

461. Richard Bonz: Synthese der Thiophendicarbonsäure.

(Eingegangen am 15. August.)

Im Anschluss an die vorhergehende Arbeit von Nahnsen habe ich die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam auf das Dibromthiophen, $C_4H_2Br_2S$, untersucht.

Bekanntlich lässt sich *m*-Dibrombenzol mittelst der Wurtz'schen Synthese in Isophthalsäure umwandeln¹⁾ Da nun aber Professor V. Meyer dem Dibromthiophen eine Constitution zuschrieb, wonach es eine Paraverbindung sein sollte, so habe ich auf seine Veranlassung zunächst das Verhalten des *p*-Dibrombenzols gegen Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam geprüft.

Mischt man gleiche Theile *p*-Dibrombenzol und Chlorkohlensäureäther mit überschüssigem einprocentigen Natriumamalgam und erhitzt die Mischung im Salzbad auf 110° , so erstarrt die Flüssigkeit über dem Quecksilber allmählich zu braunen Klumpen. Nach 6 Stunden wird der Process unterbrochen, das Quecksilber abgegossen und die Reaktionsmasse mehrmals mit Aether extrahirt. Dann wird der Aether verdunstet und das zurückbleibende Oel mit alkoholischem Kali verseift. Wird nach dem Verjagen des Alkohols Wasser zugesetzt, das sich abscheidende feste Dibrombenzol abfiltrirt und das Filtrat dann angesäuert, so scheidet sich ein gelblicher, pulveriger Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Hinterlassung harziger Massen wieder auflöst. Die abfiltrirte Lösung scheidet nach dem Erkalten die gelöste Substanz ab, welche wohl Terephtalsäure sein konnte, denn andere etwa entstandene Reactionsproducte, wie *p*-Brombenzoëssäure oder Benzoëssäure hätten bei dem grossen Ueberschuss an Wasser, mit dem gearbeitet wurde, gelöst bleiben müssen. In der That erwies sich der Niederschlag als solche. Denn als seine alkoholische Lösung mit Thierkohle behandelt worden war, schied er sich beim Einengen der Lösung im Vacuum bald als pulverige, weisse Masse ab, und diese zeigte die Eigenschaften der Terephtalsäure. Sie sublimirte bei ca. 300° ohne zu schmelzen, war fast unlöslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heissem und charakterisirte sich dadurch als Säure, dass sie sich in Alkalien leicht löste und aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgefällt werden konnte. Eine qualitative Prüfung bewies, dass die Verbindung bromfrei war. In der Flüssigkeit, aus der sich die Terephtalsäure ausgeschieden hatte, war ausser einer geringen Menge gelöster Terephtalsäure kein anderes Reactionsproduct nachzuweisen. Es bildet sich also bei diesem Prozesse, wie es scheint, keine *p*-Brombenzoëssäure, während Wurster (l. c.)

¹⁾ Wurtz, diese Berichte VI, 1486.

bei der Umwandlung von *m*-Dibrombenzol in Isophtalsäure zugleich auch *m*-Brombenzoesäure nachwies.

Nachdem dieses Resultat erzielt worden war, wiederholte ich den Process mit Dibromthiophen. Dibromthiophen wurde mit einem grossen Ueberschuss von Chlorkohlensäureäther und frisch bereitetem anderthalbprocentigem Natriumamalgam 10 Stunden lang erhitzt und dann die Verseifung in oben beschriebener Weise ausgeführt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde die alkalische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und längere Zeit mit Wasserdampf behandelt. Das wässerige Destillat machte ich, um übergegangenes Dibromthiophen zu entfernen, alkalisch und schüttelte es mit Aether aus. Sodann säuerte ich wieder an und extrahirte von neuem mit Aether. Aus dem ätherischen Auszug wurde eine gelbliche Krystallmasse gewonnen, die in üblicher Weise gereinigt, schöne weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 121° ergab. Nach dem Sublimiren stieg der Schmelzpunkt derselben auf 123° . Der Körper war offenbar β -Thiophensäure, was auch dadurch bestätigt wurde, dass er bromirt sofort in eine Dibromthiophensäure vom Schmelzpunkt 220° überging. (Siehe die folgende Abhandlung.) Zur näheren Charakterisirung des Dibromproductes stellte ich das Silbersalz desselben dar, dessen Analyse auf die Formel $C_4HBr_2S.COOAg$ stimmte.

