

Durch Kondensation mit Phenolnatrium in alkoholischer Lösung entsteht das

*o*-[ $\gamma$ -Phenoxy-propyl]-benzocnitril,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ , das unter 23 mm Druck bei  $210^\circ$  als hellgelbes Öl destilliert,

0.2236 g Sbst.: 0.6616 g  $\text{CO}_2$ , 0.1230 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1300 g Sbst.: 7 ccm N ( $20^\circ$ , 764 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$ . Ber. C 81.01, H 6.33, N 5.91,  
Gef. » 80.70, » 6.15, » 6.15,

und mit alkoholischem Kali zur *o*-[ $\gamma$ -Phenoxy-propyl]-benzoesäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$  (Schmp.  $120^\circ$ ), verseift werden kann.

0.0841 g Sbst.: 0.2301 g  $\text{CO}_2$ , 0.0474 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 75.0, H 6.25.  
Gef. » 74.65, » 6.31.

Bei der Reduktion des Chlorpropyl- und Phenoxypropyl-benzonitrils konnten greifbare Mengen säurelöslicher Produkte nicht isoliert werden: die Nitrilgruppe fällt fast ausschließlich der Verseifung anheim.

#### Methylal und $\gamma$ -Phenylpropyl-amin.

Wird  $\gamma$ -Phenylpropyl-amin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$ , in salzsaurer Lösung mit Methylal unter denselben Bedingungen behandelt, wie sie Pictet und Spengler<sup>1)</sup> beim Phenyläthyl-amin angewandt haben, so erhält man nach dem Eindampfen und Alkalischemachen ein zähes, nicht destillierbares, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Produkt. Es liefert eine gleichfalls zähe, in Äther nur wenig lösliche Nitrosoverbindung, so daß mit Methylal zweifellos keine Verknüpfung des Stickstoffs mit dem *ortho*-ständigen C-Atom des Benzolrings durch die  $\text{CH}_2$ -Brücke, sondern eine kompliziertere Umwandlung erfolgt.

#### 448. P. Friedlaender und St. Kielbasinski:

##### Über Bis-Phenylthiophen-Indigo.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule zu Darmstadt.]

(Eingegangen am 12. November 1912.)

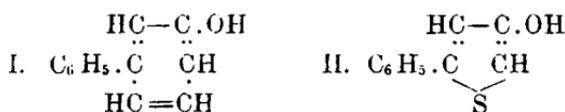
Nach allen bisherigen Erfahrungen läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß beim Indigoblau und analogen aromatischen Farbstoffen die innige Vereinigung der chromophoren Gruppen mit den beiden Benzolkernen einen wesentlichen Einfluß auf die Farbstärke wie auf die Stabilität des Moleküls ausübt. In welchem

<sup>1)</sup> B. 44, 2030 [1911].

Maße beides bei rein aliphatischen, analog aufgebauten Komplexen erhalten bleibt, ist a priori nicht vorauszusehen.

Speziell in der Thiophen-Reihe hätte man bei der großen Ähnlichkeit des Thiophens mit dem Benzol eine beständige *o*-chinoide Atomgruppierung, wie sie die indigoiden Farbstoffe besitzen, kaum erwarten dürfen. In der Tat scheinen aber gerade in dieser Hinsicht die Unterschiede der beiden Ringkomplexe recht groß zu sein, wenn wir sie vorläufig auch nur an einem substituierten Thiophen feststellen konnten.

Das von P. Jacobson und A. Loeb<sup>1)</sup> beschriebene *m*-Oxydiphenyl (I) zeigt gar keine Neigung in *o*-chinoide Derivate überzugehen.



Es liefert weder bei der Oxydation oder bei der Einwirkung von Isatinanilid indigoide Farbstoffe, noch vereinigt es sich mit Aldehyden zu indogenidartigen Verbindungen, noch gibt es mit salpetriger Säure ein *o*-Chinonoxim.

