

Erwähnt sei noch zum Schluss, das die beiden Butantetracarbon-säuren, in bekannter Weise mit Resorcin oder Dimethyl-*m*-Amidophenol verschmolzen, Farbstoffe liefern, die den aus Bernsteinsäure und ihren Derivaten erhaltenen Fluoresceinen und Rhodaminen sehr ähnlich sind.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

183. E. Baumann und E. Fromm: Ueber einige Derivate des Thiophens.

(Eingegangen am 8. April.)

Vor längerer Zeit beobachteten V. Meyer und Sandmeyer¹⁾, dass beim Durchleiten von Aethylen oder Acetylen durch siedenden Schwefel Thiophen gebildet wird. Bei Versuchen mit Stilben fanden wir, dass dieser Körper beim Erhitzen mit Schwefel auf etwas über 200° ziemlich glatt in Tetraphenylthiophen, welches mit dem längst bekannten Thionessal identisch ist, übergeht²⁾.

Auch Substitutionsproducte des Stilbens lassen sich durch diese Reaction sehr leicht in Thiophenderivate überführen. Hr. Dr. K. Kopp³⁾, der kürzlich eine grössere Zahl von Stilbenderivaten im hiesigen Laboratorium darstellte, hat das auf solchem Wege von ihm gewonnene *o*-Tetramethoxythionessal beschrieben⁴⁾. Das *p*-Dimethoxystilben⁵⁾, $C_6H_4(OCH_3) \cdot \overset{4}{CH} : \overset{1}{CH} : \overset{1}{CH} \cdot \overset{4}{C_6H_4(OCH_3)}$, welches aus dem Thioanisaldehyd erhältlich ist, kann auf dem genannten Wege gleichfalls leicht in ein Thiophenderivat übergeführt werden. Bei diesem Versuche, für dessen Ausführung wir Hrn. Dr. Kopp zu bestem Danke verpflichtet sind, wurde in folgender Weise verfahren: 12 g *p*-Dimethoxystilben wurden mit 2 g Schwefel (der theoretischen Menge), während 10 Stunden auf 230° erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. Nach dem Erkalten wurde die braungefärbte Masse mit viel heissem Alkohol aufgenommen. Die beim Erkalten der Lösung abgeschiedenen Krystalle wurden zur weiteren Reinigung in wenig Benzol gelöst und aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Der so gewonnene Körper ist das Tetramethoxythionessal (Tetramethoxytetraphenylthiophen), $C_{32}H_{28}O_4S$. Es bildet farblose Nadeln, welche in Alkohol und Aether sehr schwer, leicht in Benzol löslich sind, und bei 217° schmelzen.

1) Diese Berichte 16, 2176.

2) Diese Berichte 24, 1456; Baumann und Klett, diese Berichte 24, 3311.

3) Ann. d. Chem. 227, 339.

4) Diese Berichte 25, 600.

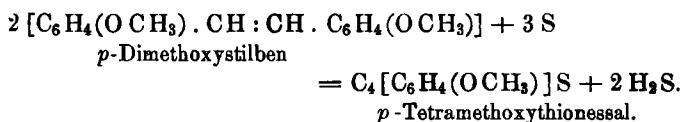
5) Diese Berichte 25, 603.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{28}O_4S$.

Procente: C 75.59, H 5.51, S 6.28.

Gef. » » 75.24, » 5.70, » 6.29.

Die Einwirkung des Schwefels und die Bildung des substituirten Thiophens erfolgt genau unter den gleichen Bedingungen, wie wir es bei der Darstellung des Thionessals aus Stilben beobachtet haben. Der Reactionsverlauf entspricht der folgenden Gleichung:



Es lag nahe, andere Körper, welche die Gruppe $\cdot CH : CH \cdot$ enthalten, in gleicher Richtung zu prüfen. Dabei zeigte sich, dass viele solcher ungesättigten Verbindungen beim Erhitzen mit Schwefel sehr leicht reagiren, während die gesättigten Kohlenwasserstoffe und die davon abgeleiteten Verbindungen selbst bei sehr hohen Temperaturen der Einwirkung des Schwefels gar nicht oder sehr schwer zugänglich sind. Zimmtsäure, Styrol, Eugenol, Oelsäure entwickeln beim Erhitzen mit Schwefel Ströme von Schwefelwasserstoff. Aus Zimmtsäure und Styrol entstehen dabei ganz glatt Thiophenderivate. Beide Körper liefern neben geringen Mengen von Nebenproducten 2 isomere Diphenylthiophene.

