XIX, 636.

²⁾ Chemische Industrie IV, 11.

beiden Anologa der Thiophenaldehyd in seinem chemischen Verhalten mehr gleicht, benutzte ich den auffallenden Unterschied des Furfurols und des Benzaldehyds, den sie in ihren Condensationen mit *m*-Amidobenzoësäure zeigen. Furfurol vereinigt sich nach Schiff sofort mit *m*-Amidobenzoësäure zu einem intensiv purpurroth gefärbten Reactionsproducte, während Benzaldehyd bei dieser Condensation eine farblose Verbindung liefert.

Vom Thiophenaldehyd, dessen Constitution völlig der des Furfurols analog ist:



hätte man erwarten dürfen, dass er sich mit *m*-Amidobenzoësäure zu einer gefärbten Verbindung vereinigen würde. Dies ist aber nicht der Fall, es tritt zwar auch hier Condensation ein, die neue Verbindung ist aber, wie auch die des Benzaldehyds, farblos.

Der Thiophenaldehyd steht daher in seinen chemischen Eigenschaften viel näher dem Benzaldehyd als dem Furfuranaldehyd, trotzdem letzterer ihm analoger constituirt ist.

Durch kalte, rauchende Salpetersäure lässt sich Thiophenaldehyd mit grösster Leichtigkeit nitriren. Die Versuche, aus diesem rohen Nitroproducte, entsprechend der Baeyer'schen Indigosynthese aus Orthonitrobenzaldehyd, Aceton und Natroulauge¹⁾ zu dem Indigo der Thiophenreihe zu gelangen, missglückten.

Thiophenaldoxim, $\text{C}_4\text{H}_3\text{SCH}::\text{NOH}$.

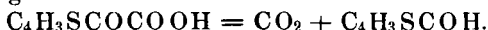
Das Aldoxim des Thiophenaldehyds wurde nach dem gewöhnlich angewandten Verfahren dargestellt. Die alkoholische Lösung von einem Molekül Thiophenaldehyd wird mit einer ebenfalls concentrirten alkoholischen Lösung von $1\frac{1}{2}$ Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und Aetznatron versetzt und circa eine Stunde gekocht. Nach 12 Stunden wird mit Wasser verdünnt und dann aus der Flüssigkeit das Thiophenaldoxim durch Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein weisser, in langen, der β -Thiophensäure sehr ähnlichen Nadeln krystallisirender Körper, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 128° zeigte.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2856.

0.2081 g Substanz gaben 21.05 ccm Stickstoff bei 21° und 750 mm
= 0.02364 g Stickstoff.

Ber. für $C_4H_3SCH::NOH$	Gefunden
N 11.02	11.34 pCt.

Der Theorie nach könnte man annehmen, dass man aus der Thiënyl-glyoxylsäure glatt durch Abspaltung von Kohlensäure zum Thiophen-aldehyd gelangen sollte:



Bei der trockenen Destillation der Thiënyl-glyoxylsäure entsteht aber immer neben dem gebildeten Thiophen-aldehyd eine etwa gleich grosse Menge von β -Thiophensäure; ausserdem wird die Ausbeute noch durch Verkohlung verringert. Es wäre mir daher sehr erwünscht gewesen, eine womöglich glatt verlaufende Umwandlung der Säure zu Aldehyd zu finden. Da die verschiedensten Versuche, die zu diesem Zwecke mit der freien Säure angestellt wurden, zu keinem günstigen Resultate führten, so hoffte ich durch Abspaltung von Kohlensäure vom Phenylhydrazinderivat der Thiënyl-glyoxylsäure — die Abspaltung verläuft nach E. Fischer und Elbers¹⁾ in der Benzolreihe glatt — zu meinem Ziele zu gelangen.

Ich erhielt auch wirklich durch Erhitzen des (bei 161° schmelzenden) Phenylhydrazids der Thiënyl-glyoxylsäure im Oelbade auf 180° unter Abspaltung von Kohlensäure fast quantitativ das bei 119° schmelzende Hydrazid des Thiophen-aldehyds, welches als solches durch Vergleich mit dem früher von mir aus Aldehyd und Phenylhydrazin dargestellten²⁾ erkannt wurde.

Unerwartete Schwierigkeiten boten sich mir dagegen bis jetzt bei der Zerlegung dieses Hydrazids zu Aldehyd und Base dar. Beim Kochen des Thiophen-aldehydhydrazids mit 30 procentiger Schwefel-säure, oder auch mit concentrirter Salzsäure, erhält man zwar den Aldehyd, aber in nur geringen Mengen, denn die Hauptmasse verharzt.