Im Gegensatz hierzu verlaufen diese Reaktionen bei dem analogen 5-Phenyl-3-oxy-thiophen (II) leicht und glatt, und der bei der Oxydation entstehende Bis-phenylthiophen-»Indigo« (V) besitzt eine solche Beständigkeit, daß sich erwarten läßt, daß auch der unsubstituierte Bisthiophenindigo und der entsprechende Bis-pyrrol-indigo existenzfähig sein werden. Hierüber sind Versuche bereits im Gange.

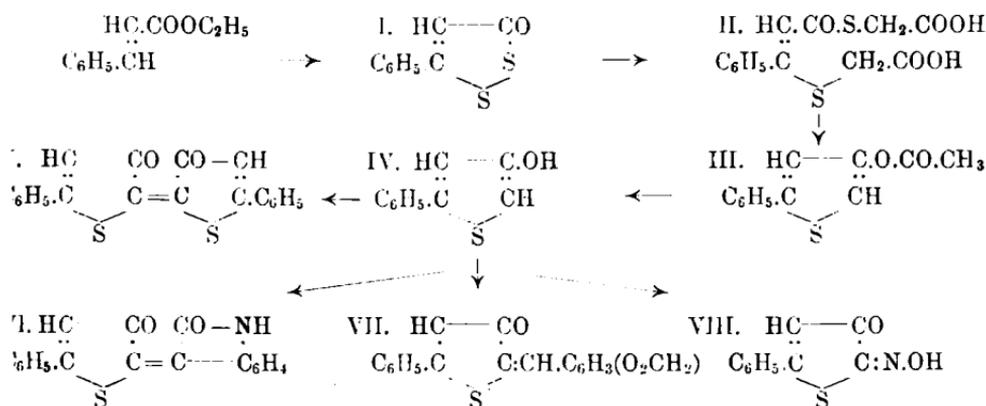
Wir gelangten zu dem Farbstoff auf folgendem Wege:

Durch Erhitzen von Zimtsäureester mit Schwefel erhielten E. Baumann und E. Fromm<sup>2)</sup> eine Verbindung, für welche sie, namentlich auf Grund ihrer leichten Spaltbarkeit in Acetophenon (durch Alkalien), die Formel eines Disulfids der Thiobenzoylthioessigsäure (I), s. u., wahrscheinlich machen konnten. Wir fanden, daß dieses Disulfid sich durch Schwefelnatrium aufspalten läßt und dann durch Einwirkung von Chlor-essigsäure eine Säure von der Zusammensetzung II (s. u.) liefert, welche beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat unter Ringschließung und Abspaltung von Thioglykolsäure in Phenyl-acetoxy-thiophen (III) übergeht. Das aus diesem durch Verseifen erhaltliche Phenyl-oxy-thiopheu (IV) verhält sich in vielen Reaktionen durchaus analog dem

<sup>1)</sup> B. 36, 4085 [1903]. Wir sind Hrn. Prof. Jacobson für die Überlassung eines Musters zu Dank verpflichtet.

<sup>2)</sup> B. 30, 111 [1897].

Oxy-thionaphthen, läßt sich mit aromatischen Aldehyden, mit Isatin usw. zu Farbstoffen (VI, VII) vereinigen, liefert mit salpetriger Säure ein Chinonoxim (VIII) und wird durch alkalische oder saure Oxydationsmittel glatt in den Bis-phenylthiophen-»Indigo« (V) übergeführt.



Disulfid der Thiobenzoyl-thioessigsäure (Formel I).

In derselben Ausbeute, aber etwas schneller und bequemer als nach den Angaben von Baumann und Fromm erhielten wir die Verbindung nach folgender etwas modifizierter Vorschrift:

100 g Zimtsäureäthylester wurden mit 100 g Schwefel 4 Stdn. auf 250° (mit kurzem Kühlrohr und absteigendem Kühler) erhitzt. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Schmelze wird zwischen Filtrierpapier scharf abgepreßt, mit Aceton extrahiert und von überschüssigem Schwefel getrennt. Der Verdampfungsrückstand der Acetonlösung liefert beim Umkrystallisieren aus 50-prozentiger Essigsäure unter Anwendung von etwas Tierkohle das Disulfid in Form hellgelber, langer Nadeln, welche die von Baumann und Fromm angegebenen Eigenschaften besitzen. Die Reaktion verläuft jedoch nicht quantitativ, sondern liefert nur 40—45% des Ausgangsmaterials.