Die Einwirkung des Schwefels kann aber auch ohne eine wesentliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff vor sich gehen. Das ist z. B. der Fall, wenn man Zimmtsäureäthylester mit Schwefel erhitzt. Dabei entstehen dann naturgemäss keine Thiophenderivate, sondern Körper von ganz anderer Constitution.

1. Zimmtsäure und Schwefel.

50 g Zimmtsäure wurden mit 40 g Schwefel im Oelbade erhitzt. Bei 210° begann die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd, welche beim weiteren Erhitzen bis auf 240° noch zunahm. Bei dieser Temperatur wurde die Mischung so lange erhalten, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung fast ganz aufhörte, was nach 6—8 Std. der Fall war. Nach dem Erkalten wurde der zu einer strahligen Krystallmasse erstarrte, braungefärbte Rückstand mit viel Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten krystallisirten gelb gefärbte Tafeln und Blättchen, welche zwischen 117 und 125° schmolzen und beigemengten Schwefel enthielten, der durch Umkrystallisiren nicht völlig beseitigt werden konnte. Dieses gelang erst durch Kochen der weingeistigen Lösung der Substanz mit etwas Natronlauge und Bleiacetat. Hierbei handelt es sich nicht blos um die Entfernung von freiem Schwefel, sondern auch von organischen Verbindungen, welche den Schwefel in lockerer Bindung enthalten. Diese Stoffe kann man auch

dadurch entfernen, dass man die Substanz mit etwas Eisenpulver mengt und in einer Retorte destillirt. Das Destillat erstarrt alsbald zu einer nur schwach gefärbten Krystallmasse. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zeigte die erste Krystallisation den Schmelzpunkt von 126—128°. Ihre Analyse ergab Werthe, welche für das erwartete Diphenylthiophen, $C_{16}H_{12}S$ annähernd stimmen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}S$.

Procente: C 81.36, H 5.08, S 13.56.

Gef. » » 81.09, » 5.30, » 14.3.

Die weitere Untersuchung der schön krystallisirenden Substanz ergab bald, dass ein Gemenge von 2 Körpern vorlag, von welchen der eine höher schmelzende, in Aceton und in Alkohol schwerer löslich ist als der andere, welcher den niedrigeren Schmelzpunkt besitzt. Zur Trennung der beiden Körper verfährt man zunächst so, dass man das Gemenge aus Aceton, in welchem es leichter als in Alkohol sich löst, 2—3 mal umkrystallisirt.

Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle enthalten vorwiegend die Substanz vom höheren Schmelzpunkt. Um geringere Beimengungen der niedriger schmelzenden isomeren Verbindung zu beseitigen, werden die Krystalle mehrmals mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge von Weingeist ausgekocht. Diese Operation wird wiederholt, so lange der Schmelzpunkt des Produktes sich noch verändert. Zuletzt krystallisirt man wieder aus viel Weingeist oder aus Aceton, und erhält so grosse, durchsichtige, dünne Tafeln, deren Schmelzpunkt durch weitere Reinigungsversuche sich nicht mehr verändern lässt. Er liegt bei 152°. Die Analyse ergab die für ein Diphenylthiophen geforderten Werthe.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}S$.

Procente: C 87.36, H 5.08, S 13.56.

Gef. » » 81.40, 81.09, » 5.32, 5.30, » 13.84.

In der Literatur ist bis jetzt nur ein Diphenylthiophen verzeichnet, welches von Kapf und Paal¹⁾ beim Erhitzen von Diphenacil mit Phosphorpentasulfid gewonnen wurde. Nach der Art seiner Bildung kommt diesem Körper die Constitution des $\alpha\alpha'$ -Diphenyl-

thiophens zu: $S < \begin{array}{l} C(C_6H_5):CH \\ C(C_6H_5):\dot{C}H \end{array}$. Er schmilzt, wie der von uns

gewonnene Körper, bei 152—153°. Da auch die Löslichkeitsverhältnisse übereinstimmen, unterliegt es keinem Zweifel, dass diese Substanzen identisch sind.