0.1129 g Substanz gaben 0.0545 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
Ag	27.91	27.48 pCt.

Dass der Körper wirklich β -Thiophensäure war, bestätigte sich noch im weiteren Verlauf der Untersuchung.

Die nach der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückbleibende Lösung wurde concentrirt und mehrmals mit Aether ausgezogen. Nach Verdampfung des Aethers blieb ziemlich wenig einer braunen Masse zurück. Diese wurde in Ammoncarbonat gelöst; mit Thierkohle behandelt. Nach dem Ansäuern, Ausäthern der sauern Flüssigkeit und Verdunsten des Aethers wurde eine schwach gelbliche Substanz gewonnen, die auf ihren Schmelzpunkt geprüft, bei 125° sinterte und bei ca. 180° schmolz. Sie erwies sich bromfrei, es war also anzunehmen, dass ein Gemenge von Thiophenmono- und Dicarbonsäure vorlag. Um diese von einander zu trennen, behandelte ich das Gemenge mehrere Stunden mit Wasserdampf. Doch war die dem Destillationsrückstand mit Aether entzogene Substanz, wie eine neuerdings angestellte Schmelzpunktbestimmung ergab, noch immer nicht frei von Thiophenmonocarbonsäure. Es gelang mir endlich, diese zu entfernen, als ich das Gemenge eine Zeit lang im Schwefelsäurebade auf 150 — 160° erhitze. Die Thiophenmonocarbonsäure sublimirte in langen Nadeln, die nahezu den richtigen Schmelzpunkt der β -Thiophensäure, nämlich 125.5° , besaßen.

Den dunkelgefärbten Sublimationsrückstand reinigte ich in üblicher Weise durch Lösen in Ammoncarbonat und Behandeln mit Thierkohle. So wurde ein fast weisses Pulver gewonnen, das bis 295° erhitzt, noch nicht schmolz. Im Schmelzröhrchen in der Flamme erhitzt, konnte jedoch Schmelzung des Pulvers beobachtet werden. Der Körper, der seinem ganzen Verhalten nach eine Säure war, wurde in das Silbersalz übergeführt. Die Analyse stimmte angenähert auf thiophendicarbonsaures Silber, $C_4H_2S.(COOAg)_2$.

0.0946 g der Substanz lieferten 0.0694 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet
Ag	55.21	55.96 pCt.

Die entstandene Verbindung war also eine Thiophendicarbonsäure. Von dem Vorhandensein von Schwefel habe ich mich durch eine qualitative Prüfung überzeugt.

Diese Thiophendicarbonsäure schien ihrem ganzen Verhalten nach identisch zu sein mit der im hiesigen Laboratorium von Hrn. Jaekel aus Thiophendisulfosäure und der von Hrn. Dr. Messinger aus Thioxen erhaltenen Dicarbonsäure¹⁾. Um mich von dieser Identität sicher zu überzeugen, verwandelte ich meine Säure in den Dimethylester. Zu dem Zweck erwärmte ich das Silbersalz mit Jodmethyl und Aether. Die ätherische Lösung wurde zuerst mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und dann eingedunstet. Es hinterblieben farblose Nadeln; diese wurden mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt wurde der Körper in glänzenden Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 145.5° gefunden wurde, der gleichen Temperatur also, bei der der Dimethylester der Thiophendicarbonsäure von Jaekel und von Messinger schmilzt. Die Identität meines Dimethylesters mit den Präparaten der genannten Herren wurde endlich noch durch eine Vergleichung unter dem Polarisationsmikroskop bestätigt, die Hr. Prof. Treadwell vorzunehmen die Freundlichkeit hatte.

Eine Analyse des Esters konnte ich wegen Mangels an Substanz nicht ausführen. Uebrigens bewies das Eintreten der Indophenireaction beim Erhitzen des Esters mit Isatin und Schwefelsäure, dass wirklich ein Thiophenderivat vorlag.

Das Dibromthiophen liefert also, mit Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam behandelt, β -Thiophensäure und Thiophendicarbonsäure.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 567, 1639.