#### Spaltung des Disulfids.

60 g Disulfid wurden in 300 g auf dem Wasserbade geschmolzenes Schwefelnatrium eingetragen und kurze Zeit erwärmt, wobei es sich vollständig mit braungelber Farbe auflöst. Die so erhaltene, mit wenig Wasser versetzte und etwas abgekühlte Lösung wird hierauf in eine sehr konzentrierte, mit Soda neutralisierte Lösung von 250 g Chlor-essigsäure unter Rühren und Abkühlen eingetragen. Eine kleine Menge von unverändertem Disulfid scheidet sich hierbei in gelblichen Krystallen ab und kann, abfiltriert, zu einer neuen Operation benutzt werden. Das kaum gefärbte Filtrat wird hierauf mit verdünnter Salz-

säure bis zur Kongoreaktion angesäuert und die zunächst ölige, bald krystallinisch erstarrende Abscheidung (42 g) durch Aufstreichen auf Ton getrocknet und event. von etwas öligen Verunreinigungen durch Anrühren mit wenig kaltem Eisessig und Absaugen befreit. Zur völligen Reinigung wird diese Verbindung aus Eisessig umkrystallisiert, aus dem sie sich in breiten Nadeln ausscheidet, die unter vorhergehendem Erweichen bei 156° schmelzen.

0.2046 g Sbst.: 0.3702 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O. — 0.2963 g Sbst.: 0.5365 g CO<sub>2</sub>, 0.1136 g H<sub>2</sub>O. — 0.2021 g Sbst.: 0.3037 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3122 g Sbst.: 0.4585 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 49.97, H 3.87, S 20.54.  
Gef. » 49.34, 49.38, » 4.10, 4.29, » 20.64, 20.20.

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, weniger in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Benzolkohlenwasserstoffen und Ligroin. Aus viel heißem Wasser krystallisiert sie (am besten unter Zusatz von etwas Salzsäure) in schönen, farblosen Nadelchen; von wäßrigen Alkalien und Säuren wird sie beim Kochen nicht angegriffen.

Die Aufspaltung des Disulfids gelang mit anderen Reduktionsmitteln wie alkalischem Hydrosulfit, Zinkstaub und Ammoniak usw. schlecht, da hierbei anderweitige Zersetzungen eintreten. Auch mit Schwefelnatrium verläuft die Reaktion nicht quantitativ. Bei kurzer Einwirkung von weniger als der angegebenen Menge Schwefelnatrium läßt die mit Wasser verdünnte Lösung nach kurzem Stehen erhebliche Mengen unveränderten Disulfids wieder ausfallen. Vermutlich ist zunächst die Bildung eines wasserlöslichen Additionsproduktes von Disulfid und Schwefelnatrium mit der Atomgruppierung  $\cdot\text{S}\cdot\text{S}\begin{matrix} \text{Na} \\ \diagdown \\ \text{SNa} \end{matrix}$  anzunehmen, das durch Wasser dissoziiert wird. Bei zu langer Einwirkung überschüssigen Schwefelnatriums treten dagegen wieder weitergehende Zersetzungen ein.

