

92. C. Paal und J. Tafel: Thiophen aus Schleimsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. Februar.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Wegscheider.)

Im letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ hat der Eine von uns eine Synthese des Phenylmethylthiophens beschrieben, welche bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf das Acetophenonaceton von statten geht.

Die Entstehung dieses Thiophenderivates wurde durch die Annahme erklärt, dass der im Acetophenonaceton enthaltene Atomkomplex



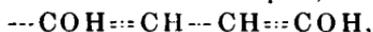
intermediär durch Umlagerung in die labile Gruppe



übergehe und diese durch Einwirkung des aus dem Phosphorpentasulfid entwickelten Schwefelwasserstoffs unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser den Thiophenring liefern.

Aus demselben Körper, dem Acetophenonaceton, wurde durch Einwirkung wasserentziehender Mittel ein Furfuranderivat (Phenylmethylfurfuran)²⁾, durch Einwirkung von Ammoniak das entsprechende Pyrrolderivat (loc. cit.) erhalten. Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass den drei genannten Körperklassen analoge Constitution zukommt, was ja schon früher³⁾ V. Meyer besonders hervorgehoben hat.

Eine dem oben erwähnten Atomkomplex,



ähnliche Gruppe ist auch in der Schleimsäure,



enthalten. Diese geht, wie bekannt, einerseits durch Destillation in ein Furfuranderivat (Brenzschleimsäure), andererseits durch Erhitzen ihres Ammoniaksalzes in Pyrrol über. Der Gedanke lag daher nahe, dass sie, wie das Acetophenonaceton, bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auch ein Thiophenderivat zu bilden im Stande sei.

Diese Erwartung hat sich denn auch bestätigt.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen ist es gelungen, durch Einwirkung von Schwefelbaryum auf Schleimsäure bei höherer Temperatur das Baryumsalz einer Thiophenmonocarbonsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{SO}_2$, zu erhalten. Die Entstehung eines solchen Körpers kann in der Weise ausgelegt werden, dass zunächst die Schleimsäure auf das Schwefel-

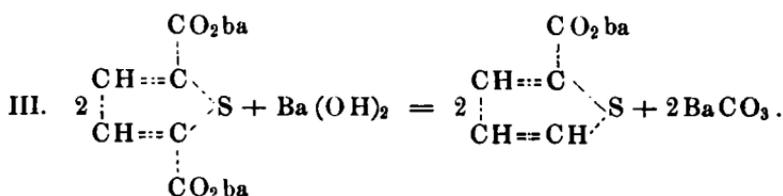
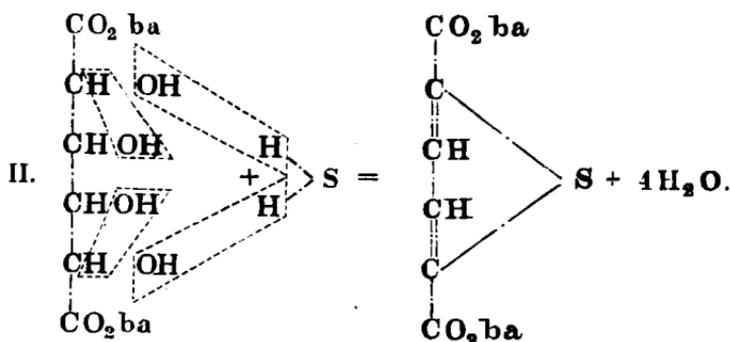
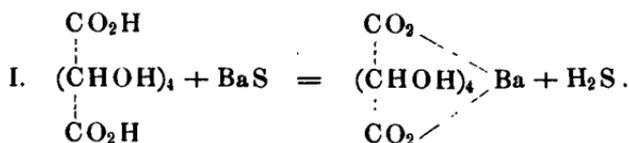
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 367.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2756.

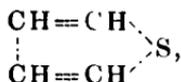
³⁾ Diese Berichte XVI, 1477; XVII, 1036.

baryum einwirkt und der entwickelte Schwefelwasserstoff in statu nascenti intermediär eine Thiophendicarbonsäure erzeugt, welche unter Kohlensäureabspaltung in eine Monocarbonsäure resp. ihr Baryumsalz übergeht.

Wir denken uns demnach die Reaktion in drei Phasen verlaufend, welche durch folgende Formeln veranschaulicht werden:



Aus der Thiophencarbonsäure haben wir durch Destillation ihres Calciumsalzes mit Kalk das Thiophen:



isolirt.

Durch die Arbeiten von V. Meyer und H. Kreis¹⁾ und von Nahnsen²⁾ sind schon die beiden, der Theorie nach möglichen, Thiophenmonocarbonsäuren aus Steinkohlentheerthiophen bekannt geworden.

