

372. Alexander Nahke: Ueber Dithiénylphenylmethan und einige Nitro- und Amido-Derivate, sowie ihre Sulfonsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Univers.-Laborat. Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Töhl habe ich die Condensation von Thiophen mit Aldehyden eingehender studirt und theile in Folgendem die erhaltenen Resultate mit.

Der früheren Mittheilung¹⁾ habe ich hinzuzufügen, dass das Dithiénylphenylmethan sowie seine drei Mononitroderivate in weit besserer Ausbeute unter gleichzeitiger Vereinfachung des Verfahrens erhalten werden, wenn man anstatt der Extraction mit verdünntem Alkohol die Destillation mit überhitztem Wasserdampf anwendet. Dithiénylphenylmethan geht relativ am leichtesten über, verträgt jedoch die höchste Wasserdampf-temperatur, welche man hierbei am besten bis auf 190° steigert, während man den Kolben im Oelbad ebenfalls auf dieselbe Temperatur erhitzt. Handelt es sich um eins der besprochenen Nitroderivate, so steigert man die Wasserdampf-temperatur gegen Ende auf 200—210°; bei höherer Temperatur tritt theilweise Zersetzung ein unter Entwicklung von Schwefligsäure. Während mit Wasserdampf von 100° alle vier genannten Körper nur spurenweise übergehen, erreicht man auf jene Weise binnen kurzer Zeit eine vollkommene Isolirung der reinen Verbindungen von den im Kolben verbleibenden, schwarzen, kohligen Rückständen.

Aus 20 g Thiophen wurden so 8 g Dithiénylphenylmethan erhalten; ferner ergaben je 30 g Thiophen 30 g *m*-, 25 g *o*- und 26 g *p*-Nitroverbindung. Früher betrug die Ausbeute, mit Ausnahme der Metanitroverbindung, etwa nur ein Drittel der jetzigen.

Man vermeide bei Destillation der Nitroderivate, den Wasserdampfstrom zu unterbrechen, ohne das Oelbad zu entfernen, da sonst ein Verpuffen des Kolbeninhaltes stattfindet.

Das Baryumsalz der Dithiénylphenylmethantrisulfonsäure, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{SO}_3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_2\text{S} \cdot \text{SO}_3)_2\text{CH}]_2\text{Ba}_3$, enthält man auf folgende Weise: In 20 ccm durch Eis gekühlte, rauchende Schwefelsäure werden 1—2 g fein gepulvertes oder besser mit geglühtem und gewaschenem Sand verriebenes Dithiénylphenylmethan binnen kurzer Zeit eingetragen, und das Gemisch sofort in dünnem Strahle unter Umrühren in Eiswasser gegossen; man sättigt mit Baryumcarbonat und kocht auf. Setzt man das Eindampfen des Filtrates bis zur Extractconsistenz fort und lässt an der Luft trocknen, so erhält man das Baryumsalz mit 8 Molekülen Krystallwasser als amorphes Pulver, welches in

¹⁾ Diese Berichte 29, 2204.

Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol garnicht löslich ist. 0.4824 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 180° 0.0436 g an Gewicht.

Analyse: Ber. Procente: H₂O 9.34.
Gef. » » 9.04.

Analyse des bei 180° getrockneten Salzes:

Ber. Procente: Ba 29.37.
Gef. » » 29.03.

Erhitzt man das Salz auf 200°, so bräunt es sich und löst sich nicht mehr klar in Wasser.

Die freie Säure zersetzt sich beim Eindampfen ihrer Lösung.

Das Calciumsalz enthält lufttrocken ebenfalls 8 Moleküle Krystallwasser.

Analyse des bei 180° getrockneten Salzes:

Ber. Procente: S 28.93.
Gef. » » 28.74.

In analoger Weise werden die Salze der drei Nitrophenyl-dithiënylmethantrisulfonsäuren erhalten, welche lufttrocken ebenfalls Krystallwasser enthalten.

Analyse des bei 170—180° getrockneten metanitrophenyl-dithiënylmethantrisulfonsäuren Baryums.

Ber. Procente: Ba 27.64, S 21.52.
Gef. » » 27.09, » 20.86.

Das Kupfersalz ist ein äusserst hygroskopisches, grünes Pulver. Das Salz wurde bei 170—180° getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: Cu 15.01.
Gef. » » 14.46.

