

Bromirung der β -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- β -Thiophensäure vom Schmelzpunkt 221—222°.

Bromirung der α -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 α -Thiophensäure gefunden wurde.

Somit sind die aus den Thiotolenen gewonnenen Säuren als die α - und β -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 β -Stellung, im Letzteren aber die α -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 hat¹⁾, 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-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1558.

theilhaft, einen Strom mit Broundampf gesättigter Luft über dasselbe zu leiten, so lange, bis die Einwirkung schwächer wird. Hierauf bringt man das entstandene Oel in ein Schälchen, setzt etwas Brom zu, verdampft den Ueberschuss desselben auf dem Wasserbade und wiederholt diese Operation, bis das Oel nach dem Erkalten zu einer lichtgelben krystallinischen Masse erstarrt. Diese krystallisirt man aus heissem Alkohol um und erhält so weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 108° , welche in kaltem Alkohol und Aether ziemlich schwer, leicht dagegen in der Wärme löslich sind.

Bei der Analyse ergaben 0.140 g Substanz 0.2265 g Bromsilber, entsprechend 0.09638 g Brom.

	Gefunden	Ber. für $C_4Br_2SC_2H_5$
Br	68.84	68.77 pCt.

Es ist interessant, dass bei dieser Behandlung nur die Kernwasserstoffatome ersetzt werden, während das isomere Thioxen, in gleicher Weise bromirt, nach Messinger seinen gesammten Wasserstoff gegen Brom austauscht.

Dibromäthylthiophen, $C_4HBr_2SC_2H_5$.

Die Darstellung dieses Körpers geschah ähnlich derjenigen des Dibromthiophens.¹⁾ In ein Gemisch von 2 g Aethylthiophen und dem doppelten Volumen Eisessig wurde die theoretische Menge Brom (6 g) aus einem Tropftrichter einlaufen gelassen. Hierauf wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt, das sich abscheidende Oel von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, diese mit etwas Aether extrahirt, der Aether verdampft und der Rückstand mit dem Oel vereinigt. Dieses wurde nun einige Zeit mit alkoholischem Kali gekocht behufs Zerstörung der entstandenen Bromadditionsprodukte, dann der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Nach Verjagung desselben hinterblieb ein lichtgelbes Oel, das für sich nicht unzersetzt destillirbar war. Zur weiteren Reinigung wurde es daher mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen, dieser verjagt und die hinterbleibende Flüssigkeit getrocknet und analysirt. Die Analyse ergab nun, dass dieselbe aus einem Gemenge von viel Dibromäthylthiophen mit etwas Aethylthiophen bestand. Um letzteres zu entfernen, wurde eine kurze Zeit ein Wasserdampfstrom über das Oel geleitet. Das leichter verdampfbare Aethylthiophen wurde mitgerissen, während reines Dibromäthylthiophen zurückblieb, das getrocknet und analysirt wurde.

0.07435 g Substanz gaben 0.104 g Bromsilber, entsprechend 0.04425 g Brom.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1469.

	Gefunden	Ber. für $C_5HBr_2SC_2H_5$
Br	59.52	59.26 pCt.

Das Oel besitzt einen eigenthümlichen Geruch und dunkelt am Licht bald nach.

Dichloräthylthiophen, $C_4HCl_2SC_2H_5$.

Ueber 3 g Aethylthiophen wurde unter steter Abkühlung ein Chlorstrom geleitet. Schon nach einer Stunde hörte das Entweichen von Chlorwasserstoffgas auf, die Operation wurde jedoch noch 3 Stunden lang fortgesetzt. Das resultirende Oel wurde genau so wie die analoge Bromverbindung gereinigt. Die reine Substanz stellt eine blassgelbe Flüssigkeit vor, welche bei $235-237^0$ (corr.) siedet. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_4HCl_2SC_2H_5$.

0.211 g Substanz lieferten 0.336 g Chlorsilber, entsprechend 0.08312 g Chlor.

	Gefunden	Ber. für $C_4HCl_2SC_2H_5$
Cl	39.39	39.23 pCt.