#### 5-Phenyl-3-oxo-thiophen (Formel IV).

Die Ringschließung der Säure zu einem Thiophenderivat erfolgt am einfachsten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Nach verschiedenen Versuchen empfiehlt sich folgendes Verfahren als das beste:

20 g der Säure werden in eine erwärmte Mischung von 20 g Natriumacetat und 75 g Essigsäureanhydrid eingetragen und bis zur Beendigung einer lebhaften Kohlensäureentwicklung auf dem Wasserbade erhitzt. Die bräunlich gefärbte Lösung wird nach dem Verjagen des überschüssigen Essigsäureanhydrids (in einer Schale auf dem Wasserbade) mit Wasser versetzt,

die zunächst ölig abgeschiedene, schnell krystallinisch erstarrende Masse mit warmem Ligroin aufgenommen und mit Sodalösung durchgeschüttelt, welche dunkelgefärbte Verunreinigungen beseitigt. Die Ligroinlösung hinterläßt beim Verdunsten bräunlich gefärbte Nadeln (11 g), die zur Reinigung aus viel Petroläther oder wenig Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden. Aus letzterem Lösungsmittel scheiden sich breite, farblose, kompakte Tafeln vom Schmp. 75° ab, die sich bei der Analyse als das Acetylderivat des Phenyl-oxy-thiophens erwiesen.

0.1960 g Sbst.: 0.4810 g CO<sub>2</sub>, 0.0770 g H<sub>2</sub>O. — 0.2026 g Sbst.: 0.4920 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O. — 0.2708 g Sbst.: 0.2936 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 66.01, H 4.62, S 14.7.

Gef. » 66.93, 66.23, » 4.39, 4.88, » 14.89.

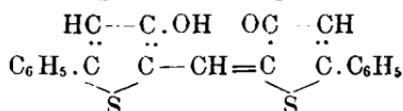
Die Verbindung ist in Wasser kaum löslich, leicht in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und zeigt ein hervorragendes Krystallisationsvermögen. Sie ist mit Wasserdampf etwas flüchtig (wobei partielle Verseifung eintritt) und destilliert bei trockenem Erhitzen fast unzersetzt. Von Mineralsäuren wie von Alkalien wird die Acetylgruppe leicht abgespalten. Zur Darstellung des Phenyl-oxy-thiophens wird die alkoholische Lösung in der Kälte oder unter gelindem Erwärmen bis zur vollständigen Wasserlöslichkeit mit verdünnter, wäßriger Natronlauge versetzt. Beim Ansäuern in der Kälte fällt das Verseifungsprodukt in feinen Nadelchen aus, die zur Reinigung aus Äther und Ligroin umkrystallisiert werden. Schmp. 78°.

0.2108 g Sbst.: 0.5296 g CO<sub>2</sub>, 0.0940 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>OS. Ber. C 68.13, H 4.58.

Gef. » 68.52, » 4.98.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, etwas schwerer in Ligroin, schwer in kaltem Wasser. Von Ätzalkalien wird sie schon in der Kälte leicht gelöst. Die Lösung in konzentrierter Natronlauge färbt sich beim Eintrocknen intensiv blauviolett unter Bildung kleiner Mengen eines schwer löslichen Natriumsalzes, das aus seiner alkoholischen, violetten Lösung in kleinen, kupferglänzenden Nadelchen krystallisiert. Durch Mineralsäuren tritt ein Farbumschlag nach gelbrot ein. Die Erscheinung ist so ähnlich der von uns am Oxy-thionaphthen beobachteten<sup>1)</sup>, daß wohl auch hier die Entstehung einer analogen Verbindung



anzunehmen ist.

<sup>1)</sup> P. Friedlaender und St. Kielbasinski, B. 44, 3100 [1911].

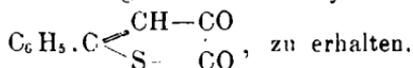
Phenyl-oxy-thiophen ist mit Wasserdampf erheblich schwerer flüchtig als Oxythionaphthen und geht damit in schönen, kleinen, farblosen Nadeln über. Beim Erwärmen der ätzalkalischen Lösung mit Dimethylsulfat entsteht ein flüchtiger, intensiv nach Diphenyl riechender Methyläther. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird die oben beschriebene Acetylverbindung erhalten.

Gießt man die mit einem Molekül Natriumnitrit versetzte alkalische Lösung des Phenyl-oxy-thiophens in kalte, verdünnte Salzsäure, so scheidet sich quantitativ ein braungelber Niederschlag des Chinonoxims (Formel VIII) aus, das aus viel Alkohol bei Zusatz von Wasser in breiten, schwach bräunlichgelben Nadeln vom Schmp. ca. 216° krystallisiert.

0.1803 g Subst.: 11.5 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{10}H_7NO_2S$ . Ber. N 6.83. Gef. N 7.16.

Die Erscheinungen bei der Reduktion der alkalilöslichen Verbindung mit Zinkstaub, Eisen und Essigsäure resp. Mineralsäuren sind durchaus analog mit denen der Reduktion des Nitroso-oxy-thionaphthens<sup>1)</sup>. Es entstehen Reduktionsprodukte, die sich an der Luft namentlich bei Abwesenheit von Mineralsäuren intensiv blaugrün färben. Es gelang jedoch nicht, aus der farblosen, sauren Reduktionsflüssigkeit durch Oxydation mit Eisenchlorid das Diketon,



Ebensowenig konnte diese Verbindung nach dem von Pummerer<sup>2)</sup> beschriebenen Verfahren erhalten werden, nämlich durch Kondensation von Phenyloxythiophen mit Nitrosodimethylanilin zu einem Anilid und Spaltung desselben mit Säuren, da sich keine glatte Umsetzung mit Nitrosodimethylanilin in alkoholisch-alkalischer Lösung erzielen<sup>3)</sup> ließ.

Es gelang auch nicht, das Anilid über ein Bromierungsprodukt des Oxythiophens darzustellen. Beim Bromieren von Phenyl-oxy-thiophen resp. dessen Acetylverbindung in Eisessig oder Chloroform in der Kälte, die unter Bromwasserstoff-Entwicklung sehr energisch verläuft, wurde ein einheitliches, gut krystallisierendes Produkt nur bei Anwendung von 3 Mol. Brom erhalten. Es krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff oder Ligroin in bräunlichgelben, derben Prismen oder Tafeln, die unter vorheriger Zersetzung bei 134° schmelzen und die Zusammensetzung  $C_{10}H_5Br_3OS$  besitzen.

<sup>1)</sup> A. Bezdzik, P. Friedlaender und P. Koeniger, B. 41, 238 [1908].

<sup>2)</sup> B. 43, 1370 [1910].

0.2887 g Sbst.: 0.3866 g AgBr. — 0.3314 g Sbst.: 0.4490 g AgBr.  
Ber. Br 58.0. Gef. Br 57.0, 57.66.

Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Natriumacetat scheiden sich feine, rote Nadelchen aus, die aus Xylol in derben, rubinroten Prismen krystallisieren und vermutlich einen bromierten Diphenyl-thiophen-indigo darstellen. Da das Bromprodukt, dem vermutlich die Formel  $C_6H_5.C \begin{cases} CBr-CO \\ S \dots CBr_2 \end{cases}$  zukommt, mit Anilin nicht in glatter Weise reagierte, wurde es nicht näher untersucht.

Gegen Reduktionsmittel erwies sich Phenyl-oxy-thiophen sehr viel beständiger als Oxy-thionaphthen, auch bei längerem Kochen mit Eisessig und Zinkstaub konnte es nicht in das bereits bekannte Phenyl-thiophen übergeführt werden.

Mit aromatischen Aldehyden reagiert es außerordentlich leicht. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Piperonal und etwas Salzsäure tritt eine intensiv gelbrote Färbung ein und nach kurzer Zeit scheiden sich lange, gelbe Nadeln aus, die aus viel Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 196°.

Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, in Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

0.3310 g Sbst.: 0.2474 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S (Formel VII). Ber. S 10.4. Gef. S 10.26.

