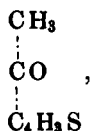


107. Arnold Peter: Untersuchungen über das  $\beta$ -Acetothiënon und seine Derivate.

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

Das früher von mir beschriebene Acetothiënon,



welches bei vollständiger Oxydation  $\beta$ -Thiophensäure liefert, giebt bei gemässiger Sauerstoffzufuhr:

$\beta$ -Thiënylgyoxylsäure,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}---\text{CO}---\text{COOH}$ .

Wird die Oxydation des Acetothiënon's in der sogleich zu beschreibenden Weise geführt, so entsteht das Mittelprodukt zwischen Acetothiënon und Thiophensäure, die Thenoylameisensäure. [Das Radikal  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}---\text{CO}---$  wird von V. Meyer »Thenoyl« genannt.] Es wird eine Lösung von 7.5 g Kaliumpermanganat in 750 g Wasser hergestellt und 3 g Kalihydrat dazu gegeben. In dieselbe werden 3 g Acetothiënon eingetragen. Die Oxydation vollzieht sich in der Kälte in einigen Stunden. Ist die überstehende Flüssigkeit farblos, so wird filtrirt und das Filtrat angesäuert, wobei jede Erwärmung vermieden werden muss. Dann wird mit Aether ausgeschüttelt, aus welchem die Säure in schönen strahligen Gebilden krystallisirt. Wird dieselbe nur gut abgepresst, so zeigt sie immer einen Schmelzpunkt unter  $60^\circ \text{C}$ ., währenddem sie nach einigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure bei  $86^\circ \text{C}$ . zu einem wasserhellen Oel schmilzt, doch beginnt sie schon bei  $78^\circ$  zu erweichen. Da der Procentgehalt von Kohlenstoff und Wasserstoff sehr wenig von dem der Thiophensäure abweicht, so wurde die Schwefelbestimmung ausgeführt.

0.1634 g Substanz gaben 0.2470 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0.033923 g Schwefel.

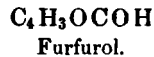
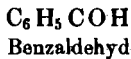
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3$
S	20.75	20.51 pCt.

Wird die ätherische Lösung der Säure rasch verdunstet, so hinterbleibt diese als ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches aber bald krystallisirt. Die Säure ist in Wasser, namentlich in warmem, sehr leicht löslich, sie fällt auch aus concentrirten Lösungen beim Erkalten nicht aus, wird aber der wässrigen Lösung durch Aether entzogen. Wird Thiënylgyoxylsäure mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so bildet sich ein ähnlicher rother Farbstoff, wie nach Claisen aus Phenylgyoxylsäure und (activem) Benzol. Thenoylameisensäure in ziemlich viel Eisessig gelöst, lässt

auf Zusatz eines Gemenges von  $\frac{2}{3}$  Eisessig und  $\frac{1}{3}$  concentrirter Schwefelsäure zuerst eine braune Färbung entstehen, dann tritt ein Blaugrün hervor, welches bei weiterem Zusatz von Schwefelsäuregemisch in Tiefgrün übergeht; wird noch mehr concentrirte Schwefelsäure zugegeben, so entstehen nacheinander violette, rothe, blaviolette, blaue Farbentöne. Das Tiefblau verändert sich beim Zusatz von Schwefelsäure nicht mehr, auf Wasserzusatz tritt Missfärbung ein.

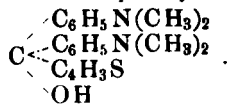
Wird die analoge Phenylglyoxylsäure erhitzt, so bildet sich nach Claisen hauptsächlich Benzoësäure und Kohlenoxyd, zum kleineren Theile Benzaldehyd und Kohlensäure. Beim Erhitzen von Thiënylglyoxylsäure, welches, um allfällig gebildeten Aldehyd nicht zu oxydiren, im Wasserstoffstrom ausgeführt wurde, bildet sich ein gelblich gefärbtes, hoch siedendes Oel. Dasselbe ist nach seiner Entstehungsart und seinen Eigenschaften jedenfalls  $\beta$ -Thiophenalddehyd,  $C_4H_3S-CO.H$ .

Das Oel zeigte einen Geruch, der äusserst ähnlich demjenigen des Benzaldehyd ist, aber zugleich an Furfurol erinnert, was bei den nahen Beziehungen des Thiophenalddehyds zum Furfurol nicht befremden kann.