Es wurden ferner hergestellt das Natriumsalz, Calciumsalz sowie die Baryum- und Calcium-Salze der beiden anderen Nitroderivate.

m-Amidophenyl-dithiënyl-methan, C₆H₄NH₂.(C₄H₃S)₂CH.

6 g *m*-Nitrophenyldithiënylmethan werden in 80 ccm Alkohol gelöst, concentrirte Salzsäure und Zinn zugefügt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 1½—2 Stunden erwärmt; das Reaktionsgemisch wird noch heiss vom Zinn abfiltrirt, noch mit etwa 50 ccm concentrirter Salzsäure versetzt, bei eintretender Trübung abermals bis zur Lösung erwärmt und zur Krystallisation stehen gelassen. Man erhält 7.5 g Zinndoppelsalz der Base in schön ausgebildeten Nadelbüscheln, welche bei 210—220° unter Schwärzung sich zersetzen.

Dieses Zinndoppelsalz ist in wenig heissem Wasser löslich, während es beim Verdünnen der Lösung dissociirt. Aus demselben kann man die Base durch Abscheiden mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether gewinnen; am zweckmässigsten zersetzt man es jedoch

mit einer warmen Lösung von Natriumacetat und schüttelt mit Aether aus. Nach Verdampfen des Aethers hinterbleibt das Metaamidophenyldithienylmethan als ein gelbes Oel, welches nach und nach vollkommen zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Aus Petroläther erhält man es in weissen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt $73-74^{\circ}$; löslich in Benzol, Chloroform, heissem Alkohol. Die Ausbeute beträgt 3.6 g; es ist eine schwache Base, deren Salze in Wasser dissociiren. Das HCl-Salz bildet farblose Nadeln, die sich an der Luft röthen und bei $225-235^{\circ}$ zersetzen; seine salzsaure Lösung, mit Arsensäure erhitzt, giebt eine intensiv violette Färbung.

Die heisse salpetersaure Lösung des Salzes wurde mit Silbernitrat versetzt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.54.
Gef. » » 11.05.

Aus dem Filtrat vom Chlorsilber krystallisirt beim Erkalten das salpetersaure Salz der Base fast quantitativ in farblosen Nadelchen aus.

Analyse: Ber. Procente: N 8.38.
Gef. » » 9.29.

Das Platindoppelsalz, $(C_6H_4NH_2 \cdot (C_4H_3S)_2CH \cdot HCl)_2PtCl_4$, erhält man, wenn man eine warme salzsaure Lösung der Base mit Platinchloridlösung versetzt, welche vorher ebenfalls mit Salzsäure vermischt wurde. Beim Erkalten krystallisirt es in gelben Blättchen aus.

Analyse: Ber. Procente: Pt 20.44.
Gef. » » 20.09.

Die Acetylverbindung der Base, $(C_6H_4NH \cdot CH_3CO) \cdot (C_4H_3S)_2CH$, erhält man durch mehrstündiges Erhitzen derselben mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Man schüttelt das Reactionsproduct mit Wasser und krystallisirt die ausgeschiedene halb feste Masse aus Alkohol um. Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 115° .

Analyse: Ber. Procente: S 20.45.
Gef. » » 20.83.

Während die Salze der nicht acetylrten Base im Wasser schon dissociiren, wird die Acetylverbindung erst beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge in ihre Componenten zerlegt.

Das *p*-Amidophenyl-Dithienylmethan erhält man, analog der *m*-Verbindung, durch Reduction des entsprechenden Nitroderivates mittels Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung zunächst ebenfalls als Zindoppelsalz, dessen Lösung man mittels Natriumacetat zersetzt und durch Aether extrahirt; die Base hinterbleibt beim Verdampfen des Aethers als bald erstarrendes Oel. Aus Petroläther

krystallisirt sie in farblosen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 84—85°. Das salzsaure Salz bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 205—215°.

Analyse des HCl-Salzes:

Ber. Procente: Cl 11.54.
Gef. » » 11.49.

Das salpetersaure Salz krystallisirt aus der heissen salpetersauren Lösung der Base in farblosen Nadelchen, welche in kaltem salpetersaurem Wasser fast unlöslich sind.

