

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. Kreis<sup>1)</sup> aus dem Theertoluol ein Methylthiophen isolirt und später nach der Fittigschen Synthese aus Jodthiophen, Jodmethyl und Natrium von denselben ebenfalls ein solches<sup>2)</sup> 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. Kreis<sup>2)</sup> 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

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 787.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 787.

mit einem Ueberschuss von Brom behandelt. Nach Vertreibung des überschüssigen Broms hinterblieb eine feste, gelbliche Masse, aus welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Entfärben mit Knochenkohle ein reiner Körper erhalten wurde, dessen Analyse auf die Formel  $C_4Br_3SCH_3 =$  Tribrommethylthiophen stimmt.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

- I. 0.2332 g Substanz gab 0.3950 g AgBr und 0.1608 g  $BaSO_4$  entsprechend  
0.1681 g Brom und 0.0221 g Schwefel,  
II. 0.2279 g Substanz gab 0.3661 g AgBr + 0.0096 g Ag entsprechend  
0.1629 g Brom.

	Gefunden		Ber. für $C_4Br_3SCH_3$
	I.	II.	
Br	72.00	71.48	71.64 pCt.
S	9.47	—	9.55 „

Der Körper, dessen Untersuchung schon früher von Hrn. Wrampel-meyer begonnen worden war, bildet bis 3 cm lange, farblose, seiden-glänzende Nadeln, die constant bei  $86^\circ$  schmelzen und sich weder unzersetzt destilliren noch sublimiren lassen. Sie sind leicht in Aether und heissem Alkohol löslich; in kaltem Alkohol lösen sie sich schwer. Um zu untersuchen, ob nicht ein Theil des Broms vielleicht in die Seitenkette eingetreten sei, wurde der Körper einige Zeit mit alkoholischem Kali gekocht. Doch wurde er durch diese Behandlung nicht im mindesten angegriffen; das Brom hat also nur die Kernwasserstoffatome des Thiotolens ersetzt.

Das

#### Tribromthiotolen aus Theerthiotolen

wurde von V. Meyer und H. Kreis<sup>1)</sup> dargestellt und untersucht. Dasselbe gleicht dem oben beschriebenen Körper aus synthetischem Methylthiophen einigermassen, doch liegt der Schmelzpunkt bei  $74^\circ$ , also  $12^\circ$  niedriger. Die beiden so weit differirenden Schmelzpunkte wurden bei Proben, die oftmals umkrystallisirt waren, und bei zahlreichen Präparaten verschiedener Darstellung constant und unveränderlich wiedergefunden.

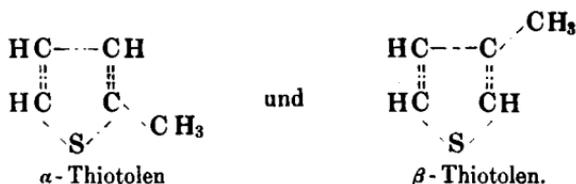
Die beiden Tribromkörper aus den Thiotolenen verschiedenen Ursprungs sind somit nicht identisch, und es mussten also die beiden Thiotolene verschieden constituirte Verbindungen sein.

Die Isomerie der Thiotolene haben wir uns nach den von V. Meyer ausgesprochenen Ansichten über die Constitution des Thiophens und seiner Derivate<sup>2)</sup> so vorzustellen, dass in dem einen Methylthiophen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 787.

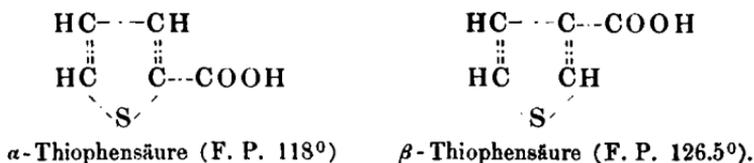
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1563, siehe auch vorbergehende Abhandlung.

die Methylgruppe sich zum Schwefel in der  $\alpha$ -Stellung befinde, im andern hingegen in der  $\beta$ -Stellung:



Um nun die Stellung der Methylgruppen in den beiden Isomeren zu bestimmen, wurden die Thiotolene der Oxydation unterworfen. Es war zu erwarten, dass bei dieser Operation die Methylgruppen zu Carboxylgruppen oxydirt werden und so zwei isomere Thiophenmonocarbonsäuren,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{SCOOH}$ , entstehen. Zwei Säuren dieser Zusammensetzung sind aber bereits bekannt und auch über die Stellung der Carboxylgruppen in denselben sind bereits Ansichten ausgesprochen.