Thiënylacrylsäure (Analogon der Zimmtsäure),
 $C_4H_3S---CH::CHCOOH.$

Zur Darstellung der Zimmtsäure der Thiophenreihe wurde auf folgende Art verfahren:

Ein Gemisch von 3 Theilen Thiophen-aldehyd, 10 Theilen Essig-säureanhydrid und 4 Theilen wasserfreiem, essigsauerm Natron wird circa 7 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 340.

²⁾ Diese Berichte XIX, 638.

Das nach Verlauf dieser Zeit beim Erkalten fast vollkommen erstarrende Reactionsproduct wird in wässriger Sodalösung gelöst und die alkalische Flüssigkeit dann zur Entfernung des unveränderten Thiophenaldelyds mit Aether ausgeschüttelt. Alsdann wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die gesuchte Säure in Form von weissen Nadeln abschied. Dem Wasser wurde die Säure durch Aether entzogen und nach Entfernung des letzteren aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Die so erhaltenen, im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben bei der Schwefelbestimmung folgende auf Thiënylacrylsäure stimmende Zahlen:

0.1269 g Substanz gaben 0.1940 g BaSO_4 = 0.02664 g Schwefel.

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_3\text{SCH}=\text{CH}-\text{COOH}$	Gefunden
S 20.77	20.99 pCt.

Die Thiënylacrylsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich aber in siedendem, aus welchem sie beim Erkalten in stark lichtbrechenden, weissen Nadeln krystallisirt. In den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln ist Thiënylacrylsäure leicht löslich. Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 138° .

Durch Sättigung von Thiophenzimmtsäure mit Ammoniak erhält man das aus Wasser in derben Nadeln krystallisirende Ammoniumsalz, dessen wässrige Lösung mit Metallsalzen folgende charakteristische Fällungen giebt:

Mit Eisenchlorid einen amorphen, orangerothem Niederschlag.

» Kupfersulfat » » malachitgrünen »

» Bleiacetat eine weisse, voluminöse Fällung.

» Uranylnitrat einen gelben, amorphen Niederschlag.

» Magnesiumsulfat eine weisse, krystallinische Fällung.

» Calciumchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Thiophenzimmtsäure mit Bromwasser, so verschwindet das Brom, gleichzeitig aber trübt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung hellgelber Flocken.

Fügt man zu Thiophenzimmtsäure rauchende Salpetersäure hinzu und erwärmt schwach, so erhält man eine klare, rothe Lösung, aus der durch Zusatz von Wasser ein Nitroproduct in schwach gelb gefärbten Flocken ausfällt.

Durch Nachweis der leichten Nitrirbarkeit der Thiënylacrylsäure ist vielleicht ein Weg zur Synthese des Indigos, besonders aber des Chinolins der Thiophenreihe geöffnet.

Silbersalz der Thiënylacrylsäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{SO}_2\text{Ag}$.

Versetzt man eine Lösung von thiophenzimmtsäurem Ammonium in der Kälte mit Silbernitrat, so erhält man einen voluminösen, weissen

Niederschlag, der über Schwefelsäure unter Abschluss des Lichtes getrocknet, folgende Analysenzahlen ergab:

0.1145 g Substanz gaben 0.0475 g Silber.

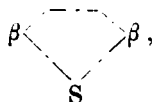
Ber. für $C_7H_5SO_2Ag$	Gefunden
Ag 41.38	41.48 pCt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

388. R. Demuth: Ueber ein zweites Thioxen.

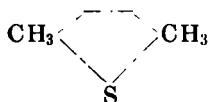
(Eingegangen am 2. Juli.)

Da alle diejenigen Wege, welche bislang eingeschlagen wurden, um zu einer zweiten Dicarbonsäure des Thiophens zu gelangen, nicht den gewünschten Erfolg hatten¹⁾, so versuchte ich ein dem bis jetzt einzig bekannten Thioxen isomeres darzustellen, um dann durch Oxydation der beiden Methylgruppen zu einer neuen Dicarbonsäure zu gelangen. Veranlasst wurde ich zu diesem Versuche durch die immer aufs Neue bestätigte Wahrnehmung, dass die Derivate des Thiophens, welche kohlenstoffhaltige Seitenketten in der β - β -Stellung enthalten:



glatt zur Dicarbonsäure oxydirt werden, während solche Derivate, welche die Substituenten in anderer Stellung enthalten, bisher auf keine Weise in eine zweite Dicarbonsäure haben überführt werden können —, wie denn überhaupt die Abneigung des Thiophens, eine andere als die β - β -Dicarbonsäure zu bilden, bei den verschiedenartigsten Versuchen (auch bei der Cyankaliumdestillation u. s. w.) in frappanter Weise zu Tage tritt.

Dem Thioxen Messinger's kommt die Constitution²⁾



zu. Die Existenz verschiedener Isomeren desselben schien möglich,

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3026 und XIX, 681.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 529.