

### 403. Victor Meyer und Hans Kreis: Untersuchungen über die Thiophengruppe.

(Eingegangen am 14. August.)

Anschliessend an die, kürzlich<sup>1)</sup> von dem Einen von uns gemachten Mittheilungen über Thiophen und einige seiner Derivate, erlauben wir uns, heute über den weiteren Verlauf dieser Untersuchungen zu berichten.

In der ersten Mittheilung wurde die Bereitungsweise des Thiophens aus dem Theerbenzol mitgetheilt, und wurden beschrieben:

Thiophen,  $C_4H_4S$ , Sdp.  $84^\circ$ , spec. Gew. 1.062.

Monobromthiophen,  $C_4H_3BrS$ , Sdp.  $149-151^\circ$ , spec. Gew. 1.652.

Dibromthiophen,  $C_4H_2Br_2S$ , Sdp.  $210.5-211^\circ$ , spec. Gew. 2.147.

Wir haben seither von den Substitutionsprodukten noch das

#### Tetrabromthiophen, $C_4Br_4S$ ,

dargestellt. Dieser prächtig krystallisirende Körper wurde erhalten, indem man die über  $220^\circ$  siedenden, von der Bereitung des Dibromthiophens herrührenden Fraktionen mit einem Ueberschuss von Brom 24 Stunden lang stehen liess. Das Brom wirkt darauf schon in der Kälte sehr lebhaft und unter starker Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Broms hinterbleibt eine gelbe Krystallmasse, welche durch Pressen auf Thonplatten von anhängendem Oele befreit und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol im Zustande der Reinheit erhalten wird. Immerhin sind die aus heisser, alkoholischer Lösung beim Erkalten anschliessenden Krystalle noch ein wenig gelblich gefärbt. Vollkommen rein und blendend weiss erhält man das Tetrabromthiophen, wenn man es destillirt und das Destillat noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Es schießt dann in zolllangen, weissen, stark glänzenden Nadeln an.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $112^\circ$ ; der Körper siedet fast unzer setzt bei  $326^\circ$  (corr.)

Die Analyse stimmt auf die Formel  $C_4Br_4S$ .

Berechnet für $C_4Br_4S$	Gefunden
Br 80.00	79.87 pCt.

#### Thiophensulfosäure, $C_4H_3S\cdots SO_3H$ .

Die Gewinnung des thiophensulfosauren Bleies aus Theerbenzol ist bereits in der ersten Abhandlung beschrieben.

Aus dem Bleisalz erhielten wir die freie Sulfosäure durch Ausfällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der filtrirten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1465.

Lösung. Es hinterblieb eine zerfliessliche, krystallinische Masse von sehr stark sauren Eigenschaften. Bei der trocknen Destillation liefert sie reines Thiophen. Das

#### Thiophensulfochlorid, $C_4H_3S---SO_2---Cl$ ,

erhält man genau nach demjenigen Verfahren, welches zur Gewinnung des Benzolsulfochlorides aus benzolsulfosaurem Natrium führt.

Thiophensulfosaures Natrium wurde gepulvert und mit einem Ueberschuss von Phosphorpentachlorid verrieben. Sofort trat heftige Reaktion ein. Als diese vorüber, wurde durch gelindes Erhitzen das entstandene Phosphoroxychlorid grösstentheils verjagt und die Masse in kaltes Wasser gegossen, wobei sich reichliche Mengen von Oel abschieden.

Extrahirt man dann mit Aether, so erhält man nach Verdunsten desselben ein gelbes, schweres Oel, das in kaltem Wasser fast unzer setzt bleibt und einen Geruch besitzt, der nicht von demjenigen des Benzolsulfochlorides unterschieden werden kann. Wir haben das Thiophensulfochlorid vorläufig nicht genauer untersucht, sondern es sogleich zu

#### Thiophensulfamid, $C_4H_3S---SO_2---NH_2$ ,

verarbeitet. Das Sulfochlorid wird mit Ammoncarbonat zerrieben, unter zeitweiligem Erwärmen, bis die Masse ganz fest geworden. Man wäscht dann mit kaltem Wasser aus, löst in heissem auf, kocht mit Thierkohle und filtrirt heiss. Beim Erkalten erstarrt das Filtrat zu einem Brei von feinen, weissen Krystallen. Wird dieses Produkt abgesaugt und nochmals umkrystallisirt, so erhält man das Sulfamid rein. Die Analyse bestätigte die Formel  $C_4H_3S---SO_2---NH_2$ .

