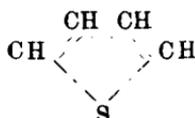


Mittheilungen.

105. Victor Meyer: Zur Constitution der Thiophenverbindungen.

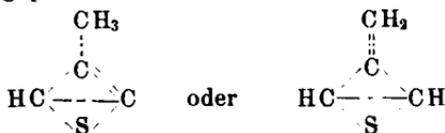
(Eingegangen am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Aufgabe, die von mir wahrscheinlich gemachte Strukturformel des Thiophens:



endgültig zu beweisen, dürfte kaum leichter sein, als die Lösung der Frage nach der Constitution des Benzols, welche trotz so vieljähriger Bemühungen noch immer nicht in abschliessender Weise erreicht ist. Als wesentliche Gesichtspunkte kommen dabei vor allem in Betracht: die Zahl der isomeren Substitutionsprodukte; die Additionsfähigkeit des Thiophens; die Stellung des Schwefelatoms; endlich das Verhalten des Thiophens bei der Oxydation. Eine glatte Synthese, welche, bei niederer Temperatur verlaufend, einen sicheren Einblick in das Atomgefüge gestattete, ist bisher noch nicht gelungen.¹⁾

Was die Stellung des Schwefels betrifft, der hier nicht anders als in der Verbindungsform $\text{C}=\text{S}$ oder $\text{C}---\text{S}---\text{C}$ oder $\text{C}---\text{S}---\text{H}$ gedacht werden kann, so wird, da das Thiophen entschieden kein Thioketon, Thioaldehyd oder Merkaptan ist, die in der Formel ausgedrückte Auffassung kann bezweifelt werden. Die Annahme, dass das Thiophen unter seinen Homologen dieselbe Stellung beansprucht wie das Benzol unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen, bedarf aber noch eines Beweises, der durch die Oxydation zu erbringen ist. In der That ist es zwar sehr wahrscheinlich, aber noch nicht festgestellt, dass das Thiophen das erste Glied der homologen Reihe ist, und so wenig plausibel auch Formeln wie:



von vorn herein erscheinen mögen, so steht doch eine Widerlegung derselben noch aus. Da nun die Homologen des Thiophens sich mittelst Kaliumpermanganat glatt in Thiopencarbonsäuren verwandeln lassen, (Peter, Egli) so muss noch gezeigt werden,

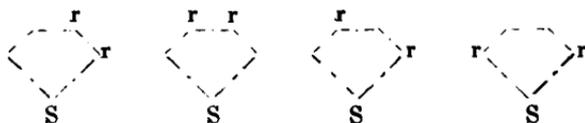
¹⁾ Diese Abhandlung ist vor dem Erscheinen der Arbeit von Paal, diese Berichte XVIII, 367, geschrieben.

dass bei gleicher Behandlung das Thiophen keine Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt und vom Charakter eines Thiophenderivats liefert. Freilich ist dieser Beweis schon zur Hälfte dadurch erbracht, dass die beiden isomeren Methylthiophene, das Aethylthiophen, Acetothiënon etc. bei der Oxydation nur die einbasischen Thiophensäuren liefern, während, wenn schon das Thiophen eine Seitenkette enthielte, aus ihnen Bicarbonsäuren entstehen müssten. Der angedeutete Versuch ist von Hrn. A. Peter auf meinen Wunsch ausgeführt worden und ergab, dass bei der Oxydation des reinen Thiophens mit Kaliumpermanganat lediglich Fettsäuren und Schwefelsäure entsteht.

Um das Thiophen auf seine Additionsfähigkeit zu prüfen werden Umwege nöthig sein. Brom und Chlor wirken so heftig substituierend auf den Körper ein, dass die Isolirung der Additionsprodukte, die sich hierbei stets bilden (und erst durch Kochen mit alkoholischem Kali völlig zerstört werden) schwer sein dürfte. Falls sich nicht mittelst Jod charakteristische Anlagerungsprodukte erhalten lassen, wird wohl der beste Weg zum Ziele der sein, die Mellithsäure des Thiophens, die Tetracarbonsäure, darzustellen und diese mit Natriumamalgam zu reduciren. Sollte sie hierbei, wie ich es erwarte, 4 Atome Wasserstoff aufnehmen, so würde darin eine Bestätigung für die Annahme zweier Doppelbindungen liegen — nimmt doch auch die Mellithsäure doppelt so viel Wasserstoffatome auf als sie nach unseren heutigen Anschauungen doppelte Bindungen enthält. Es wird aus diesem Grunde versucht, ein tetraalkylirtes Thiophen zu erhalten und dies mit Kaliumpermanganat in die fragliche Säure umzuwandeln.

Einigermaassen vorgeschritten sind die Untersuchungen über die Zahl der isomeren Substitutionsprodukte, die freilich, der Natur der Sache nach, die Frage nur langsam ihrer Lösung näher bringen können. Sollte es sich zeigen, dass die Monoderivate stets in zwei und nur 2 Modifikationen erhalten werden, so wäre das ebenfalls eine Bestätigung der Formel. Bisher ist nun schon die Sulfosäure, die Carbonsäure, das Methylthiophen in 2 Formen erhalten worden, und namentlich die Carbonsäure auf sehr verschiedenen Wegen (vergl. die folgenden Abhandlungen) aber es wurde in der That immer nur die α - und β -Modifikation — keine dritte — beobachtet. Es bleibt abzuwarten, ob sich dies bei weiteren Untersuchungen bestätigt. In gleicher Weise ist natürlich auch die Frage nach der Zahl der Biderivate von Bedeutung. Zweifach substituirte Thiophene mit gleichen Substituenten sollten in 4 Formen:

(1.2—2.3—1.3—1.4).



