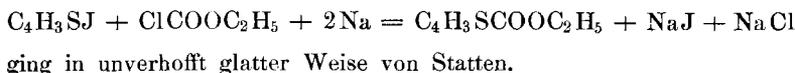


495. R. Nahnsen: Ueber β -Thiophensäure.

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit machten in diesen Berichten V. Meyer und H. Kreis¹⁾ Mittheilung von einer Thiophensäure, C_4H_3SCOOH , welche nach der Merz'schen Methode durch Destillation von thiophen-sulfosaurem Natron mit Blutlaugensalz und Verseifen des Nitriles dargestellt wurde. Dem Wunsche, diese Säure in grösserer Menge darzustellen, um sie einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, stand die sehr geringe Ausbeute nach dieser Methode entgegen; ich unternahm es daher, auf den Rath meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Prof. Victor Meyer, mit Monojodthiophen, welches leicht rein erhalten werden kann, die Wurtz'sche Synthese der Benzoësäure nachzuahmen. Zugleich liess sich hoffen, auf diese Weise die Frage zu entscheiden, ob die Substitution von Wasserstoff im Thiophen durch die Sulfogruppe und das Jod an derselben, oder an verschiedener Stelle erfolge, je nachdem eine mit der bekannten Thiophensäure identische oder isomere entstehen werde.

Die erwartete Reaction



Vermischt man, nach dem Muster der Wurtz'schen Synthese, einen Theil Jodthiophen mit wenig mehr als dem halben Theil Chlor-kohlensäureäther und dem 30fachen Gewicht einprocentigen Natrium-amalgams, so bemerkt man schon gleich nach dem Mischen eine Salzabscheidung. Am Rückflusskühler in ein Salzbad gestellt, geräth die Flüssigkeit sehr bald unter Mitwirkung eigener Erwärmung in lebhaftes Sieden; gegen Ende der Operation, das bei Anwendung von 50 g Jodthiophen in ungefähr einer Stunde eintritt — bei der Wurtz-schen Synthese der Benzoësäure bedarf es mehrtägigen Erhitzens — pflegt die Reaktionswärme einige Minuten lang ein stürmisches Aufkochen zu bewirken, während dessen die bislang noch dickflüssige Masse über dem Quecksilber zu braunen breiigen Klumpen erstarrt; indem man unter tüchtigem Umschütteln noch kurze Zeit erhitzt, vollendet sich der Process.

Die erkaltete Masse wird, anstatt dass man sie nach Wurtz mit Aether auszieht, zum Abfliessenlassen des Quecksilbers auf einen Trichter geschüttet, in denselben Kolben zurückgegeben und mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat enthält ausser einem Oel eine grosse Zahl blendend weisser Krystallflimmerchen suspendirt, deren

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2174.

Zusammensetzung noch nicht erforscht ist. Man schüttelt mit Aether aus, destillirt den Aether ab und kocht das rückständige Oel fünf Stunden lang mit concentrirtem wässerigem Kali. Nach dem Verdünnen mit Wasser trennt man die Lösung von dem unangegriffen gebliebenen Oel — hauptsächlich Jodthiophen —, übersättigt mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Der beim Verdunsten der ätherischen Lösung verbleibende Rückstand wird einige Zeit in ammoniakalischer Lösung mit Thierkohle gekocht und liefert nach dem Filtriren und Ansäuern einen Brei feiner weisser Nadeln.

Die Analyse dieser Krystallnadeln erwies, dass eine Thiophensäure vorlag:

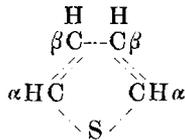
0.1922 g Substanz lieferten 0.3536 g BaSO₄.

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₃ SCOOH
S	25.29	25.03 pCt.

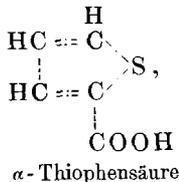
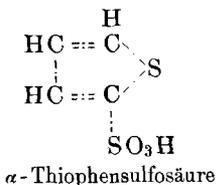
Die Bestimmung des Schmelzpunktes entschied sofort, dass diese Thiophensäure isomer mit der aus thiophensulfosaurem Natron erhaltenen war, indem reine Krystalle der neuen Thiophensäure, sowohl solche aus wässriger Lösung, wie durch Sublimation gewonnen, den constanten Schmelzpunkt 129° (corr.) zeigten, während der Schmelzpunkt der von V. Meyer und H. Kreis dargestellten Thiophensäure bei 118° gefunden wurde.