Man betrachtet die niedriger schmelzende Thiophensäure als die  $\alpha$ -Verbindung, die höher schmelzende als die  $\beta$ -Verbindung:



#### Oxydation des synthetischen Aethylthiophens.

Da man bei der Synthese der Homologen des Thiophens nach Fittig vom Jodthiophen ausgeht und aus diesem Körper von Nahnsen<sup>1)</sup> nach der Wurtz'schen Synthese mit Chlorkohlensäureäther die  $\beta$ -Thiophensäure erhalten wurde, liess sich von vornherein erwarten, durch Oxydation des synthetischen Thiotolens zur  $\beta$ -Thiophensäure zu gelangen. Da nun aber das synthetische Methylthiophen viel schwieriger zu gewinnen ist, als die höheren Homologen<sup>2)</sup>, wurde zum Oxydationsversuch das Aethylthiophen genommen. Da sowohl Aethyl- als Methylthiophen aus demselben Jodthiophen nach der gleichen Methode dargestellt werden, beide also die Alkylgruppe in der gleichen Stellung haben müssen, so ist eine solche Abänderung des Versuches ohne Beeinträchtigung seiner Beweiskraft gestattet.

6.5 g Aethylthiophen wurden mit einer Lösung von 37 g Kaliumpermanganat und 95 g Natron in 3 l Wasser in einem Kolben in der Kälte so lange geschüttelt, bis die rothe Farbe derselben sich in grün

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2192.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1558.

verwandelt hatte; dann wurde sie zur Beschleunigung der Oxydation auf dem Wasserbad erwärmt. Nach ca. 3 Stunden hatte sich die Lösung entfärbt und wurde vom ausgeschiedenen Mangandioxyd abfiltrirt. Nach dem Ansäuern derselben wurde mehrere Male mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung verdunstet.

Es hinterblieb ein gelbes Oel, das zur Reinigung in Ammoncarbonat gelöst wurde. Um alle nicht sauren Bestandtheile zu entfernen, wurde diese Lösung ausgeäthert, mit Thierkohle entfärbt, dann wieder angesäuert und die durch die Oxydation entstandene Säure durch Aether ausgezogen. Der Aetherrückstand war wieder flüssig, erstarrte aber nach längerem Stehen im Exsiccator zu fein verfilzten Nadelchen. Aus Wasser umkrystallisirt, getrocknet und mehrmals sublimirt, zeigte die Substanz alle Eigenschaften der  $\beta$ -Thiophensäure, namentlich den gleichen Schmelzpunkt =  $126.5^{\circ}$ .

Eine Analyse ergab folgende Daten:

0.1399 g Substanz gab 0.2550 g  $BaSO_4$ , entsprechend 0.03502 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3SCOOH$
S	25.03 pCt.	25.00.

Durch dieses Resultat der Oxydation ist bewiesen, dass im Aethylthiophen die Alkylgruppe sich in der  $\beta$ -Stellung befindet. Folglich muss sie diese Stellung in allen aus Jodthiophen dargestellten Homologen einnehmen, also auch im synthetischen Thiotolen.

#### Thienylglyoxylsäure aus Aethylthiophen.

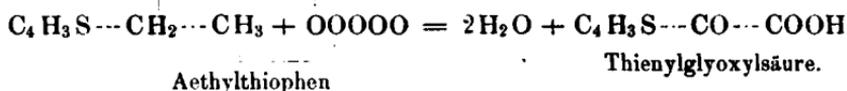
Beim Umkrystallisiren der  $\beta$ -Säure aus Wasser nahm letzteres eine gelbliche Farbe an und da scheinbar eine grössere Menge Säure darin gelöst blieb, extrahirte ich dasselbe mit Aether und bekam beim Verdunsten des Aethers ein Oel, das im Exsiccator erst nach 3 Tagen erstarrte. Der feste Körper, ebenfalls eine Säure, schmolz bei  $72^{\circ}$  und gab sich durch seine charakteristischen Eigenschaften bald als die von A. Peter<sup>1)</sup> gefundene  $\beta$ -Thienylglyoxylsäure zu erkennen. Eine Spur desselben in Eisessig gelöst und mit einem Tropfen aktiven Benzols vermischt, gab bei langsamem Zusatz von Schwefelsäure die prachtvollen Farbenreaktionen, die der Thienylglyoxylsäure eigen sind: erst eine grüne Lösung, die nach und nach in eine violette überging und schliesslich tiefblau wurde. Eine andere Probe der Substanz, mit Dimethylanilin und Chlorzink erwärmt, gab eine reichliche Bildung von Thiophengrün<sup>2)</sup>, so dass mit Leichtigkeit eine Färbprobe auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 537.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 538.

