

## 90. Karl Kopp: Ueber Substitutionsproducte des Stilbens und des Thionessals.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der polymere Thiobenzaldehyd liefert, wie Laurent<sup>1)</sup> vor längerer Zeit gezeigt hat, bei der Destillation Stilben und Thionessal (Tetra-phenylthiophen). Später erhielt Klinger bei der Destillation von Trithiobenzaldehyd mit Kupfer nur Stilben.<sup>2)</sup>

E. Baumann und Klett haben kürzlich gezeigt, dass der polymere Thiobenzaldehyd schon beim Erhitzen auf 150° langsam in Stilben und Schwefel gespalten wird, und dass durch eine zweite Reaction, welche bei höherer Temperatur verläuft, durch Einwirkung von Schwefel auf das zuerst gebildete Stilben Thionessal entsteht.<sup>3)</sup> In ganz ähnlicher Weise erhielten E. Baumann und Fromm aus dem Thiofurfurol das Furfurostilben.<sup>4)</sup>

Auf Veranlassung von Herrn Professor Baumann habe ich es unternommen die Bildung von Derivaten des Stilbens und Thionessals aus einer grösseren Zahl von aromatischen Aldehyden zu untersuchen, wobei besonders die Aufmerksamkeit darauf gerichtet wurde, ob bei diesen Reactionen stereoisomere Stilbene erhalten werden können.

Da die Stilbene immer sehr gut charakterisirte Verbindungen darstellen, welche durch grosse Krystallisationsfähigkeit sich auszeichnen, durfte man erwarten, dass auf diesem Wege die Frage nach der Existenz stereoisomerer Stilbene zur Entscheidung gebracht werden könne. Bei den bisher untersuchten Körpern hat sich gezeigt, dass bei der in Frage stehenden Reaction immer je ein Stilben entsteht. In einzelnen Fällen erfolgt ausserdem die Bildung von Thionessal so leicht, dass das zugehörige Stilben nur in geringen Mengen erhalten wird, und seine Gegenwart in den Reactionsproducten leicht ganz übersehen werden kann.

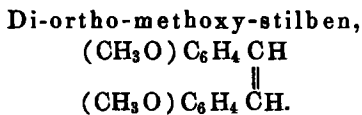
Indem ich im Folgenden über einige bis jetzt erzielte Resultate berichte, behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor, die aus meinen Versuchen sich ergebenden Schlüsse über stereoisomere Stilbene an der Hand eines grösseren Beobachtungsmaterials darzulegen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 38, 320.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1878.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 3307, vergl. auch E. Baumann und Fromm, diese Berichte XXIV, 1455; ferner Barbaglia und Marquardt, diese Berichte XXIV, 1881.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXIV, 3591.



Der polymere Methyl-Thiosalicylaldehyd wurde nach der von E. Baumann und Fromm gegebenen Vorschrift dargestellt.<sup>1)</sup> Dieser Körper wurde 12 Stunden lang auf dem Oelbad auf 150° erwärmt. Dabei entstand eine intensiv rothgefärbte, pflasterartige Masse, während sich langsam Schwefelwasserstoff entwickelte. Aus diesem Product konnte keine krystallinische Substanz abgeschieden werden. Bei stärkerem Erhitzen auf 170—180° wurde eine geringe Menge von Krystallen, welche in kaltem Aether schwer löslich sind, gewonnen, welche mit dem weiter unten beschriebenen Tetramethoxythionessal identisch waren. Bei einem weiteren Versuche wurden 20.0 g Thio-methylsalicylaldehyd nur 5 Stunden lang auf 145° erwärmt. Auch hier entstand eine durchsichtige rothe Masse. Als diese in wenig Aether gelöst wurde, bildeten sich in kurzer Zeit durchsichtige Krystalle, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether in farblosen Säulen erhalten wurden. Die Krystalle schmelzen bei 136°. Sie sind in Chloroform, Alkohol, Benzol leicht, etwas schwerer in Aether, in Wasser garnicht löslich. Ihre Analyse ergab folgende für das Dimethoxystilben stimmenden Werthe:

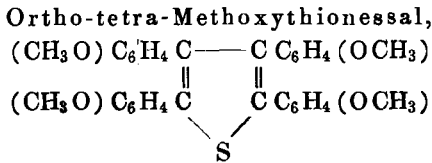
	Berechnet	Gefunden
C <sub>16</sub>	80	79.81 pCt.
H <sub>16</sub>	6.67	6.95 „
O <sub>2</sub>	13.33	—
	100.00	

Durch wiederholte Krystallisation und Aufarbeitung aller Mutterlaugen konnte festgestellt werden, dass in diesen Reactionsproducten kein isomeres Methoxystilben enthalten war. Die Ausbeute an Dimethoxystilben wurde stets erheblich beeinträchtigt dadurch, dass der Uebergang dieses Körpers in ein substituirtes Thionessal so ausserordentlich leicht erfolgt, dass bei längerem Erhitzen auf wenig über 150° der grössere Theil des Stilbens in das substituirt Thionessal verwandelt wird. Die Trennung der beiden Substanzen von einander wird aber besonders dadurch erschwert, weil nicht nur ihre Löslichkeit, sondern auch ihre Schmelzpunkte beinahe dieselben sind. In grösserer Menge lässt sich das Dimethoxystilben nach dem Klingersehen Verfahren gewinnen, indem der polymere Thiosalicylaldehyd in kleiner Retorte mit Eisenpulver destillirt wird. Hier erhält man neben einem sehr überriechenden Oele nur das Dimethoxystilben. Führt man die Destillation mit Zinkstaub aus, so sind dem substituirt Stilben erhebliche Mengen von dem Thionessalkörper beigemengt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 1448.