Höher gechlorte Abkömmlinge des Aethylthiophens konnten in fassbaren Mengen nicht erhalten werden.

Monojodäthylthiophen, $C_4H_2JSC_2H_5$.

Jod und Aethylthiophen zusammengebracht reagiren in kurzer Zeit sehr heftig aufeinander, ähnlich wie Jod und Thiophen; hierbei tritt gänzliche Verharzung ein. Diese liess sich indessen vermeiden, wenn dem Reaktionsgemisch nach dem Vorgange der Hrn. V. Meyer, G. Dyson und H. Kreis¹⁾ Quecksilberoxyd zugesetzt wurde. Ich beabsichtigte zuerst ein Dijodäthylthiophen herzustellen und wählte dem entsprechend die Verhältnisse von Jod und Aethylthiophen (2 g Aethylthiophen auf 10 g Jod). Die Reaktionsmasse wurde mit Petroläther ausgezogen, dieser verdunstet und die zurückbleibende Flüssigkeit in der Weise durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, wie es bei der Darstellung des Dibromkörpers beschrieben ist. So wurde ein hellgelbes Oel gewonnen, das bei der Analyse als Monojodäthylthiophen, $C_4H_2JSC_2H_5$ erkannt wurde.

0.1619 g Substanz ergaben 0.1593 g Jodsilber, entsprechend 0.0861 g Jod.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2JSC_2H_5$
J	53.17	53.36 pCt.

Das erwartete Dijodäthylthiophen hatte sich also bei diesem Versuche nicht gebildet.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1558.

Dinitroäthylthiophen, $C_4H(NO_2)_2SC_2H_5$.

Das Aethylthiophen zu nitriren gelingt glatt, wenn man hierbei so operirt, wie es V. Meyer und O. Stadler¹⁾ für die Nitrirung des Thiophens angeben. Ein mit Aethylthiophendämpfen gesättigter Luftstrom wurde durch zwei mit rauchender Salpetersäure gefüllte Fläschchen hindurchgesaugt. Zur Nitrirung von 2 ccm Aethylthiophen wurden in jedes Fläschchen 4—5 ccm Salpetersäure gegeben. Nachdem nach Verlauf von einigen Stunden die ganze Quantität des Aethylthiophens in die Salpetersäure getrieben war, wurde diese, die sich ganz dunkel gefärbt hatte, in Wasser gegossen, wobei sich eine geringe Menge eines braunen Oels abschied. Dieses wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und eingedunstet, und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Das wässrige Destillat wurde mit Aether ausgezogen, der Aether verjagt und so ein gelbliches Oel gewonnen, das selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurde. Nach den vorgenommenen Analysen war es Dinitroäthylthiophen, $C_4H(NO_2)_2SC_2H_5$.

0.2414 g Substanz gaben 30.7 ccm feuchten Stickstoff bei 720 mm Druck und 15°, entsprechend 0.03402 g Stickstoff.

0.1066 g gaben 0.12015 g $BaSO_4$ entsprechend 0.0165 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H(NO_2)_2SC_2H_5$.
N	14.1	13.86 pCt.
S	15.48	15.84 »

Wie V. Meyer und O. Stadler gefunden haben, giebt eine alkoholische Lösung von Dinitrothiophen auf Zusatz einer geringen Menge Alkali eine prachtvoll rothe Färbung. Wird eine alkoholische Lösung von Dinitroäthylthiophen in gleicher Weise behandelt, so färbt sie sich intensiv blau. Beim Verdünnen mit Wasser oder bei längerem Stehen an der Luft oder endlich auf Zusatz einer grösseren Menge von Alkali geht die blaue Farbe in ein unscheinbares Roth über. Im letzteren Falle kann man durch vorsichtigen Säurezusatz die ursprüngliche Färbung wieder herstellen.

Versuche, das Dinitroäthylthiophen zu reduciren, blieben erfolglos. Ebenso wenig gelang es bisher, eine Sulfosäure des Aethylthiophens rein zu erhalten.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2648.