Da die Menge leider für eine Analyse nicht ausreichte, so wurde behufs Agnoscirung das Oel mit Dimethylanilin mittelst Chlorzink condensirt, wobei sich das dem Malachitgrün entsprechende Thiophengrün bildet. Dieser Farbstoff liefert eine Leukobase, welche durch Oxydation wieder in die Farbbase übergeht. Diese bildet mit wenig Säure grüne Farbstoffe, mit mehr Säure entstehen rothe Nüancen. Wird eine solche Farbstofflösung mit Alkali übersättigt, so fällt ein röthlich gefärbter Körper, voraussichtlich

Tetramethyldiamidodiphenylthiënylcarbinol,



Mittelst der Nitroprussidreaktion ist in diesem Körper kaum Schwefel nachzuweisen, dagegen wohl als Schwefelsäure, wenn diese Base mit rauchender Salpetersäure oxydirt wird.

Die grün gefärbten Salze färben Seide sehr schön grün, die Farbe besitzt nicht den kupfergrünen Stich, wie das Malachitgrün, sondern mehr einen Gelbstich, welche Nüance sehr vortheilhaft bei künstlicher Beleuchtung hervortritt. Auf der Faser haftet der Farbstoff sehr gut und zeigt auch da dem Malachitgrün entsprechende Eigenschaften. Bei Erzeugung der Leukobase wird durch den Luftsauerstoff schon viel mehr Farbbase gebildet, als dies bei der Condensation des Benzaldehyds mit Dimethylanilin der Fall ist.

Um bei der Erzeugung des Farbstoffs die Isolirung des Thiophen-  
aldehyds zu umgehen, versuchte ich denselben im Entstehungszustand  
schon zu condensiren, indem ich in ein Gemisch von Dimethylanilin,  
Chlorzink und wenig Wasser Thiënylglyoxylsäure eintrug und erhitze.  
Es trat in der That Bildung von Thiophengrün in ausgiebigem Maasse  
ein. Diese Reaction kann zum Nachweis von Thiënylglyoxylsäure  
sehr gut benutzt werden. Wengleich ich für die Körper, die diesen  
Versuchen zu Grunde liegen, bis jetzt keine Analysenbelege erbrachte,  
so glaubte ich doch, dieselben hier erwähnen zu sollen.

#### Analoge Versuche in der Benzolreihe.

In der gleichen Art, wie ich aus Acetothiënon Thiënylglyoxyl-  
säure erhielt, versuchte ich aus Acetophenon Phenylglyoxylsäure dar-  
zustellen. Allein die Versuche ergaben bis jetzt nur negative Resultate.  
Es bildete sich Benzoëssäure, welche mit aktivem Benzol keine  
Färbung erzeugt, somit vollständig frei von Phenylglyoxylsäure war  
und den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Daneben liess sich unan-  
gegriffenes Acetophenon wieder gewinnen.

Dagegen waren die Versuche, aus Phenylglyoxylsäure Ma-  
lachitgrün direct darzustellen, von Erfolg begleitet. Werden  
Phenylglyoxylsäure, Dimethylanilin und Chlorzink unter  
Zusatz von etwas Wasser erhitzt, so tritt bald die Bildung von  
Malachitgrün, resp. dessen Leukobase ein.

#### Isonitrosothiënylessigsäure, $C_4H_3S-CNOH-COOH$ .

Zur vollständigen Charakterisirung der Thiënylglyoxylsäure als  
Ketonsäure stellte ich deren Isonitrosoverbindung dar. Das Natrium-  
salz der Thenoylameisensäure wurde mit der berechneten Menge  
Hydroxylamin und Soda versetzt und einige Zeit stehen gelassen.  
Nach dem Ansäuern fällt die Isonitrosäure in feinen, blendend weissen  
Nädelchen. Dieselben abgepresst und getrocknet, schmolzen bei  $136^{\circ} C$ .  
unter schwacher Zersetzung. Die Analyse ergab:

0.0726 g Substanz gaben 5.15 ccm Stickstoff bei  $16^{\circ}$  und 715 mm  
Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3SNO_3$
N	7.77	8.19 pCt.