Die Acetylverbindung der Base erhält man durch Vermischen der auf dem Wasserbade geschmolzenen Verbindung mit Essigsäureanhydrid; die Reaction tritt augenblicklich ein, indem das Gemisch erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in farblosen Blättchen, die bei 142—143° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser erweichen dieselben nach und nach; schneller tritt die Verseifung beim Kochen mit verdünnter Natronlauge ein.

Analyse: Ber. Procente: S 20.45.
Gef. » » 20.67.

Das *o*-Amidophenyl-dithiénylmethan erhält man durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mittels Zinkstaub in alkoholischer Essigsäurelösung auf dem Wasserbade. Nach mehreren Stunden ist die Reaction vollendet. Die heiss filtrirte Lösung wird mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt die Base als Oel, welches erst nach längerer Zeit erstarrt und dann aus Petroläther in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 59—60° krystallisirt; die Ausbeute ist geringer, als die der *m*- und *p*-Derivate. Das salzsaure Salz erhält man am besten, indem man die Base in wenig heissem Alkohol löst und starke Salzsäure zufügt; farblose Nadeln, welche ebenso wie die analogen *m*- und *p*-Salzsäuresalze in Wasser vollkommen dissociiren.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.54.
Gef. » » 10.96.

Das salpetersaure Salz krystallisirt aus der heissen salpetersauren Lösung der Base in farblosen Nadelchen, die in kaltem salpetersaurem Wasser fast unlöslich sind.

Das Platindoppelsalz erhält man aus der heissen salzsauren Lösung der Base durch Zusatz von salzsaurer Platinchloridlösung in Form gelber Blättchen.

Die Acetylverbindung der Base erhält man durch Erwärmen derselben mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Aus Alkohol krystallisirt sie in farblosen Blättchen, die zwischen 153 und 154° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: S 20.45.
Gef. » » 20.99.

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird die Acetylverbindung in ihre Componenten gespalten.

Die Baryumsalze der *o*-, *m*- und *p*-Amidophenyl-dithienylmethantrisulfonsäuren erhält man durch Eintragen der fein gepulverten Amidoverbindungen in durch Eis gekühlte rauchende Schwefelsäure, Sättigen durch Baryumcarbonat, Aufkochen und Eindampfen des Filtrates. Zur Analyse wurden die Salze mehrere Stunden bei 160–170° getrocknet. Die Salze stellen amorphe Pulver dar, welche beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung verkohlen. In Wasser sind sie sehr leicht löslich, unlöslich in absolutem Alkohol.

Analyse des Meta-Derivates:

Ber. Procente: Ba 28.80.

Gef. » » 29.28.

Analyse des Para-Derivates:

Ber. Procente: Ba 28.80.

Gef. » » 29.22.

373. A. Nahke: Ueber die Condensation von Jodthiophen mit Benzaldehyd, sowie von Thiophen mit einigen Aldehyden.

[Mittheilung aus dem chem. Univers.-Laborat. Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

In ähnlicher Weise wie Dithiénylphenylmethan erhält man Dijoddithiényl-phenylmethan, $C_6H_5.(C_4H_2JS)_2CH$, durch Condensation von Jodthiophen mit Benzaldehyd. Man verfährt folgendermaßen: 15 g Jodthiophen werden mit 8 g Benzaldehyd und 15 g Chloroform vermischt, etwa 25 g Phosphorpentoxyd zugefügt und das Gemisch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt; nach dem Erkalten wird das überschüssige Phosphorsäureanhydrid mit Wasser zersetzt, das Gemisch mit Chloroform ausgeschüttelt und, nach Verdampfen des letzteren, in wenig Aether gelöst. Durch Zusatz von etwa dem dreifachen Volum Petroläther und kräftiges Schütteln wird hierauf ein dunkles Harz abgeschieden; man gießt von demselben ab, verdampft den Aether und befreit das zurückbleibende Oel durch kurze Zeit andauernden Wasserdampfstrom von überschüssigem Benzaldehyd und Jodthiophen. Nun fügt man wenig Aether und Alkohol zu und lässt zur Krystallisation stehen. Aus Aether umkrystallisirt, bildet das Dijoddithiényl-phenylmethan kleine, abgestumpfte, weisse Nadeln vom Schmp. 89°. Die Ausbeute beträgt 4 g; leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: J 49.90, S 12.62.

Gef. » » 49.79, » 13.00.