Diese Isomerie zweier Thiophensäuren bestätigt von neuem die Voraussetzung von V. Meyer¹⁾, dass die Monosubstitutionsprodukte des Thiophens in isomeren Modificationen auftreten können.

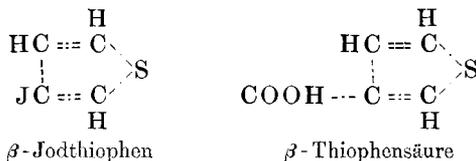
Den Erwägungen von V. Meyer¹⁾ zufolge ist, unter Zugrundelegung folgender Formel für das Thiophen:



in der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Thiophen entstehenden Sulfosäure die α -Modification zu vermuthen; es erscheint daher angezeigt, die daraus entstehende Thiophensäure vorläufig als α -Thiophensäure, die ihr isomere aus Jodthiophen als β -Thiophensäure zu bezeichnen; oder in den entsprechenden Formeln entsteht aus:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 1563.



Die β -Thiophensäure ist in ihren Eigenschaften der Benzoësäure sehr ähnlich. Aus heissem Wasser wird sie leicht in farblosen Nadeln, durch Sublimation in langen, durchsichtigen, platten Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 129° (corr.); bei 260° (corr.) destillirt sie unter Verbreitung der für Benzoësäure charakteristischen, zum Husten reizenden Dämpfe, fast unzersetzt über. In festem Zustande ist ihr Geruch sehr gering; ebenso ihr Geschmack. Mit Schwefelsäure und Isatin erhitzt, erzeugt sie eine schöne blaue Lösung.

Mit Metallsalzlösungen giebt die β -Thiophensäure folgende Fällungen:

mit Silbernitrat weiss, käsig;

- » Bleizucker weiss, voluminös;
- » Quecksilberoxydulnitrat weiss, krystallinisch;
- » Eisenchlorid gelb, sehr voluminös;
- » Lösungen von Cu, Cd, Zn, FeO, CoO, NiO, HgO, Ba, Ca, Mg entsteht keine Fällung. Genauer untersucht wurden das Kalk-, Silber- und Barytsalz, welche völlige Analogie mit den entsprechenden Benzoaten zeigen.

β -thiophensaures Silber, $\text{C}_4\text{H}_3\text{SCOOAg}$.

Das β -thiophensaure Silber wird in reichlicher Menge als glänzende durchsichtige Blättchen oder Nadeln erhalten, wenn man heisse verdünnte Lösungen von β -thiophensaurem Ammon und Silbernitrat vermischt und erkalten lässt. Es ist in heissem Wasser einigermaassen, in kaltem wenig löslich.

0.1084 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen, Betupfen mit Salpetersäure und nochmaligem Glühen 0.0497 g Ag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	45.85	45.93 pCt.

β -thiophensaurer Kalk, $(\text{C}_4\text{H}_3\text{SCOO})_2\text{Ca}$, $3\text{H}_2\text{O}$.

Durch Kochen einer wässrigen Lösung von β -Thiophensäure mit gepulvertem Doppelspat, Filtriren und Einengen wird β -thiophensaurer Kalk in langen, zu dichten Büscheln gruppirten Spiessen krystallisirt erhalten, welche in Wasser leicht löslich sind. Die einige Stunden bis

zur Constanz über Chlorcalcium getrockneten Krystalle verlieren bei 120° alles Wasser.

0.2825 g verloren 0.043 g H_2O .

	Gefunden	Ber. f. 3 Mol. H_2O	Ber. f. $2\frac{3}{4}$ Mol. H_2O
H_2O	15.28	15.54	14.45 pCt.

Es zeigt daher der β -thiophensaure Kalk in seiner Krystallisation mit 3 Molekülen Wasser wiederum völlige Analogie mit dem Kalkbenzoat, während im α -thiophensauren Kalk von V. Meyer und H. Kreis ¹⁾ der Wassergehalt von $2\frac{3}{4}$ Molekülen auf ein Molekül $(C_4H_3SCOO)_2Ca$ constatirt wurde.

0.1848 g des entwässerten Salzes gaben 0.08625 g $CaSO_4$.

