

**265. Victor Meyer: Ueber die Thiotolene und das Thiophen.**

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter den zahlreichen Synthesen von Thiophenen, welche in der letzten Zeit durch die Arbeiten von Calm, Kekulé, Nahnsen, Paal und Tafel, Volhard und Erdmann sowie von Sandmeyer und mir bekannt geworden sind, findet sich eine, welche für die Chemie des Thiophens von einschneidender Bedeutung ist. Volhard und Erdmann erhielten ein Thiotolen, welches im Siedepunkt mit den beiden, von meinen Schülern und mir bereiteten übereinstimmt, aber ein Tribromderivat von durchaus anderem Schmelzpunkte giebt, als diese. Da alle 3 Tribromthiotolene durch alkoholisches Kali nicht angegriffen werden, also doch wohl die Bromatome im Kern enthalten müssen, so führt dieses merkwürdige Resultat zu der Annahme der Existenz von 3 isomeren Thiotolenen. Volhard und Erdmann selbst konnten diesen Schluss nicht ziehen, da ihnen bei Publikation ihrer Arbeit die Abhandlung von Egli, welche die genaue Untersuchung der beiden Thiotolene enthält, noch nicht bekannt war. Die Schmelzpunkte der drei Tribromide sind:

 $\alpha$ -Tribromthiotolen 74—75° C. (V. Meyer und Kreis). $\beta$ -Tribromthiotolen 86° C. (Egli).

Volhard's und Erd-

mann's Tribromthiotolen 34° C.

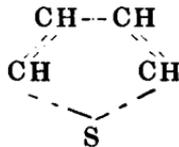
Da nach einer, mir freundlichst gemachten schriftlichen Mittheilung des Herrn Collegen Volhard das von ihm erhaltene Produkt sehr gut krystallisirt und sich als eine durchaus einheitliche Substanz erweist, so hat zunächst Herr Egli mit grosser Sorgfalt seine, so wie Herrn Kreis' und meine Versuche von neuem wiederholt und in jeder Hinsicht bestätigt gefunden. Er hat ferner mehrere Gemische von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen hergestellt und deren Schmelzpunkte bestimmt, wobei er folgende Beobachtungen machte:

Gemisch von viel  $\alpha$  mit wenig  $\beta$ : Schmp. unscharf bei 73—78°.» » »  $\beta$  » »  $\alpha$ : » » » 82—85°.» » gleichen Theilen  $\alpha$  und  $\beta$ : » » » ca. 81°.

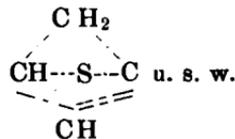
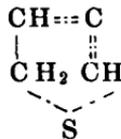
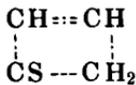
Auch wurden die Körper von neuem analysirt und zwar mit den früher erhaltenen Resultaten. Die Annahme, dass einer der 3 Tribromkörper eine Mischung der beiden andern sei, ist nach allen diesen Beobachtungen ganz ausgeschlossen, und es steht die Existenz dreier isomerer Tribromide fest. Aus dieser Thatsache schon jetzt weitgehende Schlussfolgerungen zu ziehen, dürfte voreilig sein. Es ist zunächst festzustellen, ob nicht etwa physikalische Isomerie vorliegt,

ob wirklich alle drei Tribromide das Brom im Kern enthalten, was allerdings kaum zu bezweifeln, was aber erst durch ihre Oxydation zu Tribromthiophensäure zu beweisen ist; endlich ist für das Volhard-Erdmann'sche Thiotolen noch die Oxydation zu einer Thiophensäure auszuführen. Egli führte die beiden Thiotolene in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thiophensäure über. Erst wenn Volhard und Erdmann's Thiotolen in eine dritte Thiophensäure übergeführt sein wird, werden wir dasselbe mit Bestimmtheit als ein isomeres der beiden, bei gleicher Temperatur siedenden und gleich zusammengesetzten Körper ansprechen dürfen.

