

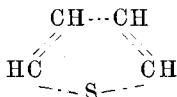
| | Siedepunkt | Spec. Gew. | Erhalten: |
|--|--------------|------------|---|
| Thiophen, C_4H_4S , | 84° | 1.062 | aus Theer |
| Methylthiophen (Thiotolen), $C_4H_3S---CH_3$, | 113° | 1.019 | aus Theer und durch Synthese aus Thiophen |
| Aethylthiophen, $C_4H_3S---C_2H_5$, | 132—134° | 0.990 | durch 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.)

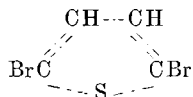
Die von mir vermuthungsweise aufgestellte Constitutionsformel des Thiophens:



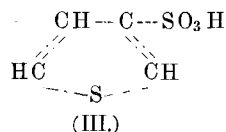
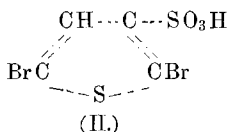
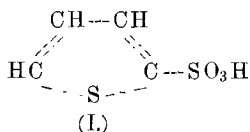
involvirt den Schluss, dass dieser dem Benzol so ausserordentlich ähnliche Körper sich von jenem in einem Punkte wesentlich unterscheiden müsse: die Monosubstitutionsprodukte des Thiophens sollten in 2 isomeren Modificationen bestehen. Es erschien mir wichtig, dies experimentell zu prüfen; denn es fehlt 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-

schiedene Modification entstehen werde: die Stellung der Bromatome im Dibromthiophen ist zwar noch unbekannt; aber die völlige Analogie, welche Benzol und Thiophen bei der Substitution zeigen, lässt immerhin vermuthen, dass das Dibromthiophen — gerade wie das bei der Bromirung des Benzols als weit überwiegendes Hauptprodukt entstehende Paradibrombenzol — die beiden Bromatome an denjenigen Plätzen enthalte, welche durch eine möglichst grosse Anzahl von Kohlenstoffatomen getrennt sind; dass also das Dibromthiophen die Structur



besitze, und dass somit die durch direkte Substitution aus dem Thiophen hervorgehenden Derivate die Substituenten an den, dem Schwefel benachbarten Kohlenstoffatomen, welche ich mit α bezeichnen will, enthalten. Ist dem wirklich so — ist also die gewöhnliche Thiophensulfosäure eine α -Verbindung, so wird diese durch die nachstehende Formel I auszudrücken sein, während Dibromthiophensulfosäure und die daraus durch Entbromung hervorgehende Sulfosäure den Formeln II und III entsprechen werden.

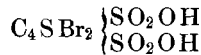


Hiernach würde also in der That eine neue, die β -Thiophensulfosäure, entstehen. Sind diese Darlegungen auch vor der Hand noch Speculation, so reizten sie doch lebhaft zur Prüfung durch das Experiment, welcher sie alsbald unterworfen worden sind. Dieser Umstand möge es denn auch rechtfertigen, dass ich jene Betrachtungen — als ersten Versuch, zu einer Stellungschemie in der Thiophenreihe zu gelangen — schon jetzt mitzuthellen mir erlaube. Bei solchem Versuche musste ich nothwendigerweise von einer Hypothese ausgehen, wenn ich auch deren Sicherheit keineswegs überschätze. Die Erfahrungen in der Benzolreihe haben aber gelehrt, dass die Stellung der Substituenten bald sicher ermittelt werden konnte, trotzdem bekanntlich die ursprünglich gemachten Hypothesen keineswegs immer die richtigen waren.

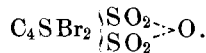
Im vorliegenden Falle hat das Experiment den gemachten Voraussetzungen völlig entsprochen, was allerdings noch kein entscheidender Beweis ihrer Richtigkeit ist. Immerhin hatte ich die Befriedigung, die vorausgesehene isomere Thiophensulfosäure, ganz nach dem Gange der oben angedeuteten Versuche, wirklich entstehen zu sehen. Eine

Untersuchung, welche Hr. Joseph Langer auf meine Veranlassung unternahm, zeigte, dass alle in Betracht kommenden Reaktionen glatt durchführbar sind. Die schliesslich resultirende Thiophensulfosäure liefert, gerade wie die bereits bekannte, gut krystallisirende Derivate, so dass die Verschiedenheit beider gleich zusammengesetzter Körper leicht und sicher erkannt werden konnte.