Seide gemacht werden konnte. Eine Analyse war wegen der geringen Menge der Substanz nicht ausführbar.

Es ist durch die erhaltenen Thatsachen festgestellt, dass das  $\beta$ -Aethylthiophen durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung nur zum Theil in  $\beta$ -Thiophensäure übergeführt wird, indem sich nebenbei  $\beta$ -Thienylglyoxylsäure bildet nach folgender Gleichung:



### Oxydation von Theerthiolen.

Um die mühsame Entjodung des Jodmethylthiophens, das leicht aus Rohthiolen gewonnen wird<sup>1)</sup>, vermittelt Natrium und Alkohol zu umgehen, wollte ich direkt den Jodkörper oxydiren und dann die Jodthiophensäure durch Natriumamalgam in Thiophensäure überführen, allein alle Versuche schlugen fehl. Ich schritt daher zur direkten Oxydation des reinen, aus Theer bereiteten Thiitolens.

5 g Theerthiolen wurden mit einer Lösung von 16.1 g Kaliumpermanganat und 42 g Natron in 1300 ccm Wasser in der gleichen Weise behandelt, wie oben bei der Oxydation des Aethylthiophens angegeben ist. Nach der Oxydation wurde die entstandene Säure in der gleichen Weise isolirt und gereinigt und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 118° und alle Eigenschaften der von V. Meyer und H. Kreis<sup>2)</sup> beschriebenen  $\alpha$ -Thiophensäure.

Eine Analyse ergab:

0.1256 g Substanz gab 0.2295 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0.03150 g Schwefel.

Gefunden	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> SCOOH
S    25.04	25.00 pCt.

Die Oxydation des Methylthiophens gab eine bedeutend geringere Ausbeute an Thiophensäure, als die des Aethylthiophens.

Die Methylgruppe im Theerthiolen befindet sich somit zum Schwefel in der  $\alpha$ -Stellung.

Um die Bildung von zwei verschiedenen Säuren bei der Oxydation der beiden Thiolene noch sicherer zu beweisen, wurden die Oxydationsprodukte bromirt. Das Bromirungsprodukt der  $\beta$ -Thiophensäure ist kürzlich von Hrn. Bonz im hiesigen Laboratorium dargestellt worden, das der  $\alpha$ -Säure von Hrn. A. Peter.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 788.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2174.

### Bromirung der $\beta$ -Thiophensäure.

Die durch Oxydation des Aethylthiophens gewonnene Säure wurde in der Kälte mit einem grossen Ueberschuss von Brom behandelt, das überschüssige Brom vertrieben und das Reaktionsprodukt durch Entfärben mit Thierkohle, mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und Sublimation gereinigt. Ich gewann so die von Hrn. Bonz erhaltene Dibrom- $\beta$ -Thiophensäure vom Schmelzpunkt 221—222°.

### Bromirung der $\alpha$ -Thiophensäure.

Die Säure, die durch Oxydation des Theerthiitolens erhalten wurde, genau in gleicher Weise, wie oben angegeben, bromirt und gereinigt, lieferte eine Säure von dem Schmelzpunkt 209—211°, welcher auch von Hrn. A. Peter für die gebromte  $\alpha$ -Thiophensäure gefunden wurde.

Somit sind die aus den Thiotolenen gewonnenen Säuren als die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thiophensäure sicher charakterisirt.

Das Resultat der vorliegenden Untersuchung ist also folgendes:

Das durch Synthese aus Jodthiophen dargestellte Thiotolen und das aus Theer gewonnene Thiotolen sind mit einander isomer, und zwar nimmt im Ersteren die Methylgruppe die  $\beta$ -Stellung, im Letzteren aber die  $\alpha$ -Stellung ein.

Weitere Untersuchungen über die Thiotolene sind im Gange.

Zürich, Laborat. des Hrn. Prof. V. Meyer.

### 110. R. Bonz: Ueber einige Derivate des Aethylthiophens.

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

Nachdem Herr Professor V. Meyer gemeinschaftlich mit Herrn H. Kreis die Homologen des Thiophens dargestellt hat<sup>1)</sup>, unternahm ich auf seine Veranlassung das nähere Studium eines derselben, des Aethylthiophens, und ich erlaube mir, in Folgendem kurz über einige Derivate desselben zu berichten.

#### Tribromäthylthiophen, $C_4Br_3SC_2H_5$ .

Die Einwirkung des Broms auf das Aethylthiophen ist eine sehr heftige. Um zu Tribromäthylthiophen zu gelangen ist es deshalb vor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1558.