

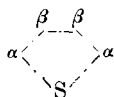
allmählich das Material zu gewinnen, um diestellungsfrage bei den Thiophenderivaten mit einiger Sicherheit beurtheilen zu können. So werden hoffentlich analoge Ergebnisse erzielt werden wie in der aromatischen Reihe, bei welcher ja ebenfalls unsere Kenntniss von der Structur der Stammsubstanz wesentlich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

schwindet, von allenfalls noch unangegriffen gebliebenem Oele und einer geringen Menge Harz abfiltrirt und das Filtrat in üblicher Weise auf Bleisalz verarbeitet. Die Ausbeute an diesem ist eine sehr gute.

Das Bleisalz krystallisirt aus Wasser in kleinen, weissen, glänzenden Kryställchen, welche in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Zur Analyse wurde es zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt, gut abgepresst und kurze Zeit im Exsiccator getrocknet.

Das Salz hat die Formel $\text{C}_4\text{SHBr}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Pb} + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	10.44	10.26	10.03 pCt.

im wasserfreien Salz:

	Berechnet	Gefunden
Pb	24.38	24.27 pCt.

Eine nähere Untersuchung dieser Säure lag nicht im Plane der Arbeit. Doch beabsichtige ich dieselbe immerhin durch Darstellung einiger Derivate noch weiter zu charakterisiren.

Entbromung der Sulfosäure.

Das eben beschriebene Bleisalz wurde in Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge Soda gefällt und das Filtrat durch Eindampfen einigermaassen concentrirt. Die Entbromung des Natriumsalzes gelingt mit ausserordentlicher Leichtigkeit. Versetzt man nämlich die wässrige Lösung mit 5procentigem Natriumamalgam, so erhitzt sich die Flüssigkeit von selbst sehr bedeutend und das Amalgam zergeht rasch. Man trägt nun dieses in Stücken allmählich ein, solange dasselbe noch rasch zerfliesst und die Flüssigkeit sich noch erwärmt. Die Beendigung der Entbromung erkennt man leicht, indem nun das Amalgam lange unangegriffen in der Flüssigkeit bleibt. Um übrigens sicher zu sein, dass nunmehr die Entbromung vollendet, wurde eine Probe der Flüssigkeit mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt, filtrirt, aus dem Filtrate das Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt, der Schwefelwasserstoff verjagt und das Filtrat vom Schwefelsilber abermals mit Natriumamalgam behandelt. Nach längerer Einwirkung liess sich indessen mit Silber kein Brom mehr in der Flüssigkeit nachweisen. —

Es ist bemerkenswerth, dass die Sulfosäure des Dibromthiophens sich so leicht und vollständig entbromen lässt, während das Dibromthiophen selbst bei tagelangem Kochen mit Natriumamalgam und Wasser oder Alkohol nur spurenweise angegriffen wird. Ganz analoge Beobachtungen sind bekanntlich in der aromatischen Reihe gemacht worden, denn während die gebromten Benzole selbst sich nur ausser-

ordentlich schwer in Benzol verwandeln lassen, gehen die Sulfosäuren und Carbonsäuren derselben bei der Behandlung mit Natriumamalgam mit grösster Leichtigkeit in bromfreie Verbindungen über.

Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wird mit Salzsäure genau neutralisirt und zur Trockne verdampft, wobei das Natriumsalz der neuen Sulfosäure, gemengt mit Kochsalz und Bromnatrium, als weisses Krystallpulver zurückbleibt. Da eine Trennung des Salzes von den unorganischen Salzen keine Aussicht auf Erfolg bot, wurde dasselbe sogleich mittels Chlorphosphor in das Chlorid verwandelt. Die Reaktionsmasse wurde durch gelindes Erhitzen von Phosphoroxychlorid theilweise befreit, mit Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt, welch letzterer, abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet, nach dem Verjagen das neue Sulfochlorid hinterliess. Schon bei diesem Versuche ergab sich die Verschiedenheit der neuen Säure von der α -Thiophensulfosäure: denn während diese ein flüssiges Chlorid bildet, erstarrt das neue Chlorid alsbald zu grossen Tafeln, welche sich durch Abpressen zwischen Filtrirpapier leicht rein erhalten liessen. Zur Analyse wurden dieselben einmal aus Aether umkrystallisirt.

β -Thiophensulfochlorid, $C_4H_3S---SO_2Cl$,

bildet grosse, farblose Krystalle, deren Geruch genau derjenige des Benzolsulfochlorides ist, und welche in Aether leicht, in Ligroin nicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei $43^\circ C$. Eine kleine Probe des Sulfochlorides liess sich im Probirröhrchen unzersetzt destilliren. Eine Analyse des Salzes ergab:

Ber. für $C_4H_3S---SO_2Cl$	Gefunden
S 35.07	35.15 pCt.
Cl 19.45	19.01 »

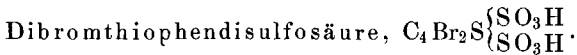
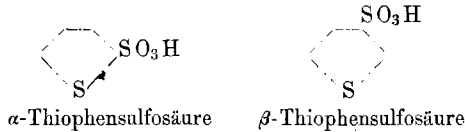
β -Thiophensulfamid, $C_4H_3S---SO_2NH_2$.

Das Chlorid wird in üblicher Weise mit festem, kohlen sauren Ammoniak in das Amid übergeführt. Letzteres, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bildet glänzende Täfelchen, welche sich schon durch den Anblick vom α -Thiophensulfamid unterscheiden; denn dieses krystallisirt aus Wasser immer in Nadeln. Einen entscheidenden Beweis für die Verschiedenheit beider Körper lieferte die Bestimmung des Schmelzpunktes, welcher für die α -Verbindung $142^\circ C$., für die neue Verbindung aber $148^\circ C$. beträgt. Diese Differenz ist zwar nicht gross, aber völlig beweisend, da sie sich bei wiederholtem Umkrystallisiren beider Präparate als durchaus constant erwies. Dreimal umkrystallisirte Präparate beider Verbindungen zeigten, am gleichen Thermometer gleichzeitig erhitzt, immer wieder dieselben Schmelzpunkte $142^\circ C$. und $148^\circ C$.