Berechnet für $C_4H_3S_2O_2---NH_2$	Gefunden
N 8.58	8.68 pCt.
S 39.26	39.24 »

Es schmilzt bei  $141^0$  und ist dem Benzolsulfamid äusserst ähnlich.

#### Thiophennitril, $C_4H_3S---CN$ .

Zur Umwandlung der Thiophensulfosäure in die entsprechende Carbonsäure bedienen wir uns der Methode von Merz. Destillirt man thiophensulfosaures Kalium mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz, so erhält man ganz wie bei Anwendung eines benzolsulfosauren Salzes ein nach bitteren Mandeln riechendes Oel. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber im Erfolg dieser Operation. Während bei der Benzolsulfosäure die Ausbeute eine sehr bedeutende ist, bildet sich hier nur wenig Nitril. Ein erheblicher Theil des Salz-

gemisches verkohlt und das Destillat enthält viel zurückgebildetes Thiophen. Das Thiophennitril siedet bei ca.  $190^{\circ}$  (Siedepunkt des Benzonitrils  $191^{\circ}$ ). Sein Geruch ist dem des Benzonitrils sehr ähnlich und erinnert kaum an den von Schwefelverbindungen.

Das rohe Thiophennitril wurde mit Wasser, verdünnter Salzsäure, verdünnter Kalilauge und wieder mit Wasser gewaschen und darauf mit alkoholischem Kali 4 Stunden lang gekocht. Die Verseifung geht glatt vor sich. Nach Beendigung der Ammoniakentwicklung wurde der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle erwärmt, filtrirt und angesäuert. Die Säure fällt grossentheils aus, der Rest wird mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die neue Carbonsäure, die

Thiophensäure,  $C_4H_3S-CO_2H$ ,

in krystallisirtem Zustande.

War schon die Analogie der bisher beschriebenen Thiophenverbindungen mit den entsprechenden Benzolderivaten eine auffallende, so wirkt die Aehnlichkeit, welche die Thiophensäure in allen ihren Eigenschaften mit der Benzoësäure zeigt, geradezu überraschend.

Ihre Löslichkeit in kaltem und heissem Wasser, ihr Geruch, ihr beissender Geschmack gleichen ganz den correspondirenden Eigenschaften der Benzoësäure. Bei der Destillation verbreitet sie dieselben, zum Husten reizenden Dämpfe wie Benzoësäure.

Am auffallendsten zeigt sich indessen die Aehnlichkeit beider Säuren bei der Sublimation. Die hierbei auftretenden Erscheinungen, die Art des Sublimirens, sowie Form und Glanz des erhaltenen leichten Sublimates, gleichen den bekannten, für die Benzoësäure charakteristischen Erscheinungen so vollkommen, dass sicher kein Chemiker zögern würde, ein ihm vorgelegtes Präparat von sublimirter Thiophensäure für Benzoësäure zu erklären. — Als Unterschiede von der Benzoësäure seien hervorgehoben der etwas stärker saure Geschmack der Thiophensäure und der Umstand, dass sie bei der Destillation eine, allerdings nur geringfügige Zersetzung erleidet.

Thiophensäure ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, schmilzt bei  $118^{\circ}$  und siedet bei  $258^{\circ}$  (corr.).

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_4H_3S-CO_2$	Gefunden
S 25.00	24.99 pCt.

Zur näheren Charakterisirung der Säure stellten wir ihr Calcium- und Silbersalz dar.

#### Thiophensaures Calcium.

Dieses in schönen, atlasglänzenden Spiessen, ganz wie Calciumbenzoat krystallisirende Salz erhielten wir durch Zerreiben der Thiophencarbonsäure mit Kalkmilch. Der Ueberschuss an Kalk wurde

erst durch Filtration und nachher durch Einleiten von Kohlensäure in der Wärme entfernt. Dann wurde die Lösung zur Krystallisation eingedampft.

Bei der Bestimmung des Krystallwassers machten wir die Beobachtung, dass das Kalksalz mit  $2\frac{3}{4}$  Molekülen Wasser krystallisire. Diese ungewöhnliche Zusammensetzung veranlasste uns, den Versuch zu wiederholen, allein wir erhielten bei einem zweiten neu dargestellten Präparate das gleiche Resultat. Das erste Präparat war lufttrocken, das zweite hatte Tage lang im Exsiccator über Chlorcalcium gestanden. Beide ergaben genau den gleichen Wassergehalt. Wir müssen daher die Zusammensetzung  $(C_4H_3S \cdot CO_2)_2Ca + 2\frac{3}{4}H_2O$  oder, was damit identisch ist,  $4(C_4H_3S \cdot CO_2)_2Ca + 11H_2O$  trotz ihrer Abnormalität als festgestellt ansehen.