#### Chlorirung des $\beta$ -Acetothiëmons.

##### Monochlor- $\beta$ -Acetothiënon, $C_4H_3S-CO-CH_2Cl$ .

Bei der grossen Substitutionsfähigkeit der Wasserstoffatome des  
Thiophenkerns schien es von Interesse, zu prüfen, ob bei einer  
Chlorirung des Acetothiëmons in der Hitze eine Substitution in der  
Seitenkette stattfindet — wie ja auch Graebe ein in der Seitenkette

chlorirtes Acetophenon erhielt —, oder ob ein im Kern substituirtes Acetothiënon entsteht. Wird Chlor in den Dampf von siedendem Acetothiënon eingeleitet, so findet reichliche Salzsäurebildung statt, während die Flüssigkeit sich dunkel färbt. Sobald so viel Chlor aufgenommen ist, als der Entstehung von Monochloracetothiënon entspricht, wird die Chlorirung unterbrochen und das Produkt destillirt. Der bei 240—250° (uncorr.) übergehende Theil in eine Kältemischung gebracht, erstarrt zu einem Krystallbrei. Werden die Krystalle abgepresst und nochmals destillirt, so erstarrt das Destillat ohne Weiteres zu einer blendend weissen Krystallmasse. Das Monochlor- $\beta$ -acethothiënon siedet ohne Zersetzung bei 259° corr. und schmilzt bei 47°. Der Körper reizt die Augen auf's Heftigste. Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.1290 g Substanz gaben 0.1166 g Chlorsilber, entsprechend 0.02884 g Chlor.

0.1400 g Substanz gaben 0.2022 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.02777 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SOCl.
Cl	22.35	22.12 pCt.
S	19.84	19.94 »

Zur Oxydation der Verbindung wurde dasselbe Gemisch verwendet, welches zur Herstellung der  $\beta$ -Thiophensäure aus Acetothiënon dient. Die Oxydation geht etwas langsamer, als beim Acetothiënon vor sich. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Braunsteins wird die Flüssigkeit angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen desselben wird der Rückstand mit Ammoniak behandelt und filtrirt, um die Säure von unverändertem Chloracetothiënon zu trennen. Nach dem Ansäuern des Filtrats und Ausschütteln mit Aether lässt sich aus demselben eine chlorfreie Säure isoliren, welche scharf bei 124.5° schmilzt, sublimirt etc. und alle Reaktionen der  $\beta$ -Thiophensäure zeigt. Damit ist endgültig bewiesen, dass das Chlor in die Methylgruppe eingetreten ist.

In diesen Berichten<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass bei direkter Nitrirung des Acetothiënon sich zwei isomere Mononitroacetothiënone bilden. Folgendes will ich noch ergänzend beifügen:

#### Mononitroacetothiënon, F. P. 122.5° C.

Dasselbe ist löslich in Aether, Alkohol, wenig in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser, welches dann eine gelbe Färbung annimmt. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, sehr feinen, seideglänzenden Nadeln.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2647.

Mononitroacetothiënon, F. P. 86° C.

In Bezug auf Löslichkeit ist dasselbe analog dem höher schmelzenden Mononitroacetothiënon, nur ist die Löslichkeit grösser, namentlich in Bezug auf Aether und Alkohol.

Sehr interessant ist das verschiedene Verhalten der beiden Isomeren gegen Alkalien. Wird eine alkoholische Lösung des niedriger schmelzenden Nitroacetothiënon mit einer Spur Kali versetzt, so tritt plötzlich eine purpurothe Färbung ein, welche sofort in ein Gelbroth übergeht und nach einigen Minuten in Braun.

Wird dagegen zur alkoholischen Lösung des höher schmelzenden Nitroacetothiënon eine Spur Kali zugesetzt, so tritt nur Gelbfärbung ein, welche erst nach einiger Zeit in Braun umschlägt. Es ist dies ein bequemes Mittel, um den höher schmelzenden Nitrokörper auf seine Reinheit zu prüfen.

Dinitro- $\beta$ -acetothiënon,  $C_4H(NO_2)_2S \text{---} CO \text{---} CH_3$ .