#### Bis-5-Phenyl-2-thiophen-Indigo (Formel V).

Versetzt man eine alkalische Lösung von Phenyl-oxy-thiophen mit Ferricyankalium, so fällt der Farbstoff als amorpher, schwer filtrierbarer Niederschlag aus. Direkt krystallisiert in Form haarfeiner roter Nadelchen, erhält man ihn beim Versetzen der mit Salzsäure angesäuerten heißen alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid. Er ist in niedriger siedenden Lösungsmitteln schwer löslich, leichter in heißem Xylol und Eisessig, leicht in Nitrobenzol und krystallisiert daraus in bräunlichroten glänzenden Nadelchen vom Schmp. 280°.

0.1961 g Sbst.: 0.2569 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 18.41. Gef. S 18.0.

Die Farbe seiner Lösungen ist gelbstichiger als die des Thioidigos; konzentrierte Schwefelsäure löst ihn ohne Veränderung mit violettblauer Nuance, die auf Zusatz von rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer wasserlöslichen Sulfonsäure nach violettrot umschlägt. In alkalischer Hydrosulfitlösung löst er sich zu einer gelblichen Küpe, die eine starke grüngelbe Fluorescenz zeigt und sich an der Luft mit einer braunroten Blume bedeckt. Bicarbonat scheidet eine farblose Leukoverbindung aus, die in alkalischer Lösung kaum

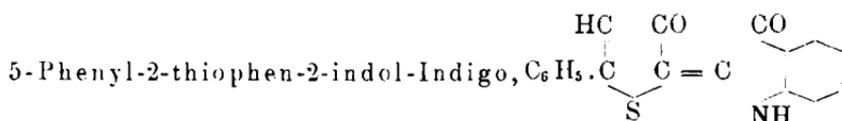
Affinität zur Baumwollfaser besitzt und sie nach dem Verhängen nur schwach bräunlichrot färbt. Beim Erhitzen sublimiert der Farbstoff unter Entwicklung eines gelben Dampfes mit partieller Zersetzung.

5-Phenyl-2-thiophen-3-indol-Indigo (Formel VI).

Der Farbstoff bildet sich außerordentlich leicht und glatt, wenn man äquimolekulare Mengen von Isatin und Phenyl-oxy-thiophen in alkoholischer Lösung mit Salzsäure oder etwas Soda erwärmt, wobei die Flüssigkeit zu einem Brei feiner langer violetter Nadeln erstarrt, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind und aus Nitrobenzol in bräunlich ziegelroten Krystallen erhalten werden. Schmelzpunkt bei 281° (Zersetzung).

0.1442 g Sbst.: 0.1142 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2024 g Sbst.: 0.1603 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>SN. Ber. S 10.5. Gef. S 10.87, 10.8.

Der in Schwefelsäure violettrot lösliche Farbstoff gibt mit Hydro-sulfit eine gelbliche Küpe, aus der Baumwolle braun angefärbt wird. Der isomere



wurde in üblicher Weise durch Kochen einer Lösung von Isatin-anilid mit Phenyl-oxy-thiophen in Essigsäureanhydrid erhalten und scheidet sich schon während des Erhitzens in dunkelvioletten, feinen, schwer löslichen Nadelchen aus, die von konzentrierter Schwefelsäure mit violettstichig blauer Farbe aufgenommen werden.

**449. Hans Stobbe: Lichtreaktionen des Cinnamyliden-benzylcyanids, der α-Phenyl-cinnamyliden-essigsäure und der beiden Cinnamyliden-essigsäuren.**

(Eingegangen am 9. November 1912.)

Zu den Butadien-Derivaten<sup>1)</sup>, die in den verflossenen zwei Jahren gemeinsam mit Hrn. Nicolaus Barbaschinow untersucht worden sind, gehört zunächst das Cinnamyliden-benzylcyanid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CN. Dieses dunkelgelbe Cyanid wird bei der Belichtung seiner benzolischen oder Chloroform-Lösungen zum großen Teile in ein Harz, daneben aber auch durch Photo-Oxydation in

<sup>1)</sup> B. 44, 870 Anm. [1911].