

gelblich gefärbte, krystallinische Masse. Analysirt wurde nur die eine Nitro- β -thiënylglyoxylsäure, welche durch Oxydation des bei 122.5⁰ schmelzenden Nitroacetothiënonen erhalten worden war.

0.0974 g Substanz gaben 6.5 ccm Stickstoff bei 19⁰ und 717 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für C ₆ H ₃ SNO ₅
N	7.25	6.96 pCt.

Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 92⁰ C. Sie beginnt aber schon bei 78⁰ C. zu erweichen. Die Nitro- β -thiënylglyoxylsäure giebt mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure eine violettrothe Farbenreaktion, analog den Nitrophenylglyoxyssäuren.

Schon in meiner ersten Mittheilung wies ich darauf hin, dass vielleicht durch die Darstellung eines bromirten Nitroacetothiënonen ein dem Indigo ähnlicher Körper erhalten werden könnte. Durch die Darstellung dieser Nitrothiënylglyoxyssäuren hat sich hierzu ein zweiter Weg eröffnet, indem das innere Anhydrid einer Ortho-Amidothiënylglyoxyssäure 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 Berichten¹⁾ die Mittheilung, dass bei der Oxydation des Acetothiënonen eine Thiophensäure entstehe vom Schmelzpunkt 124.5⁰ C., welche mit keiner der bekannten Thiophensäuren genau übereinstimmte (α -Säure 118⁰, β -Säure 126⁰):

In der Folge gelang es mir aber doch dieselbe als β -Thiophensäure, die von Nahnsen zuerst dargestellt ist²⁾, sicher zu characterisiren. Ich führte die Säure zuerst in ihr Chlorid über. Dasselbe siedet bei 206⁰ 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 176⁰ C. Eine Vergleichung von Nahnsen's Präparat mit dem meinigen ergab scharf den gleichen Schmelzpunkt, 176⁰ C.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2645.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2192.

Eine Analyse zeigte folgende Werthe: 0.2124 g Substanz gaben 21.4 ccm Stickstoff bei 17° Temperatur und einem Barometerstand von 714 mm

	Gefunden	Ber. für C_5H_5SNO
N	10.97	11.02 pCt.

Die β -Thiophensäure gleicht darin der Benzoësäure, dass ihr Schmelzpunkt, trotz anscheinend absoluter Reinheit, doch zuweilen ein wenig zu niedrig gefunden wird.

Es blieb mir nur noch übrig, die Verschiedenheit meiner Säure von der α -Thiophensäure zu zeigen, was bei der geringen Differenz der Schmelzpunkte um so eher wünschenswerth war. Zu diesem Zwecke stellte ich das noch unbekannte

Chlorid und Amid der α -Thiophensäure, $C_4H_5S \text{---} CONH_2$ dar. α -Thiophensäure wird, wie V. Meyer und H. Kreis beschrieben¹⁾, nach der Methode von Merz aus α -thiophensulfosaurem Blei erhalten.

Im Besitze grösserer Mengen α -Thiophennitril bestimmte ich den Siedepunkt desselben zu 200° corr. V. Meyer und H. Kreis geben ca. 190° (uncorr.) an, was mit dem direct beobachteten Siedepunkt stimmt. Das Nitril wurde auf Thiophensäure verarbeitet und dieselbe in ihr Chlorid übergeführt. α -Thiophensäurechlorid ist von β -Thiophensäurechlorid nicht zu unterscheiden. Es siedet ebenfalls bei 206° corr. Aus dem α -Thiophensäurechlorid wurde das Amid in bekannter Art hergestellt. Letzteres krystallisirt aus Wasser in kleinen, zu unregelmässigen Gruppen vereinigten Krystallen, aus Aether in feinen, blendend weissen Nadelchen. Die Analyse ergab:

0.1682 gr Substanz gaben 16.4 cm Stickstoff bei 17° Temperatur und 726 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für C_5H_5SNO
N	10.80	11.02 pCt.

Der Schmelzpunkt des Amids liegt nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 171.5° C.

Wenn schon durch die verschieden schmelzenden Amide die beiden Thiophensäuren als isomer charakterisirt wurden, so gelang es zudem dies in bestimmter Weise zu bestätigen durch die Darstellung der isomeren Dibromthiophensäuren. Die Dibrom- β -thiophensäure ist von Hrn. Bonz kürzlich dargestellt, während die

Dibrom- α -Thiophensäure, $C_4HBr_2S \text{---} COOH$, von mir bereitet worden ist. Wird α -Thiophensäure mit Brom im Ueberschuss behandelt, so entweicht reichlich Bromwasserstoff. Die

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2174.

Einwirkung wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad unterstützt. Ist auf Zusatz von neuen Mengen Brom keine Einwirkung mehr zu beobachten, so wird das Reactionsprodukt nach Beseitigung des Broms und Bromwasserstoffs in Alkohol gelöst und nöthigenfalls mit Thierkohle entfärbt. Aus Alkohol krystallisirt die gebromte Säure in blendend weissen, kurzen Nadelchen. Eine Analyse ergab:

0.1754 gr Substanz gaben 0.2320 gr AgBr entspr. 0.09872 gr Br.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_2Br_2SO_2$
Br	56.28	55.95 pCt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 209—211°.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

109. Karl Egli: Ueber die beiden isomeren Thiotolene (Methylthiophene).

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

Nachdem im März 1884 von V. Meyer und H. Kreis¹⁾ aus dem Theertoluol ein Methylthiophen isolirt und später nach der Fittigschen Synthese aus Jodthiophen, Jodmethyl und Natrium von denselben ebenfalls ein solches²⁾ erhalten worden war, handelte es sich darum, zu untersuchen, ob die beiden so dargestellten Thiotolene (C_4H_3S) CH_3 , welche den gleichen Siedepunkt haben, mit einander identisch oder aber isomer seien. Zur Entscheidung dieser Frage wurden die folgenden Untersuchungen vorgenommen.

Tribromthiotolen aus synthetischem Thiotolen.

Das Ausgangsmaterial wurde nach der von V. Meyer und H. Kreis²⁾ beschriebenen Methode durch Einwirkung von 12 g Natrium auf eine ätherische Lösung von 27.5 g Jodthiophen und 24 g Jodmethyl dargestellt. Nachdem am siebenten Tage die Reaktion zwischen diesen Körpern eingetreten war, liess sich leicht ein constant bei 112—113° siedendes Thiotolen erhalten. Dasselbe wurde behufs Bromirung mit schwachem Bromwasser geschüttelt, — Brom ohne Verdünnungsmittel bewirkt Verharzung — und zur Vollendung der Reaktion in der Kälte

¹⁾ Diese Berichte XVII, 787.

²⁾ Diese Berichte XVII, 787.