	Berechnet	Gefunden	
		I. Präparat	II. Präparat
H <sub>2</sub> O	14.41	14.40	14.20 pCt.

Die Calciumbestimmung im entwässerten Salze ergab:

	Ber. für $(C_4H_3SCO_2)_2Ca$	Gefunden
Ca	13.6	13.2 pCt.

#### Das Silbersalz,

aus dem Ammoniumsalz mit Silbernitrat gefällt, ist ein lichtbeständiger Niederschlag von der Formel  $C_4H_3 \cdot S \cdots CO_2Ag$ .

	Berechnet	Gefunden
Ag	46.10	45.96 pCt.

Frisch gefällt ist es in Wasser ziemlich löslich, nach dem Trocknen wird es von Wasser kaum mehr aufgenommen.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt und zwar einerseits mit Bezug auf die weiteren Derivate des Thiophens, zumal die Farbstoffe, welche dasselbe mit Phenylglyoxyssäure und deren Derivaten giebt, andererseits in Rücksicht auf die schwefelhaltigen Beimengungen, welche sich in den höheren Kohlenwasserstoffen und Phenolen des Theers finden. Für heute sei noch mitgetheilt, dass wir solche im Toluol und Xylol nachgewiesen haben, und dass sich aus reinstem Handelstoluol eine bei  $110^\circ$  siedende Schwefelverbindung gewinnen lässt, welche die Laubenheimer'sche Reaction — die ein wirklich reines Toluol nach unseren Beobachtungen nicht giebt — in ausgezeichneter Weise zeigt. Da es mit Hilfe dieses Körpers wohl endlich gelingen wird, des hierbei entstehenden, bisher räthselhaften Farbstoffes habhaft zu werden, so haben wir auch diesen in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Endlich beschäftigen wir uns

mit der Untersuchung eines stickstoffhaltigen, in den flüchtigen, aromatischen Theerkohlenwasserstoffen vorkommenden Körpers, der mit Isatin und Phenanthrenchinon schon auf Zusatz wässriger Säuren, (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), prächtige Farbstoffe liefert, und sind es zumal diese letzteren, deren Studium uns in Anspruch nimmt.

Zürich, Juli 1883.

#### 404. Victor Meyer und T. Sandmeyer: Künstliche Bildung des Thiophens.

(Eingegangen am 14. August.)

Leitet man Aethylen oder Acetylen durch siedenden Schwefel, so bilden sich reichlich Kohle, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, welcher letzterer kleine Mengen eines Oels enthält, das in allen Reaktionen mit dem Thiophen völlige Uebereinstimmung zeigt. Das Gas wurde, nachdem es den siedenden Schwefel passirt hatte, durch heisses Wasser geleitet und dann abgekühlt, wobei sich das gebildete Oel condensirte. Mit Alkohol gewaschen und im Wasserbade überdestillirt, zeigte es folgende Reaktionen: Mit Isatin und Schwefelsäure gab es die Indopheninreaktion in ausgezeichnete Weise. Mit Benzoylcyanid und Schwefelsäure bildete es den prächtigen, von Claisen beobachteten Farbstoff, und mit Phenylglyoxyssäure und Metaazophenylglyoxyssäure gab es in nicht minder vollkommener Weise die Reaktionen von Claisen und von Thompson.

Das angewandte Aethylen war in üblicher Weise aus Weingeist und Schwefelsäure bereitet und durch Schwefelsäure und Natronlauge gewaschen; das Acetylen war aus Aethylenbromid gewonnen und enthielt daher eine kleine Beimengung von Bromvinyl.

Zürich, im Juli 1883.

#### 405. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Diketone.

(Eingegangen am 14. August.)

##### 1. Benzil.

Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzil sind schon mehrere Versuche veröffentlicht worden. M. Wittenberg und V. Meyer<sup>1)</sup> haben über ein Monoisonitrosoderivat, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> berichtet, ferner V. Meyer<sup>2)</sup> und ich über ein Diphenylglyoxim,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 500.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1616.