Wird Nitroacetothiënon vom Schmelzpunkt 122.5° C. mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.28 behandelt, so bildet sich neben Nitrosäuren ein höher nitrirtes Produkt, ein Dinitroacetothiënon. Dasselbe schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 166—167°. Dieser Körper wird durch Abfiltriren von der Salpetersäure erhalten. Seine Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1936 g Substanz gaben 23.7 ccm Stickstoff bei 18° C. und 722 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4SN_2O_5$
N	13.36	12.96 pCt.

Aus dem Nitroacetothiënon (F. P. 86°) wurde ebenfalls auf analoge Art ein höher nitrirtes Produkt erhalten. Der Körper färbte sich bei 160° dunkel und schmolz theilweise unter Zersetzung bei 165°. Es hat sich also dasselbe Dinitroacetothiënon gebildet, was auch erklärlich ist, wenn man bedenkt, dass bei der Bildung der Mononitroacetothiënone beide Isomere in nahezu gleicher Quantität entstehen, also die Substitutionsfähigkeit zweier Wasserstoffatome im  $\beta$ -Acetothiënon durch die Nitrogruppe die gleiche zu sein scheint.

Nitro- $\beta$ -thiënylglyoxylsäure,  $C_4H_2(NO_2)S \text{---} CO \text{---} COOH$ .

Werden die Mononitroacetothiënone mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.15 auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt, so geht fast Alles in Lösung. Diese wird mit Aether ausgeschüttelt, der Rückstand des Aetherausguges mit Ammoniak behandelt und die ammoniakalische Lösung zur Entfernung unangegriffenen Nitroacetothiënon filtrirt. Das Filtrat wird angesäuert und mit Aether behandelt. Der Rückstand des ätherischen Ausguges liefert die neue Säure als schwach

gelblich gefärbte, krystallinische Masse. Analysirt wurde nur die eine Nitro- $\beta$ -thiënylgyoxylsäure, welche durch Oxydation des bei 122.5<sup>0</sup> schmelzenden Nitroacetothiënon's erhalten worden war.

0.0974 g Substanz gaben 6.5 ccm Stickstoff bei 19<sup>0</sup> und 717 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> SN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
N	7.25	6.96 pCt.

Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 92<sup>0</sup> C. Sie beginnt aber schon bei 78<sup>0</sup> C. zu erweichen. Die Nitro- $\beta$ -thiënylgyoxylsäure giebt mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure eine violettrothe Farbenreaktion, analog den Nitrophenylgyoxylsäuren.

Schon in meiner ersten Mittheilung wies ich darauf hin, dass vielleicht durch die Darstellung eines bromirten Nitroacetothiënon's ein dem Indigo ähnlicher Körper erhalten werden könnte. Durch die Darstellung dieser Nitrothiënylgyoxylsäuren hat sich hierzu ein zweiter Weg eröffnet, indem das innere Anhydrid einer Ortho-Amidothiënylgyoxylsäure als das Isatin der Thiophenreihe aufzufassen ist.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 108. Arnold Peter: Zur Kenntniss der isomeren Thiophenmonocarbonsäuren.

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

Vor einiger Zeit machte ich in diesen Berichten<sup>1)</sup> die Mittheilung, dass bei der Oxydation des Acetothiënon's eine Thiophensäure entstehe vom Schmelzpunkt 124.5<sup>0</sup> C., welche mit keiner der bekannten Thiophensäuren genau übereinstimmte ( $\alpha$ -Säure 118<sup>0</sup>,  $\beta$ -Säure 126<sup>0</sup>):

In der Folge gelang es mir aber doch dieselbe als  $\beta$ -Thiophensäure, die von Nahnsen zuerst dargestellt ist<sup>2)</sup>, sicher zu characterisiren. Ich führte die Säure zuerst in ihr Chlorid über. Dasselbe siedet bei 206<sup>0</sup> C. corr. Dies wurde in das Amid verwandelt durch Verreiben mit Ammoncarbonat und nachheriges schwaches Erwärmen. Das Amid krystallisirt aus Wasser in Formen, wie sie Nahnsen für sein Amid angiebt, aus Aetheralkohol in feinen, blendend weissen, strahlig gruppirten Nadelchen vom Schmelzpunkt 176<sup>0</sup> C. Eine Vergleichung von Nahnsen's Präparat mit dem meinigen ergab scharf den gleichen Schmelzpunkt, 176<sup>0</sup> C.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2645.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2192.