Die von uns erhaltene Säure hat sich in allen ihren Eigenschaften durchaus identisch mit der von Nahnsen (l. c.) aus Jodthiophen dargestellten Verbindung erwiesen. Da die Constitution der Schleimsäure

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2172.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2192.

gefärbte Filtrat übersättigt man mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen eine krystallinische Masse von äusserst unangenehmem Geruch; dieselbe wird mit Wasser unter Zusatz von Thierkohle einige Zeit in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gekocht und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich die neue Säure zum Theil in krystallinischen, weissen Flocken ab, welche auf dem Filter gesammelt werden. Aus dem Filtrat lässt sich durch Ausschütteln mit Aether noch eine beträchtliche Menge Thiophencarbonsäure isoliren.

Die Gesammtausbeute an Roh-Thiophensäure beträgt ungefähr 10—12 pCt. der theoretischen Menge. Behufs weiterer Reinigung wird die Substanz sublimirt, oder aus kleinen Retorten destillirt. Die so erhaltene Säure krystallisirt aus Wasser in langen, feinen Nadeln, welche bereits den richtigen Schmelzpunkt 126—127° zeigen, die aber noch durch geringe Mengen eines schwefelreicheren Körpers verunreinigt sind. Für die Analyse wurde daher die sublimirte Säure in das Silbersalz verwandelt und dieses in wässriger Lösung unter Zusatz von etwas Silberoxyd einige Zeit gekocht, wobei sich etwas Schwefelsilber ausschied. Das Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt, mit Aether extrahirt und die so erhaltene Säure nochmals aus Wasser umkrystallisirt.

Die synthetische Thiophencarbonsäure zeigt alle von Nahnsen (l. c.) für die aus Jodthiophen dargestellte Carbonsäure angegebenen Eigenschaften. Sie ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser, aus letzterem krystallisirt sie in flachen Nadeln, in weniger reinem Zustande in langen, dünnen Nadeln. Auch in Chloroform löst sich die Verbindung ziemlich leicht und krystallisirt daraus in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Petroläther löst sie auch in der Hitze nur schwierig, beim Verdunsten krystallisiren sternförmig gruppirte spitzige Pyramiden. Den Schmelzpunkt der sublimirten, wie der aus Wasser unkrystallisirten Säure fanden wir constant zwischen 126—127° ¹⁾).

Mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, zeigt sie die charakteristische blaue Farbenreaktion. Ferner weist die Substanz in ihren Reaktionen mit Metallsalzen vollständige Uebereinstimmung mit der aus Theerthiophen dargestellten Säure auf. Besonders charakteristisch scheint uns der durch Eisenchlorid erzeugte, citronengelbe Niederschlag.

Gefunden	Ber. für C ₅ H ₄ SO ₂
S 24.80	25.00 pCt.

Behufs weiterer Identificirung stellten wir aus unserer Säure durch Kochen ihrer wässrigen Lösung mit Calciumcarbonat das schon von Nahnsen (loc. cit.) beschriebene Calciumsalz dar. Dasselbe krystal-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2646 (Fussnote).

lisirt, wie wir in Uebereinstimmung mit Nahnsen fanden, in leicht löslichen, zu Büscheln gruppirten Nadeln, welche drei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Gefunden		Berechnet für $(C_5H_3SO_2)_2Ca \cdot 3H_2O$
H ₂ O	15.70	15.52 pCt.
Ca	11.35	11.49 »

Das Silbersalz erhielten wir aus viel heissem Wasser in farblosen, kompakten Kryställchen.

Thiophen.

Zur Darstellung desselben wurde die Roh-Thiophensäure in das Calciumsalz verwandelt und dieses, mit dem dreifachen Gewicht Kalkhydrat innig gemischt, in kleinen Portionen aus Retorten destillirt. Dabei ging neben Wasser ein wenig gefärbtes, unangenehm riechendes Oel über, welches vom Wasser getrennt und mit Kaliumcarbonat getrocknet wurde. Bei der Destillation ging fast alles zwischen 82—84° als farblose Flüssigkeit über, die aber noch immer einen brenzlichen Geruch zeigte. Sie wurde daher einige Zeit mit Natrium behandelt und von diesem abdestillirt. Das Thiophen wurde so als eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von benzolähnlichem Geruche erhalten, die bei 83—84° (B. 731 mm.) siedete. Die Ausbeute an reinem Thiophen beträgt ungefähr 40 pCt. der theoretischen Menge.

Gefunden		Ber. für C_4H_4S
S	37.82	38.09 pCt.

Das synthetische Thiophen zeigt in allen seinen Eigenschaften und Reaktionen völlige Uebereinstimmung mit dem von V. Meyer¹⁾ beschriebenen Steinkohlentheerthiophen. Insbesondere zeigt es in prächtiger Weise die Farbenreaktionen mit Isatin und Phenanthrenchinon.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1471.