	Gefunden	Ber. f. $(C_4H_3SCOO)_2Ca$
Ca	13.75	13.60 pCt.

β -thiophensaurer Baryt $(C_4H_3SCOO)_2Ba$, $2H_2O$.

In analoger Weise wie das Kalksalz erhalten, stellt der β -thiophensaure Baryt kleine glänzende Krystalle dar, die in Wasser leicht löslich sind und über Chlorcalcium getrocknet zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, von dem sie durch Erhitzen auf 120° befreit werden.

0.2062 g des über $CaCl_2$ getrockneten Salzes verloren bei 120° 0.0169 g H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_3SCOO)_2Ba + 2H_2O$
H_2O	8.20	8.43 pCt.

0.1876 g des getrockneten Salzes lieferten 0.1113 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Ber. f. $(C_4H_3SCOO)_2Ba$
Ba	35.07	35.06 pCt.

β -Thiophensäurechlorid, C_4H_3SCOCl .

Das β -Thiophensäurechlorid wurde aus β -Thiophensäure und Phosphorpentachlorid analog wie Benzoylchlorid dargestellt. Es ist eine farblose, unzersetzt bei 190° (uncorr.) siedende Flüssigkeit von demselben penetranten Geruch, der das Benzoylchlorid charakterisirt. Es wurde sofort auf Aether und Amid verarbeitet.

β -Thiophensäureäthylester, $C_4H_3SCOOC_2H_5$.

Leicht aus dem β -Thiophensäurechlorid und Alkohol rein erhalten, stellt das β -Thiophensäureäther eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die den angenehmen Geruch des Benzoäthers in frappanter Aehnlichkeit zeigt und constant bei 218° (corr.) siedet.

Bei der Analyse lieferten 0.2057 g Substanz 0.3053 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_3SCOOC_2H_5$
S	20.41	20.54 pCt.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes:

Gewicht des β -Thiophensäureäthers im Pyknometer	= 0.5606,			
» » Wassers im Pyknometer	= 0.4853.			
				Spezifisches Gewicht bei 29° = 1.1155.

β -Thiophensäureamid, $C_4H_3SCONH_2$.

Das β -Thiophensäureamid wird leicht aus dem β -Thiophensäurechlorid und kohlensaurem Ammon nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen derben Prismen erhalten, vom Schmelzpunkt 180° (uncorr.). Der auffallend hohe Schmelzpunkt — Benzamid schmilzt bei 128° — wurde bei dem aus β -thiophensaurem Ammon durch mehrstündiges Erhitzen auf 240° gewonnenen β -Thiophensäureamid bei 180° bestätigt gefunden. Die Ausbeute nach letzterer Methode war gering, indem viele Zersetzungsprodukte, wie Schwefelwasserstoff, Thiophen, Acetamid, gebildet wurden.

Stickstoffbestimmung: 0.1483 g β -Thiophensäureamid lieferten bei 20° und 729 mm Barometerstand: 15.1 ccm Stickstoff, entsprechend 11.16 pCt. Stickstoff; berechnet 11.05 pCt. Stickstoff für $C_4H_3SCONH_2$.

Nitro- β -Thiophensäure.

Die Nitrirung der β -Thiophensäure verläuft glatt, wenn man dieselbe in das mehrfache Gewicht rauchender Salpetersäure einträgt und durch einiges Abkühlen Sorge trägt, dass die Erwärmung eine mässige bleibt. Die so erhaltene klare Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet. Es hinterbleibt ein gelbes Oel, welches auf dem Wasserbade allmählich fest wird. Die feste Masse schmilzt beim Behandeln mit heissem Wasser, löst sich jedoch in viel heissem Wasser völlig auf. Aus der Lösung krystallisiren zuerst nur derbe gelbe Prismen, später auch lange, weiche Nadeln. Bei der Stickstoffbestimmung wurden aus 0.0786 g der prismatischen Krystalle 5.8 ccm N bei 22° und 726 mm Barometerstand erhalten, entsprechend 7.97 pCt. N; berechnet für $C_4H_2S \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ 8.11 pCt. N.

Augenblicklich im Studium unterbrochen, hoffe ich nach Wiederaufnahme desselben bald eine Charakteristik dieser Nitroprodukte, sowie deren Reduktionsprodukte mittheilen zu können.

Zürich, Laboratorium des Professor Victor Meyer.