Das β -Amid giebt, wie alle analogen Thiophenderivate, mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, eine tiefblaue Lösung. Seine Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	8.59	8.80 pCt.

Diese Thatsachen genügen, um die Verschiedenheit der neuen Thiophensulfosäure von der bisher bekannten festzustellen. Eine nähere Untersuchung der neuen Säure beabsichtige ich später auszuführen. Die Constitution der heiden Säuren möchte ich vorläufig durch folgende Schemen ausdrücken:



Im Vorstehenden wurde die Einwirkung gleicher Volumen Dibromthiophen und Pyroschwefelsäure beschrieben. Ganz andere Erscheinungen treten auf, wenn man die Pyroschwefelsäure in grossem Ueberschusse anwendet.

1 Volumen Dibromthiophen wurde mit 4 Volumen Pyroschwefelsäure vermischt. Unter lebhafter Erwärmung resultirt eine Flüssigkeit von tief grünblauer Farbe, welche nach einigen Minuten zu einem dicken Brei lebhaft glänzender, weisser Blättchen erstarrt. Die Mischung wird vorsichtig in Wasser gegossen, wobei die Farbe verschwindet und ein reichlicher Niederschlag jener weissen Blättchen erhalten wird. Diese werden abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Zur Reinigung wurden dieselben im Wasserbade getrocknet, in warmem Benzol gelöst und aus der Lösung durch Ligroin wieder ausgefällt. Nach den Eigenschaften dieser Substanz vermuthete ich zunächst in derselben einen dem Sulfobenzid analogen Körper von der Formel $SO_2 \left\langle \begin{matrix} C_4SBr_2 \\ C_4SBr_2 \end{matrix} \right\rangle$ vor mir zu haben. Allein die Analyse und nähere Untersuchung desselben belehrten mich bald eines anderen. Die neue Substanz erwies sich als das innere Anhydrid einer Dibromthiophendisulfosäure von der Zusammensetzung $C_4Br_2S \begin{Bmatrix} SO_2 \\ SO_2 \end{Bmatrix} O$.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	25.00	25.20 pCt.
Br	41.66	41.20 »

Die Eigenschaften des neuen Körpers sind theilweise schon oben geschildert. Es bleibt noch hinzuzufügen, dass derselbe keinen eigentlichen Schmelzpunkt hat, sondern sich beim Erhitzen oberhalb $150^\circ C$.

bräunt und endlich oberhalb 200° C. unter Zersetzung verflüssigt. In Wasser und Lignoïn unlöslich, wird der Körper von Alkohol und Benzol leicht, von Aether etwas schwieriger aufgelöst. Ein bemerkenswerthes Verhalten zeigt die alkoholische Lösung desselben: während kleine Proben derselben bei raschem Verdunsten den Körper in eisblumenähnlichen Krystallen abscheiden, geben grössere Mengen bei langsamer Verdampfung nur ein Oel, ein Verhalten, welches sich ohne Zweifel durch allmähliche Esterbildung erklärt.

Die Auffassung des Körpers als Säureanhydrid bedurfte noch des experimentellen Beweises. Beim Kochen mit Wasser nur langsam veränderlich, widersteht der Körper doch der Einwirkung der Alkalien nicht, obwohl auch diese ihn nur bei längerem Kochen auflösen. Werden die Krystalle mit einem grossen Ueberschusse von Barytwasser, dem noch fester Aetzbaryt zugesetzt ist, andauernd gekocht, so gehen dieselben allmählich in Lösung. Die Flüssigkeit wird nun heiss filtrirt, wobei wegen der Schwerlöslichkeit des neu entstehenden Baryumsalzes auf genügende Verdünnung zu achten ist. Der überschüssige Aetzbaryt wird mittels Kohlensäure entfernt, die Lösung abermals filtrirt und durch Eindampfen etwas concentrirt. Alsbald scheidet sich ein Baryumsalz in schönen, weissen Krystallen aus, welche indessen leicht noch etwas kohlensauren Baryt enthalten. Man dampft daher zur Trockne ein und krystallisirt den Rückstand aus viel heissem Wasser um.

Auf diese Weise erhält man das Barytsalz in prächtig weissen, atlasglänzenden Spiessen, welche, wie schon erwähnt, schwer löslich in Wasser sind. Dieselben haben die Formel $C_4SBr_2\left(\frac{SO_3}{SO_3}\right) \cdot Ba + 1 H_2O$.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3.24	3.67 pCt.
Ba	25.51	25.75 »

Die bemerkenswertheste Eigenschaft der neuen Disulfosäure ist ohne Zweifel die Fähigkeit derselben, ein Anhydrid zu bilden, welche meines Wissens bisher bei ähnlichen Sulfosäuren noch nicht beobachtet worden ist. Es hat dies vermuthlich seinen Grund in der benachbarten Stellung der beiden Sulfogruppen, und es erscheint hiernach von Interesse, auch in der aromatischen Reihe *o*-Disulfosäuren auf die Fähigkeit der Anhydridbildung zu prüfen.¹⁾

Diese Untersuchungen setze ich fort und hoffe bald über die weiteren Ergebnisse berichten zu können.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

¹⁾ Versuche, die *o*-Benzoldisulfosäure in ein Anhydrid zu verwandeln, sind im hiesigen Laboratorium bereits im Gange. Victor Meyer.