

einspritzt, während sie doch zugleich im Thierkörper als nothwendige Zwischenprodukte bei der Verdauung entstehen.

Die von uns aufgeworfene Frage darf daher wohl auch jetzt noch als eine diskutirbare bezeichnet werden.

Zürich, im Juni 1884.

371. Victor Meyer und Hans Kreis: Ueber die Homologen des Thiophens.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Während die Darstellung kohlenstoffreicherer Thiophenderivate nach den Methoden, welche Bayer, sowie Friedel und Crafts für Synthesen in der aromatischen Reihe beschrieben haben, mit Erfolg durchgeführt ist¹⁾, liegt bisher noch kein Versuch vor, die Homologen des Thiophens nach der Wurtz-Fittig'schen Methode zu gewinnen. Der Grund hierfür war die schwierige Beschaffung von Monobromthiophen; denn bei der Bromirung des Thiophens bildet sich reichlich Dibromthiophen neben nur äusserst geringen Mengen der Verbindung C_4H_2BrS . Diese Schwierigkeit ist beseitigt, seitdem G. Dyson und der Eine von uns gefunden haben, dass sich das

Monojodthiophen, C_4H_3JS ,

mit grösster Leichtigkeit darstellen lässt²⁾.

Jod und Jodsäure, oder besser Jod und Quecksilberoxyd, welche auf Benzol erst in höherer Temperatur einwirken, verwandeln das

¹⁾ A. Comey, diese Berichte XVII, 790; A. Peter, diese Berichte XVII, 1341.

²⁾ Hr. Dyson, welcher leider durch Weggang von Zürich genöthigt war, seine Arbeit abzubrechen, hat das Monojodthiophen und das schön krystallisirende Dijodthiophen, $C_6H_2J_2S$, rein dargestellt und analysirt: das Verfahren erlaubt ohne Zweifel auch 3 und 4 Atome Jod in das Thiophen einzuführen. Ueber diese Körper theilt mir Hr. Dyson Folgendes mit:

Monojodthiophen. Analyse:

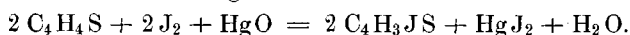
	Berechnet	Gefunden
S	15.2	15.4 pCt.
J	60.4	59.9 »

Dijodthiophen: In ganz analoger Weise mit der entsprechenden Menge Jod und Quecksilberoxyd erhalten, bildet weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 40.5⁰. Analyse:

	Berechnet	Gefunden
S	9.5	9.8 pCt.
J	75.5	75.6 »

V. Meyer.

Thiophen schon bei Zimmertemperatur in seine Jodsubstitutionsprodukte, so dass man aus rohem, benzolhaltigem Thiophen mit Leichtigkeit reines Jodthiophen gewinnt. Auch kann man nach Belieben einfach oder mehrfach substituirte Thiophene darstellen, indem man die Menge des Jodirungsgemisches variiren lässt. Zur Darstellung der Monojodverbindung werden 50 g Rohthiophen (50—60 procentig) mit 75 g Jod versetzt und nun allmählich und ohne Abkühlung so lange gelbes Quecksilberoxyd zugegeben, bis alles Jod gelöst ist. Dabei erhitzt sich das Gemisch je nach der Menge des auf einmal zugegebenen Quecksilberoxyds mehr oder weniger stark. Wenn kein freies Jod mehr vorhanden ist, so wird die Reaktionsflüssigkeit durch ein Filter vom Jodquecksilber abgegossen und dieses mehrmals mit Aether ausgewaschen. Das Filtrat wird zur Vertreibung des Aethers erst auf dem Wasserbad erhitzt und dann fraktionirt. Durch wenige Destillationen gelingt es, das Monojodthiophen sowohl von Benzol, als auch von höher substituirten Jodverbindungen zu trennen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Die Ausbeute beträgt 32 g reines Produkt aus 50 g Rohthiophen.

Einmal haben wir die unliebsame Entdeckung gemacht, dass Jod auch ohne Zusatz von Quecksilberoxyd auf Thiophen einwirkt. Es war nämlich eine Portion Thiophen mit der nöthigen Menge Jod einige Stunden in einem zugepfropften Kolben stehen geblieben und das beabsichtigte Zufügen von Quecksilberoxyd noch unterlassen worden. Während dieser Zeit war eine so heftige Zersetzung eingetreten, dass die ganze Masse unter Schwefelwasserstoffentwicklung verharzte, der Pfropfen hinausgetrieben und der Kolbeninhalt hoch in die Luft geschleudert wurde. Es ist daher für die Darstellung des Jodthiophens nothwendig, das mit Jod versetzte Thiophen sogleich mit Quecksilberoxyd weiter zu verarbeiten.