Die Krystalle des Dimethoxystilbens sind ausgezeichnet durch eine prachtvoll blaue Fluorescenz, welche jedenfalls nicht durch eine Verunreinigung des Körpers bedingt ist, sondern der Substanz selbst zukommt; auch in ätherischer Lösung zeigen sie dieselbe Fluorescenz.

Das freie Di-orthoxystilben ist kürzlich von F. Tiemann<sup>1)</sup> durch Reduction von Salicylaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig erhalten worden. C. D. Harries<sup>2)</sup>, welcher diesen Körper weiter untersuchte, beobachtete, dass die alkalische Lösung dieser Substanz auch eine blaue Fluorescenz zeigt.



Das Ortho-tetra-Methoxythionessal lässt sich sehr viel leichter darstellen als das Di-orthomethoxystilben. Es wird schon gebildet, sobald beim Erhitzen des Thiosalicylaldehyds die Temperatur etwas höher als 150° C steigt. In reichlicher Menge erhält man diesen Körper, wenn man den Thiomethylsalicylaldehyd kurze Zeit auf 250 bis 260° C erhitzt. Dabei entweicht Schwefelwasserstoff in Strömen. Die anfangs durchsichtige rothe Masse wird bei längerem Stehen in der Kälte krystallinisch. Beim Verreiben mit absolutem Alkohol geht der Farbstoff, nicht die krystallisirte Substanz in Lösung. Sie wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Eisessig oder aus Alkohol gereinigt; der so gereinigte Körper bildet wollige Nadeln, welche bei 136° schmelzen, sie lösen sich in Benzol und Chloroform leicht, etwas schwierig in kaltem Aether; in heissem Eisessig sind sie etwas schwerer löslich als das Dimethoxystilben, mit dem sie sonst gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Die Analyse ergab die von dem Tetramethoxythionessal geforderten Werthe.

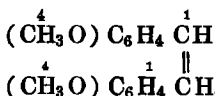
	Berechnet	Gefunden	
C <sub>32</sub>	75.59	75.207	— pCt.
H <sub>28</sub>	5.51	5.73	— „
S	6.29	—	6.26 „
O <sub>4</sub>	12.59	—	— „
	<hr/> 99.98		

Da das Thionessal, wie Baumann und Fromm (loc. cit.) und Klett (loc. cit.) kürzlich gezeigt haben, nichts anderes als das Tetraphenylthiophen ist, ist für den hier vorliegenden Körper die analoge Constitution als bewiesen anzusehen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3175.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 3179.

## Di-para-methoxystilben.



Wird der polymere Thioanisaldehyd auf 150° erwärmt, so findet dabei noch kaum eine Abspaltung von Schwefel statt. Diese Abspaltung tritt in erheblichem Maasse erst ein, wenn man auf 160 bis 170° erwärmt. Erhitzt man den Thioanisaldehyd etwa 3 Stunden lang auf diese Temperatur, so erstarrt die geschmolzene Masse blättrig krystallinisch. Aus dem Reactionsproduct gewinnt man nach Auflösen in heissem Benzol neben Schwefel eine grössere Menge von dem substituirten Stilben, welches durch 2 maliges Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt wird. Dieser Körper ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, in merklichen Mengen wird er nur von siedendem Chloroform und Benzol aufgenommen. Er bildet weisse glänzende Blättchen, welche bei 211° schmelzen und keine Fluorescenz zeigen.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C <sub>16</sub>	80	79.93 pCt.
H <sub>16</sub>	6.67	6.75 „
O <sub>2</sub>	13.33	—
	100.00	

Wenn man die in Benzol leichtlöslichen Producte der Schmelze, welche beim Erhitzen des polymeren Thioanisaldehyds resultirt, nach Entfernung des Benzols von neuem erhitzt, so werden immer neue Quantitäten von dem Para-methoxystilben gebildet. Dieses Stilben ist immer frei von schwefelhaltigen Körpern erhalten worden. Selbst beim raschen Erhitzen des Thioanisaldehyds auf weit über 200° wurde nur der Stilbenkörper, welchem schwefelhaltige Substanz nicht beigelegt war, erhalten. Die Einwirkung des Schwefels auf das Paroxystilben erfolgt somit viel schwieriger als es bei dem Orthoxystilben-Derivate der Fall ist.

Aus dem bisher Mitgetheilten ist ersichtlich, dass Substitutionsproducte des Stilbens sowohl als des Thionessals auf dem hier befolgten Wege in grosser Zahl gewonnen werden können. Ueber die weiteren Ergebnisse meiner Versuche, welche mit verschiedenen andern aromatischen Aldehyden begonnen worden sind, wird später berichtet werden.

Universitätslaboratorium (Prof. Baumann) Freiburg i./Brsch.