Die Isolirung des hochschmelzenden Diphenylthiophens ist mit grossen Verlusten an Substanz verknüpft. Die Ausbeute an demselben lässt sich daher nicht genau angeben. Jedenfalls beträgt sie

¹⁾ Diese Berichte 21, 3058.

aber immer weniger als $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ von der Menge des niedriger schmelzenden Diphenylthiophens, welches gleichzeitig gebildet wird.

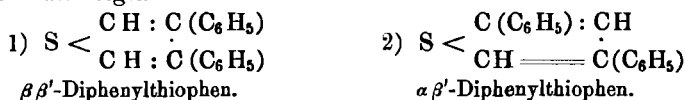
Das zweite Diphenylthiophen wurde durch wiederholtes UmkrySTALLISIREN der leichter löslichen Antheile aus heissem Weingeist gereinigt. Es bildet farblose glänzende Tafeln, welche in Aceton, Chloroform, Eisessig sich leicht lösen. In kaltem Weingeist ist es nur wenig leichter löslich als das oben beschriebene isomere Diphenylthiophen. Es schmilzt bei 119—120°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}S$.

Procente: C 81.36, H 5.08, S 13.56.
Gef. » » 81.09, » 5.30, » —

Beide Diphenylthiophene geben die Laubenheimer'sche und die Indophenin-Reaction. Letztere tritt etwas langsamer ein, als es beim Thiophen der Fall ist. Von den 4 der Theorie nach möglichen Diphenylthiophenen ist das $\alpha\alpha'$ -Diphenylthiophen der bei 152° schmelzende Körper, dessen Constitution von Paal nachgewiesen worden ist.

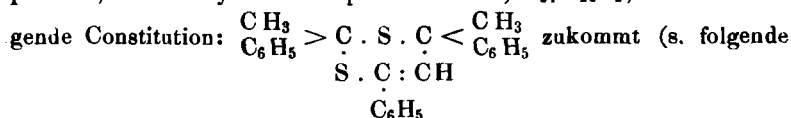
Für das zweite aus der Zimmtsäure gebildete Diphenylthiophen können die folgenden 2 Formeln in Betracht kommen:



Das vierte Diphenylthiophen, das $\alpha\beta$ -Derivat: $\text{S} \begin{array}{l} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array}$

kann aus der Zimmtsäure und aus dem Styrol bei der Einwirkung von Schwefel nicht gebildet werden; deshalb kommt die Erörterung dieser letzteren Constitution hier nicht in Betracht.

Eine später zu beschreibende Bildungsweise des Diphenylthiophens vom Schmp. 119° spricht dafür, dass dieser Körper das $\alpha\beta'$ -Diphenylderivat des Thiophens (Formel 2) sei. Dieser Körper entsteht nämlich aus einem Condensationsproducte des Trithioacetophenons, dem Anhydrotriacetophenondisulfid, $C_{24}H_{22}S_2$, welchem folgende Constitution:



Abhandlung). Dieser Körper zerfällt beim raschen Erhitzen in Styrol, Schwefelwasserstoff und Diphenylthiophen vom Schmp. 119°. Bei dieser Reaction ist nur die Bildung des $\alpha\beta'$ -Diphenylthiophens möglich, wenn man nicht Umlagerungen annehmen will, für welche Analogien oder überhaupt Wahrscheinlichkeitsgründe nicht bestehen.

3. Styrol und Schwefel.

Da die Bildung der Diphenylthiophene aus Zimmtsäure und Schwefel unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd erfolgt,

war es von vornherein wahrscheinlich, dass die Reaction dieselbe sein würde, wenn man Styrol und Schwefel auf einander einwirken liess. Da es hierbei aber möglich war, den Verlauf des Processes genauer als im ersteren Falle zu verfolgen, haben wir auch diesen Versuch ausgeführt, wobei wir als ein neues Product der Reaction das Aethylbenzol kennen lernten.