Das Jodthiophen, $\text{C}_4\text{H}_3\text{JS}$, bildet ein Oel, welches vom Jodbenzol nicht zu unterscheiden ist. Siedepunkt (182° uncorrectirt), Geruch, Viscosität, Art der Färbung beim Aufbewahren u. s. w. stimmen mit Allem, was für die Benzolverbindung bekannt ist, völlig überein. Wir haben dasselbe zunächst zur Synthese des

Aethylthiophens, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$,

benutzt. Denn der Steinkohlentheer, welcher uns die methylirten Benzole in reichlicher Menge liefert, ist auch die rechte Quelle für die Gewinnung der methylhaltigen Homologen des Thiophens; aber wie er uns bei der Gewinnung des Aethylbenzols im Stiche lässt, so sind wir auch für die Darstellung der äthylirten, propylirten u. s. w. Thiophene zunächst auf den Weg der Synthese gewiesen.

Die Darstellung geschah vollständig nach dem von Fittig und König¹⁾ genau beschriebenen, ausgezeichneten Verfahren für die Gewinnung des Aethylbenzols aus Brombenzol, Bromäthyl und Natrium in absolut-ätherischer Lösung, so dass eine Beschreibung unseres Versuches nur eine Wiederholung jener wohlbekannten Vorschrift sein kann. Auch die Art des Verlaufs der Reaktion war völlig die gleiche, nur war der restirende Brom- und Jodnatriumschlamm braun, während er bei der Aethylbenzolsynthese blau erhalten wird. Auch die Gewinnung des Produktes geschieht ganz wie beim Aethylbenzol. Der Aether wird durch Destillation im Wasserbade entfernt — er enthält stets etwas regenerirtes Thiophen, das durch die Indopheninreaktion leicht erkannt wird, gerade wie bei den Synthesen mit Brombenzol etwas Benzol regenerirt wird — dann wird das Hauptprodukt durch rasches Erhitzen des freischwebend aufgehängten Reaktionskolbens über freier Flamme abdestillirt. Hierbei geht der neue Körper, zunächst schwach bläulich fluorescirend, unter Erscheinungen über, welche denen bei den Kohlenwasserstoffsynthesen so völlig gleichen, dass es während des Versuches schwer ist, sich vorzustellen, dass der neue Körper nicht wirklich ein aromatischer Kohlenwasserstoff, sondern eine, demselben ähnliche, aber schwefelhaltige Verbindung sei.

Die Reinigung durch Fraktioniren erfolgt leicht und führt zu einem Produkte, welches denn auch von dem reinen Aethylbenzol kaum zu unterscheiden ist.

Folgende Mengenverhältnisse kamen in Verwendung: 20 g Jodthiophen; 10.4 g Aethylbromid; 10 g Natrium. Das Aethylthiophen bildet ein farbloses Oel, welches genau den Siedepunkt des Aethylbenzols besitzt — 132 bis 134° corrigirt — (Siedepunkt des Aethylbenzols 134°), wasserhell, stark lichtbrechend ist und auch im Geruch dem reinen Aethylbenzol gleicht.

Die Laubenheimer'sche Reaktion zeigt das Aethylthiophen in sehr schöner Weise und zwar kann die Farbennuance von derjenigen des Thiotolens kaum unterschieden werden. Hier sei bemerkt, dass die Laubenheimer'sche Reaktion mit den reinen Thiophenen nur gelingt, wenn man sehr stark verdünnt und höchstens so viel vom Thiophen verwendet, als an einem Glasstab hängen bleibt; sonst tritt Bräunung durch Verharzung ein.

Analyse.

0.1417 g Substanz gaben 0.2941 g BaSO₄, entsprechend 0.04043 g Schwefel.

	Ber. für C ₆ H ₅ S	Gefunden
S	28.57	28.53 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 278.

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Gewicht des Aethylthiophens im Pyrometer 1.0352.

» » Wassers » » 1.0455.

Specifisches Gewicht bei 24° = 0.990.

Normales Propylthiophen, $C_4H_3S \cdot C_3H_7$,

erhielten wir in ganz analoger Weise wie Aethylthiophen. Es wurden in Reaktion gebracht: 25 g Jodthiophen, 20 g normales Propylbromid und 10 g Natrium. Das Propylthiophen ist ein farbloses Oel von angenehmem Geruch, welches von 157.5—159.5° corrigirt siedet. (Siedepunkt des normalen Propylbenzols 157°.)

Auch dieses Homologe zeigt die Laubenheimer'sche Reaction in vollkommener Art.

Analyse.

0.1532 g Substanz gaben 0.2860 g $BaSO_4$, entsprechend 0.03932 g Schwefel.

	Ber. für $C_7H_{10}S$	Gefunden
S	25.39	25.66 pCt.

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Gewicht des Propylthiophens im Pyrometer 1.0198.

» » Wassers » » 1.0466.

Specifisches Gewicht bei 16° = 0.974.

Wir haben weiter noch das

normale Butylthiophen, $C_4H_3S \cdot C_4H_9$,

dargestellt und zwar, indem 25 g Jodthiophen, 20 g normales Butylbromid und 10 g Natrium mit einander in Reaktion gebracht wurden.