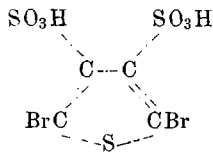
Noch eine weitere Beobachtung ist bei diesem Anlasse gemacht worden, welche mit der oben entwickelten Ansicht so gut harmonirt, dass sie ebenfalls die gemachten Voraussetzungen in gewissem Sinne bekräftigt. Ausser der erwähnten Monosulfosäure des Dibromthiophens, deren Gewinnung im Plane der Untersuchung lag, hat Hr. Langer aus dem Dibromthiophen auch eine Disulfosäure



dargestellt, welche sich von den meisten bekannten Sulfosäuren — mit Ausnahme etwa der Aethionsäure — dadurch unterscheidet, dass sie, ähnlich wie die Phtalsäure, leicht ein sehr beständiges, schön krystallisirendes, in Wasser unlösliches Anhydrid bildet, das erst beim Kochen mit Alkalien wieder in die Säure, resp. deren Salze, übergeht. Dasselbe hat die Formel:



Die Existenz eines solchen Anhydrids macht es aber wahrscheinlich, dass die zugehörige Säure die Sulfogruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalte, wie dies die obige Hypothese — nach welcher der neuen Sulfosäure die Formel:



zukommt — denn auch wirklich verlangt.

Um auch diese Art der Schlussfolgerung näher zu prüfen, ist eine Vergleichung isomerer Disulfosäuren des Thiophens in Angriff genommen worden. Offenbar ist von einer Para-Thiophendisulfosäure die Fähigkeit der Anhydridbildung nicht zu erwarten. In der That hat sich bei der α -Modification der Thiophendisulfosäure, welche neuerdings im hiesigen Laboratorium dargestellt worden ist, bisher eine Anhydridbildung in keiner Weise constatiren lassen.

Durch derartige Untersuchungen, deren experimenteller Verlauf hier ein ebenso glatter ist, wie in der aromatischen Reihe, hoffe ich

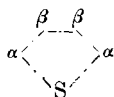
allmählich das Material zu gewinnen, um diestellungsfrage bei den Thiophenderivaten mit einiger Sicherheit beurtheilen zu können. So werden hoffentlich analoge Ergebnisse erzielt werden wie in der aromatischen Reihe, bei welcher ja ebenfalls unsere Kenntniss von der Structur der Stammsubstanz wesentlich aus dem Studium der Substitutionserscheinungen und Isomerieen hervorgegangen ist.

Zürich, Juni 1884.

373. Joseph Langer: Ueber isomere Sulfosäuren des Thiophens.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Im Folgenden erlaube ich mir die Versuche zu beschreiben, welche ich unternommen habe, um zu prüfen, ob nach der von Victor Meyer dargelegten Hypothese isomere Derivate des Thiophens sich erhalten lassen ¹⁾. Ich versuchte zuerst eine neue Thiophensulfosäure zu erhalten, indem ich Dibromthiophen in eine Monosulfosäure, $C_4SHBr_2 \cdot SO_3H$, überführte und aus dieser das Brom mittels Natriumamalgam entfernte. So gewann ich in der That eine β -Thiophensulfosäure, welche sich von der bisher bekannten, von V. Meyer und später von Weitz ausführlich untersuchten Säure durchaus unterscheidet. Zur näheren Bezeichnung der hier in Betracht kommenden Substanzen möge es gestattet sein, das folgende Schema einzuführen, welches wohl ohne besondere Erläuterung verständlich ist:



Dibromthiophenmonosulfosäure, $C_4Br_2HS \cdot SO_3H$.

Reines Dibromthiophen vom Siedepunkte $205-207^0$ (uncorr.) wird mit seinem gleichen Volumen geschmolzener Pyroschwefelsäure versetzt. Die Einwirkung erfolgt unter lebhafter spontaner Erwärmung und die Flüssigkeit nimmt hierbei eine tiefrothe Färbung, etwa wie Chamäleonlösung, an. Sie wird einige Minuten stehen gelassen, dann das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, wobei die rothe Farbe ver-

¹⁾ Siehe die vorstehende Abhandlung.