15 g Styrol, das nach der Methode von Fittig dargestellt war, wurden mit 7.5 g Schwefel im Oelbade in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühler erhitzt. Als die Siedetemperatur des Styrols erreicht war, hatte der Schwefel sich völlig gelöst. Die Flüssigkeit im Kölbchen blieb, während die Temperatur langsam gesteigert wurde, im Sieden. Die Menge des Styrols, welches beim Beginn der Reaction sich verflüchtigte, nahm dabei allmählich ab. Die ursprünglich schwachgelbe Flüssigkeit färbte sich braun und bei 190—195° hörte das Sieden ganz auf, woraus hervorgeht, dass jedenfalls kein freies Styrol mehr zugegen war. Bei 195° begann die Entwicklung von Schwefelwasserstoff, welche bei 210—225° sehr reichlich wurde. Nachdem die Temperatur über 200° gestiegen und die Schwefelwasserstoffentwicklung gut im Gange war, begann aufs Neue ein farbloses Oel sich zu verflüchtigen, das im Kühler verdichtet wurde und wieder zurückfloss. Als die Menge dieser flüchtigen Substanz sich weiter vermehrte und durch ihr Zurückfliessen in dem Kölbchen heftigstes Sieden bewirkte, wurde dieses Product abdestillirt. Nach zweimaliger Rectification wurde eine leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 133 bis 134° erhalten, welche ganz frei von Styrol war und reines Aethylbenzol darstellte:

Analyse: Ber. für C_8H_{10} .

Procente: C 90.56, H 9.43.

Gef. » » 90.82, » 9.67.

Der Inhalt des Kolbens wurde nun weiter 6 Stunden bei ca. 230° erhitzt, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff fast aufhörte. Der Rückstand erstarrte zu einer braunen strahligen Masse, welche in Aceton bis auf einen geringen Rest von Schwefel sich leicht löste. Die eingeeengte Acetonlösung gab mit Weingeist eine reichliche Krystallisation von Diphenylthiophenen, während eine geringe Menge einer harzigen Substanz, welche Schwefel in lockerer Bindung enthielt, in der Mutterlauge blieb.

Den Krystallen wurde der beigemengte Schwefel durch Kochen der weingeistigen Lösung mit Natronlauge entzogen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist und aus Aceton wurde als Hauptproduct das $\alpha\beta$ -Diphenylthiophen vom Schmp. 119° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}S$.

Procente: C 81.76, H 5.08.

Gef. » » 80.95, » 5.07.

Auch hier entsteht das isomere α' -Diphenylthiophen, aber in viel geringerer Menge als bei dem Zimmtsäureversuch beobachtet worden war.

Die Einwirkung des Schwefels auf das Styrol findet offenbar in der Art statt, dass zunächst ein Additionsproduct entsteht, das wir nicht isolirt haben. Erst dieses Additionsproduct von Styrol und Schwefel wird bei weiterem Erhitzen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Diphenylthiophene umgewandelt, wobei der Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel einen Theil der Substanz zu Aethylbenzol reducirt.

184. E. Baumann und E. Fromm: Ueber die Thioderivate der Ketone.

[III. Mittheilung ¹⁾.]

(Eingegangen am 8. April.)

In früheren Mittheilungen wurde gezeigt, dass Schwefelwasserstoff auf Aceton nur bei Gegenwart von Condensationsmitteln einwirkt. Reines Aceton oder wässrige Lösungen von Aceton werden durch Schwefelwasserstoff gar nicht angegriffen. Die Einwirkung erfolgt erst wenn Salzsäure oder Chlorzink oder andere condensirend wirkende Substanzen zugegen sind. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Aceton sehr wesentlich von der grossen Mehrzahl der Aldehyde, welche in wässriger oder weingeistiger Lösung sich direct mit Schwefelwasserstoff vereinigen. Die hierbei zunächst gebildeten Additionsproducte werden mehr oder weniger leicht weiter verändert, indem durch Wasseraustritt sauerstofffreie Körper gebildet werden. Es giebt nur wenige Aldehyde, welche in dieser Hinsicht sich anders verhalten, und mit Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung sich nicht direct verbinden. Zu diesen Ausnahmen gehörten der Traubenzucker und andere Aldosen, die in wässriger oder weingeistiger Lösung vom Schwefelwasserstoff nicht angegriffen werden. Dass diese Körper aber noch mit Mercaptanen sich vereinigen können, hat E. Fischer kürzlich gezeigt.

Wir haben neuerdings das Verhalten von verschiedenartig zusammengesetzten Ketonen in dieser Richtung geprüft, und fanden, dass Aethylmethylketon, Diäthylketon, Acetessigester, Methylhexylketon, Quindecylmethylketon, Pinakon, Acetophenon, Resacetophenon und Benzophenon mit Schwefelwasserstoff sich direct überhaupt nicht vereinigen, sich somit ebenso verhalten wie das Aceton.

¹⁾ Diese Berichte 22, 1035 und 2592.