Den zu dem Versuche erforderlichen normalen Butylalkohol verdanken wir der Güte des Hrn. Dr. Fitz in Strassburg, welcher dem Einen von uns im Laufe der letzten Jahre wiederholt grössere Mengen dieses kostbaren Körpers zur Verfügung gestellt hat.

Die Umwandlung des Alkohols in Bromür geschah nach dem Verfahren von Linnemann¹⁾.

Das Butylthiophen ist ebenfalls ein farbloses Oel von aromatischem Geruch, welches constant zwischen 181—182° corrigirt siedet. (Siedepunkt des normalen Butylbenzols 180°.)

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 198.

Die Laubenheimer'sche Reaktion zeigt dasselbe in prächtigster und noch intensiverer Weise als die eben beschriebenen Thiophene. Die Nuance des erhaltenen Farbstoffes ist blauer und weniger rothviolett als bei den niedrigeren Homologen. Auch ist zu bemerken, dass die Synthese in diesem Fall besonders glatt verlief und die Ausbeute daher eine noch bessere war, als in den zuvor beschriebenen Fällen.

Analyse.

0.1407 g Substanz gaben 0.2365 g BaSO_4 , entsprechend 0.03252 g Schwefel.

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}$	Gefunden
S	22.86	23.11 pCt.

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Gewicht des Butylthiophens im Pykrometer 1.4962.

» » Wassers » » 1.5632.

Specifisches Gewicht bei $19^\circ = 0.957$.

Methylthiophen.

Die Synthese des Methylthiophens gelingt genau in derselben Weise wie die der höheren Homologen, merkwürdiger Weise aber nimmt sie einen viel langsameren Verlauf. Bei einem Versuche vergingen neun Tage bis zum Eintreten der Reaktion, welche dann aber rasch zu Ende ging. Bei einem andern Versuche begann die Reaktion am dritten Tage, vollzog sich aber langsam erst im Verlaufe des vierten und fünften Tages. Alle Erscheinungen sind im übrigen die gleichen, wie bei den zuvor beschriebenen Synthesen. Die Ausbeute an Methylthiophen ist gut. Dasselbe wurde in üblicher Weise isolirt und durch Rektifikation gereinigt. Es gleicht dem früher von uns aus Steinkohlentheer isolirten Thiotolen vollständig; der Siedepunkt ($110-112^\circ$ uncorrectirt) sowie die Nuance bei der Laubenheimer'schen Reaktion sind die gleichen. Ob das durch Synthese erhaltene Thiotolen identisch oder isomer ist mit dem aus Steinkohlentheer dargestellten, muss durch eine genauere Untersuchung geprüft werden.

Analyse des synthetisch erhaltenen Methylthiophens.

0.1360 g Substanz gaben 0.3234 g BaSO_4 , entsprechend 0.04446 g Schwefel.

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_6\text{S}$	Gefunden
S	32.65	32.69 pCt.

Wir stellen zum Schluss die bis jetzt untersuchten Thiophene übersichtlich zusammen:

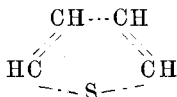
	Siedepunkt	Spec. Gew.	Erhalten:
Thiophen, C_4H_4S ,	84°	1.062	aus Theer
Methylthiophen (Thiotolen), $C_4H_3S---CH_3$,	113°	1.019	aus Theer und durch Synthese aus Thiophen
Aethylthiophen, $C_4H_3S---C_2H_5$,	132—134°	0.990	durch Synthese aus Thiophen
Normalpropylthiophen, $C_4H_3S---C_3H_7$,	157.5—159.5°	0.974	durch Synthese aus Thiophen
Normalbutylthiophen, $C_4H_3S---C_4H_9$,	181—182°	0.957	durch Synthese aus Thiophen.

Zürich, im Juni 1884.

372. Victor Meyer: Untersuchungen über Isomerie in der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Die von mir vermuthungsweise aufgestellte Constitutionsformel des Thiophens:



involvirt den Schluss, dass dieser dem Benzol so ausserordentlich ähnliche Körper sich von jenem in einem Punkte wesentlich unterscheiden müsse: die Monosubstitutionsprodukte des Thiophens sollten in 2 isomeren Modificationen bestehen. Es erschien mir wichtig, dies experimentell zu prüfen; denn es fehlt bisher noch an entscheidenden Anhaltspunkten für die Beurtheilung der Constitution des Thiophens, wie des Pyrrols und Furfurans, und es stand zu hoffen, dass solche Versuche immerhin Rückschlüsse auf dieselbe ermöglichen würden. Um die Frage zu untersuchen, bot sich der folgende Weg: Dibromthiophen, $C_4H_2Br_2S$, welches leicht in grösserer Menge zu erhalten ist, wird in eine Sulfosäure $C_4HBr_2S---SO_3H$ übergeführt, diese mittelst Natriumamalgam entbromt, und die so entstehende Thiophensulfosäure mit der bekannten, durch direkte Sulfurirung des Thiophens entstehenden Säure verglichen.

Die folgende Erwägung machte es von vornherein wahrscheinlich, dass hierbei in der That eine von der bekannten Sulfosäure ver-