

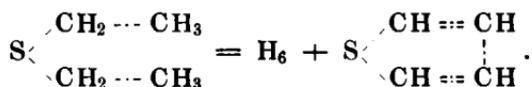
35. Victor Meyer: Synthesen des Thiophens.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Wie mein hochverehrter Freund Kekulé mir gütigst mittheilt, hat er Thiophen synthetisch erhalten, indem er Schwefeläthyl-dämpfe durch eine glühende Röhre leitete.

Diese, sowie ähnliche Synthesen des Thiophens sind schon vor längerer Zeit in meinem Laboratorium ausgeführt, aber noch nicht publicirt worden, da keine derselben sich als eine ergiebige Darstellungsmethode erwies. Trotzdem möge es nun gestattet sein, dieselben kurz mitzuthellen.

Hr. Dr. A. Calm — der hoffnungsvolle junge Docent, welcher an dem Tage, da ich dieses schreibe, zur Erde bestattet wird — versuchte, die jetzt übliche Formel des Thiophens durch die oben erwähnte Synthese desselben zu stützen:

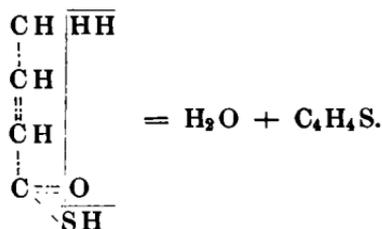


Er erhielt in der That eine Flüssigkeit, welche die Indopeninreaktion in ausgezeichneter Weise zeigte. Eine nähere Untersuchung der Reaction, zumal eine Bestimmung der Ausbeute an Thiophen, ist bisher nicht vorgenommen.

Hr. Dr. Nahnsen hat eine ganze Reihe von Thiophensynthesen ausgeführt. Zunächst erhielt er Thiophen beim Leiten von Aethylen oder Leuchtgas über erhitzten Pyrit.

Ligroindämpfe, an Stelle des Aethylens angewandt, ergaben dasselbe Resultat.

Mehr Interesse als diese pyrogenen Synthesen boten Reactionen, welche bei niederer Temperatur verlaufen. Crotonsäure (F. P. 72°), mit Schwefelphosphor in eine Thiosäure verwandelt, liess die Bildung von Thiophen möglich erscheinen, gemäss der Gleichung:



Hr. Nahnsen hat daher Crotonsäure mit dem doppelten Gewicht Schwefelphosphor eine halbe Stunde im Sieden erhalten und dann die Masse mit Ligroin ausgezogen. In dem Extrakte liess sich das

Thiophen durch seine schönen Farbenreaktionen mit Leichtigkeit nachweisen.

Aehnlich wie Crotonsäure verhält sich auch normale Buttersäure, welche bei dreistündigem Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Schwefelphosphor, neben erheblichen Mengen von Thiobuttersäure, Thiophen gab.

Von besonderem Interesse ist, dass Isobuttersäure, wie nach ihrer Constitution zu erwarten, bei gleicher Behandlung keine Spur von Thiophen erzeugt.

Gewöhnliche Valeriansäure, als wirkliche Homologe der Normalbuttersäure, liess die Bildung von Thiotolen erwarten. Als Hr. Nahnsen diese Säure mit dem Sechsfachen der theoretischen Menge Phosphorpentasulfid eine halbe Stunde lang kochte und die Masse dann mit Ligroïn auszog, gewann er in der That eine Flüssigkeit, welche die Laubenheimer'sche Reaction in prächtiger Weise gab.

Noch sei mitgetheilt, dass Hr. Nahnsen auch aus Paraldehyd beim längeren Kochen mit Schwefelphosphor und aus gewöhnlichem Aether beim Erhitzen mit dem Sulfid auf 300° Thiophen gewann. Bei all diesen Reactionen entsteht dasselbe aber nicht in solchen Mengen, dass man berechtigt wäre, dieselben als Stützen für irgend eine Strukturformel des Thiophens anzuführen.

Zürich, den 25. Januar 1885.

36. W. H. Perkin (junior): Ueber die Dehydracetsäure.

[II. Mittheil. aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 29. Januar.)

Nachdem Knorr ¹⁾ und Paal ²⁾ in überzeugender Weise dargethan haben, dass die Pyro- und Carbopyrotritorsäure Abkömmlinge des Furfurans sind, liegt die Vermuthung nahe, dass die unter ähnlichen Umständen sich bildende Dehydracetsäure auch in Bezug auf ihre Constitution diesen Säuren verwandt ist.

Unter diesen Umständen möchte ich nicht länger zaudern, die seit meinen letzten Publikationen gemachten Erfahrungen zu veröffentlichen, weil alle neuen Beobachtungen über diesen Körper von Interesse sind und ich mir das Recht wahren möchte, meine schon vor längerer Zeit begonnenen Untersuchungen über die Dehydracetsäure weiter zu verfolgen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1641 u. 2863.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2756.