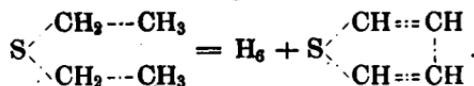
existiren. Mit Bezug auf diesen Punkt ist es wohl von Interesse, dass, trotz der geringen Zahl der bisher in solcher Absicht unternommenen Untersuchungen, doch schon ein Biderivat, nämlich die Thiophendisulfosäure in 3 isomeren Formen erhalten worden ist, die durch ihre Amide charakterisirt sind. Indess ist natürlich hier von der Fortführung der Arbeiten weiteres Licht zu erwarten.

Von besonderer Wichtigkeit ist es, Gesichtspunkte zu gewinnen, um die Stellung der substituierenden Gruppe im Thiophenmolekül zu ermitteln. Schon früher (diese Berichte XVII, 1563) habe ich einen ersten Versuch in dieser Richtung unternommen. Die Anhydridbildung einer Bisulfosäure und die Annahme, dass das Dibromthiophen eine analoge Constitution habe, wie das Paradibrombenzol bildeten damals die Grundlage der Speculation. Heut möchte ich noch einen weiteren Gedanken hinzufügen, dessen experimentelle Durchführung bereits in Angriff genommen ist:

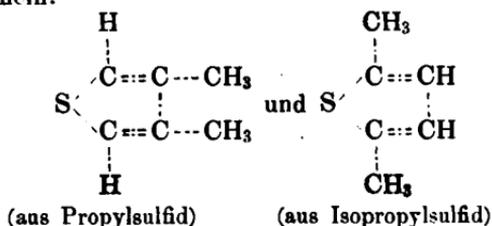
Die 3 Dicarbonsäuren des Benzols sind Körper von so ungemein charakteristischen Eigenschaften, dass man hoffen durfte, eine Thiophendicarbonsäure durch Beobachtung ihrer Eigenschaften sofort mit einer der drei Phtalsäuren in sichere Parallele setzen zu können. Die Stellung der Carboxylgruppen in derselben könnte so mit grosser Wahrscheinlichkeit ermittelt werden. Aus diesem Grunde veranlasste ich Hrn. Jaekel zur Darstellung einer Dicarbonsäure aus der Bisulfosäure nach der Merz'schen Reaction. Die erhaltene Säure bedarf noch näherer Untersuchung, ist aber allem Anscheine nach die »Terephtalsäure des Thiophens. Ganz sicher entspricht sie nicht der Phtalsäure, da sie kein Anhydrid bildet und sich überhaupt von ihr in jeder Hinsicht unterscheidet. Sollte es gelingen, auch eine Säure von den Eigenschaften der Phtalsäure zu erhalten, so werden die sich von selbst aufdrängenden Schlüsse, bezüglich der Structur der Thiophendisulfo- und Dicarbonsäure als wohlbegründete erscheinen.

Schon jetzt lässt sich die Neigung der verschiedenen substituierenden Gruppen, mit Vorliebe gewisse Plätze aufzusuchen, gut verfolgen die durch direkte Einführung der Sulfogruppe entstehenden Verbindungen: die Sulfosäure selbst, die aus ihr erhaltene Carbonsäure u. s. w. habe ich als α -Verbindungen bezeichnet; ebenso steht das Methyl in dem natürlichen (d. h. im Steinkohlentheer enthaltenen) Methylthiophen in der α -Stellung — dasselbe giebt bei der Oxydation α -Thiophensäure. Dagegen tritt das Jod und die nach der Friedel-Crafts'schen Reaction eingeführte Acetylgruppe in die β -Stellung, da das Jodthiophen mit Jodmethyl und Natrium β -Methylthiophen, mit Chlorkohlensäureäther β -Thiophensäure liefert, und das Acetothiënon bei der Oxydation dieselbe Säure giebt.

Noch möge schliesslich auf einen Weg hingewiesen sein, der hoffentlich zu einer absoluten Stellungsbestimmung in der Thiophenreihe führen wird: Schwefeläthyl verwandelt sich in der Hitze in Thiophen¹⁾ gemäss der Gleichung:

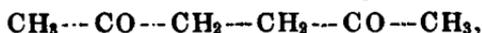


Gelingt es, die entsprechende Reaktion mit Propyl- und Isopropylsulfid durchzuführen, so sollten 2 Thioxene entstehen, denen dann die Formeln:

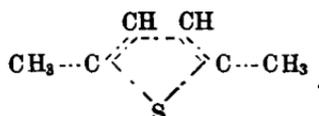


zukunft kommen würden.

Nachschrift. Der Druck dieser und der nachstehenden Abhandlungen, welche schon vor dem Erscheinen von Heft 3 und 4 der Berichte an die Redaktion eingesandt waren, hat sich durch ein Versehen, für welches die Redaktion und die Autoren keine Verantwortung trifft, verzögert. Ich bemerke, dass die zahlreichen, in Heft 4 von andern Forschern veröffentlichten Thiophensynthesen meine Anschauung über die Constitution dieses Körpers durchaus bestätigen, und füge noch hinzu, dass Paal's Synthese von Thiophenen (Heft 3) sich sehr gut zu einer absoluten Stellungsbestimmung für die Biderivate des Thiophens verwerthen lässt. Paal's Acetonylaceton:



sollte nämlich mit Schwefelphosphor ein 1, 4-Thioxen geben, welchem die Formel:



zukunft kommen müsste.

Victor Meyer.

Zürich, Januar 1885.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 217.