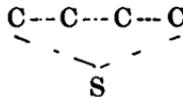
Die von mir aufgestellte und bisher allgemein bestätigte Formel des Thiophens



schliesst die Existenz dreier Thiotolene aus, und es muss, falls alle eben angedeuteten Versuche das neue Ergebniss bestätigen sollten, eine neue Formel — etwa unter den folgenden —



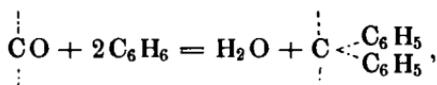
ausgewählt werden. Unter diesen dürfte wohl die zweite am ehesten Berücksichtigung verdienen, da sie allein der dem Kohlenstoff eigenthümlichen Neigung zur Bildung eines lactonartigen Ringes:



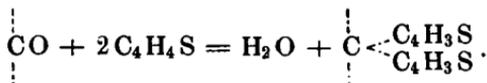
Rechnung trägt.

So wenig man nun auch von vornherein geneigt sein möchte, eine dieser unsymmetrischen Formeln an Stelle der üblichen zu setzen, so muss ich doch darauf hinweisen, dass derartige Schemata nicht ohne weiteres von der Hand gewiesen werden dürfen, sondern dass vielmehr einige Thatsachen existiren, welche mich schon früher, ohne dass ich es bisher öffentlich ausgesprochen, immer wieder auf die Frage lenkten, ob nicht das Thiophen, ausser seinen CH-Komplexen, auch noch die Gruppe  $\text{CH}_2$  enthalte. Es möge gestattet sein, diese Thatsachen heut kurz zu besprechen:

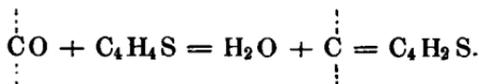
Bekanntlich condensirt sich das Thiophen, wie das Benzol mit aldehyd- und ketonartigen Körpern. Während nun diese Condensation beim Benzol immer in der Weise zu Stande kommt, dass auf 1 Carbonyl-Sauerstoffatom 2 Moleküle Benzol reagiren, gemäss der Gleichung:



zeigt das Thiophen zwei Arten der Condensation mit Carbonylgruppen. Auf aldehydartige Körper wie Chloral, Methylal etc. reagirt es ganz wie Benzol:



Dagegen wirkt es auf das Carbonyl des Phenanthrenchinons <sup>1)</sup> und ähnlicher Körper so, dass ein Carbonyl-Sauerstoffatom sich mit 2 Wasserstoffatomen, die demselben Thiophenmolekül angehören, verbindet:



Eine solche Reaktion ist bisher bei aromatischen Substanzen nie beobachtet worden und höchst wahrscheinlich ganz unmöglich, da die Kekulé'sche Anschauung, dass 2 Wasserstoffatome des Benzols nicht durch 1 zweiwerthiges Atom ersetzt werden können, sich bis jetzt allgemein bestätigt hat.

Es ist nicht zu leugnen, dass das Vorkommen dieser beiden Arten der Condensation den Gedanken der Existenz von CH- und CH<sub>2</sub>-Complexen im Thiophenmolekül nahe legt, und dass die Bildung der Thiophenfarbstoffe sich in ungezwungener Weise, als es bisher möglich war, erklären würde, wenn man berechtigt wäre, im Thiophenmolekül eine CH<sub>2</sub>-Gruppe anzunehmen.

Vielleicht noch schwerer wiegend ist die Thatsache, dass das Dinitrothiophen, wie Stadler und ich nachgewiesen haben, saure Eigenschaften besitzt und mit Kalium, Silber etc. gut charakterisirte Salze bildet. Bedenkt man, dass die aromatischen Nitrokörper,

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich beruht auch die Bildung des Indophenins auf einer ähnlichen Reaktion, obwohl es auch denkbar, wengleich wenig wahrscheinlich ist, dass sie nach folgendem Schema verläuft:

