

462. Richard Bonz: Ueber die Bromirung der α - und der β -Thiophensäure.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit hat Hr. A. Peter ¹⁾ Versuche veröffentlicht, die angestellt waren, um eine genauere Unterscheidung der α -Thiophensäure vom Schmelzpunkt 118° und der β -Thiophensäure vom Schmelzpunkt 126.5° zu ermöglichen. Unter anderen Derivaten der α -Thiophensäure beschrieb er auch die Dibrom- α -thiophensäure, $C_4HBr_2S \cdot COOH$. Dieselbe stellt nach seiner Angabe aus Alkohol krystallisirt blendend weisse, kurze Nadelchen vom Schmelzpunkt $209-211^{\circ}$ vor. Das Dibromsubstitutionsproduct der β -Thiophensäure hatte ich schon früher erhalten. Der Schmelzpunkt desselben lag bei $220-222^{\circ}$.

Ich habe nun die beiden Dibromthiophensäuren und ihre Derivate einem eingehenderen Studium unterzogen und dabei die auffallende Beobachtung gemacht, dass sowohl die beiden Säuren selbst als auch ihre analogen Derivate eine so grosse Aehnlichkeit mit einander zeigen, dass ich nicht mit Sicherheit behaupten kann, dass hier zwei verschiedene Verbindungen vorliegen. Die Möglichkeit ist zwar nicht ganz ausgeschlossen, dass die α - und β -Derivate in ihren Eigenschaften so wenig differiren, dass die gewöhnlichen Kriterien für die Identität oder Nichtidentität zweier Isomerer, also Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt uns im Stiche lassen. Andererseits aber ist es nicht unmöglich, dass bei der Bromirung der einen Säure eine Umlagerung stattfindet, so dass ein und dasselbe Dibromproduct aus den beiden Thiophensäuren entsteht; endlich ist es denkbar, dass die beiden Thiophensäuren, obwohl physikalisch verschieden, doch chemisch identisch sind. Ich begnüge mich heute, die analogen Verbindungen der α - und β -Reihe vergleichend zu beschreiben.

Dibrom- β -thiophensäure, $C_4HBr_2S \cdot COOH$.

Die zu meinen Versuchen nothwendige β -Thiophensäure habe ich nach der Methode von A. Peter ²⁾ durch Oxydation von Acetothienon, $C_4H_5S \cdot CO \cdot CH_3$, dargestellt. Die Säure, welche den richtigen Schmelzpunkt besass, wurde mit Brom übergossen, einige Zeit stehen gelassen, bis das überschüssige Brom sich verflüchtigt hatte, wieder mit Brom versetzt und in dieser Weise noch zweimal behandelt. Es hinterblieb eine bräunliche Masse. Sie wurde in kohlenurem Ammon gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und angesäuert. Es fiel ein schneeweisser, pulveriger Niederschlag aus, der aus dem Dibrom-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 542.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2645.

producte bestand. Unveränderte β -Thiophensäure war ihm nicht beigemischt, wovon ich mich dadurch überzeugte, dass ich den Niederschlag mit Wasserdampf behandelte und das wässrige Destillat mit Aether auszog. Aus der ätherischen Lösung wurde eine Substanz vom Schmelzpunkt 220° erhalten, es war also nur etwas von dem gebromten Körper übergegangen, aber keine Thiophensäure, die bei ihrer grossen Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen sich im Destillate hätte vorfinden müssen.

Zur Analyse wurde der weisse Körper aus Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt stellt er sternförmig gruppirte, weisse Nadeln vor, die bei 222° schmelzen. Vorsichtig erhitzt lässt sich die Verbindung sublimiren. Das Sublimat zeigt ebenfalls den Schmelzpunkt 222° . Aus der Analyse ging hervor, dass sich eine Dibromthiophensäure gebildet hatte.

0.1785 g Substanz gaben 0.2355 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
Br	56.14	55.94 pCt.

Die Dibrom- β -thiophensäure ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem schwer löslich. In Alkohol und Aether löst sie sich leicht. Mit Wasserdämpfen ist sie ziemlich schwer flüchtig.

Die Lösung ihres Ammonsalzes giebt mit Metallsalzlösungen folgende Fällungen:

Mit Silbernitrat einen weissen, käsigen Niederschlag, der mit der Zeit krystallinisch wird.

Mit Bleizucker eine weisse, voluminöse Fällung.

Mit Mercuronitrat eine ähnliche.

Mit Zinnchlorür desgleichen.

Mit Eisenchlorid einen gelben, voluminösen Niederschlag.

Mit Kupfersulfat eine grünlich-weisse Fällung. Beim Erhitzen tritt Kupferoxydulausscheidung ein.

Die Dibrom- β -thiophensäure unterscheidet sich also in ihrem Verhalten gegen Metallsalze nur dadurch von der β -Thiophensäure, dass letztere mit Kupfersalzlösungen keinen Niederschlag giebt.

Die Dibrom- β -thiophensäure giebt, mit Isatin und Schwefelsäure erwärmt, nicht wie die meisten Thiophenderivate eine Blaufärbung, sondern ein schmutziges Grün, das rasch in Braun übergeht.

Dibrom- α -thiophensäure, $C_4HBr_2S \cdot COOH$.

Zur Darstellung derselben verwandte ich eine α -Thiophensäure, die nach der Methode von V. Meyer und H. Kreis¹⁾ aus dem thiophensulfosaurem Blei bereitet war. Sie zeigte den Schmelzpunkt 118° .

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2174.

Die Bromirung wurde nach den Angaben von A. Peter (l. c.) vorgenommen. Zu der von letzterem gegebenen Beschreibung wäre nur noch hinzuzufügen, dass der Schmelzpunkt (211°) durch mehrfaches Umkrystallisiren sich etwas erhöht. Ich fand ihn bei $212\text{--}213^{\circ}$.

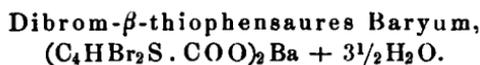
Eine bedeutendere Erhöhung des Schmelzpunktes wird aber erzielt, wenn man die Dibrom- α -thiophensäure auf die weiter unten angegebene Weise in das Amid $C_4HBr_2S \cdot COOH$ oder in den Methyl-ester $C_4HBr_2S \cdot COOCH_3$ überführt und diese Verbindungen verseift. Die so erhaltene Säure zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt $220\text{--}221^{\circ}$, also den gleichen Schmelzpunkt wie die β -Verbindung. Zu dieser Gleichheit der Schmelzpunkte der beiden Säuren kommt noch, dass ihr Aussehen ein sehr ähnliches ist. Die Dibrom- α -thiophensäure krystallisirt aus Alkohol ebenso wie die β -Säure in sternförmig gruppirten Nadelchen.

Um etwaige Unterschiede in der Krystallform der beiden Säuren festzustellen, habe ich Hrn. Prof. Dr. Treadwell ersucht, die beiden Isomeren unter dem Polarisationsmikroskope zu vergleichen. Nach seiner Angabe scheinen beide Substanzen monoklin zu sein, beide zeigen genau den gleichen Habitus und gleiche schiefe Auslöschung, nämlich $23\text{--}26^{\circ}$. Hrn. Prof. Treadwell sage ich an dieser Stelle für seine Bemühung meinen aufrichtigen Dank.

Wie aus allen diesen Beobachtungen hervorgeht, scheint sich zwischen den physikalischen Eigenschaften der Dibrom- β -thiophensäure und Dibrom- α -thiophensäure kein Unterschied nachweisen zu lassen.

Was das Verhalten der Lösung des Ammonsalzes der α -Säure gegenüber Metallsalzen anbelangt, so ist dasselbe, wie ich Gelegenheit hatte zu constatiren, genau das gleiche wie das der β -Säure.

Ich habe des weiteren die Baryum- und Silbersalze der beiden Säuren dargestellt, um ihre Eigenschaften zu vergleichen. Auch hier zeigten die analogen Verbindungen der beiden Reihen die grösste Aehnlichkeit.



Die Darstellung dieses Salzes geschah in folgender Weise: Eine gewogene Menge Dibrom- β -thiophensäure wurde in kochendem Wasser suspendirt und mit etwas weniger als der theoretischen Menge Barythydrat neutralisirt. Etwas ungelöste Säure wurde mittelst Aether entfernt und die Lösung concentrirt. Das Baryumsalz krystallisirt aus derselben in schönen, weissen Nadelchen.

Die Analyse, die mit einer durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigten Substanz vorgenommen wurde, ergab, dass das Salz nach der Formel $(C_4HBr_2S \cdot COO)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt ist.

0.1819 g gaben beim Trocknen bei 125—130° 0.0153 g Wasser ab.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	8.41	8.18 pCt.

0.1666 g wasserfreies Salz lieferten 0.0555 g Baryumsalz.

	Gefunden	Berechnet für Ba(C ₄ HBr ₂ SCOO) ₂
Ba	19.58	19.37 pCt.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich in heissem.

Baryumsalz der Dibrom- α -thiophensäure,
(C₄HBr₂S.COO)₂Ba + 3¹/₂H₂O.

Dieses wurde auf gleiche Weise aus Dibrom- α -thiophensäure gewonnen. Es krystallisiert in Nadelchen, welche denen des β -Baryumsalzes täuschend ähnlich sehen. Die Zusammensetzung entspricht ebenfalls der Formel (C₄HBr₂S.COO)₂Ba + 3¹/₂H₂O.

0.1051 g gaben bei 125—130° getrocknet 0.0087 g Wasser ab.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	8.28	8.18 pCt.

0.0964 g des wasserfreien Salzes gaben 0.0318 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
Ba	19.39	19.37 pCt.

Die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben wie bei der oben beschriebenen Verbindung.

Silbersalz der Dibrom- β -thiophensäure,
C₄HBr₂S.COOAg.

Dieses wird beim Vermischen der Lösungen von dibrom- β -thiophensäurem Ammon und von Silbernitrat als weisser, käsiger Niederschlag erhalten, der nach einiger Zeit feinkörnig krystallinisch wird. Mit Wasser gekocht zersetzt sich das Salz unter allmählicher Silberabscheidung. Auf 115° erhitzt verliert es nicht an Gewicht. Die Analyse ergab, dass der Körper die Zusammensetzung C₄HBr₂S.COOAg besitzt.

0.10445 g lieferten 0.0502 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
Ag	27.64	27.48 pCt.

Silbersalz der Dibrom- α -thiophensäure,
 $C_4HBr_2S \cdot COOAg$.

In analoger Weise dargestellt, erweist sich dieses in seinen Eigenschaften vollständig übereinstimmend mit dem dibrom- β -thiophensaurem Silber.

0.1178 g gaben 0.0558 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
Ag	27.21	27.48 pCt.

Von der Dibrom- β -thiophensäure habe ich auch noch das Kaliumsalz dargestellt und analysirt. Es wird ähnlich wie das Baryumsalz durch Neutralisiren der freien Säure mit Kaliumcarbonat erhalten. Es scheidet sich aus sehr concentrirten Lösungen als undeutlich krystallinische, weisse Masse ab. Bei 130° getrocknet erleidet es keinen Gewichtsverlust. Es ist nach der Formel $C_4HBr_2S \cdot COOK$ zusammengesetzt.

0.1094 g Substanz lieferten 0.03 g Kaliumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
K	12.31	12.06 pCt.

Schon in kaltem Wasser ist es sehr leicht löslich.

Von weiteren Verbindungen der aus α - und β -Thiophensäure erhaltenen Dibromkörpern habe ich noch die Chloride sowie die schon erwähnten Amide und Methylester dargestellt.

Chlorid der Dibrom- β -thiophensäure.

Dieses bereitete ich durch Erhitzen einer Mischung von Phosphor-pentachlorid mit nahezu der äquivalenten Menge Dibrom- β -thiophensäure. Das Reactionsproduct wurde der Fractionirung unterworfen. Zwischen 250 und 270° ging ein helles Oel über, das beim Stehen zu seideglänzenden Nadeln erstarrte. Diese schmolzen bei 35.5°.

Das

Chlorid der Dibrom- α -thiophensäure,

auf gleiche Weise bereitete, erstarrte bei einer Darstellung ebenfalls zu seideglänzenden Nadeln, die den Schmelzpunkt 39.5° zeigten. Bei einer späteren Darstellung konnte ich aber das α -Chlorid nicht mehr fest erhalten. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens bin ich nicht im Stande anzugeben.

Amid der Dibrom- β -thiophensäure,
 $C_4HBr_2S \cdot CONH_2$.

Die Darstellung des Amids gelingt leicht, wenn man das Chlorid mit Ammoncarbonat zusammenreibt und das Gemenge einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die Reactionsmasse in vielem

kochenden Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Amid in feinen, weissen, verfilzten Nadelchen aus. Noch einmal aus vielem heissen Wasser umkrystallisirt besitzen sie den Schmelzpunkt 165.5°.

0.2036 g Substanz gaben 8.6 ccm feuchten Stickstoffs bei 11° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_4HBr_2S \cdot CONH_2$
N	4.74	4.91 pCt.

Das Amid ist ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Amid der Dibrom- α -thiophensäure,
 $C_4HBr_2S \cdot CONH_2$.

Auf gleiche Weise wie die β -Verbindung hergestellt, erwies sich das α -Amid noch nicht vollständig rein, da es keinen festen Schmelzpunkt besass. Zur weiteren Reinigung wurde es in Alkohol gelöst und zur alkoholischen Lösung so lange Wasser zugesetzt, bis die Ausscheidung eines Niederschlages begann. Dieser wurde abfiltrirt und nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Der Körper besass nun den scharfen Schmelzpunkt 167°. Die Analyse bewies das Vorliegen eines Amids $C_4HBr_2S \cdot CONH_2$.

0.12475 g Substanz gaben 5.6 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 716 mm Druck.

0.06 g lieferten 0.0789 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
N	4.94	4.91 pCt.
Br	55.95	56.14 »

Die Verbindung glich im Aussehen und in den Löslichkeitsverhältnissen vollständig dem β -Amid.

Ich habe das α -Amid in die entsprechende Säure zurück zu verwandeln gesucht und zu diesem Zwecke dasselbe längere Zeit mit Natronlauge bis zur vollständigen Lösung gekocht. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fiel ein weisser Niederschlag aus, der zur Reinigung in Ammoncarbonat gelöst wurde. Diese Lösung wurde mit Thierkohle gekocht und dann angesäuert. Der in Wasser sehr schwer lösliche Niederschlag zeigte den Schmelzpunkt 221°. Es wird also aus dem Amid, das aus einer Säure vom Schmelzpunkt 211—212° bereitet war, eine Säure vom Schmelzpunkt 221° regenerirt.

Methylester der Dibrom- β -thiophensäure,
 $C_4HBr_2S \cdot COOCH_3$.

Erwärmt man das Silbersalz der Dibrom- β -thiophensäure mit mit Aether verdünntem Jodmethyl am Rückflusskühler, so erfolgt leicht die Bildung des Methylesters. Die ätherische Lösung wird zur Ent-

fernung von etwa entstandener Dibromthiophensäure mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, dann eingedunstet und der aus platten Nadelchen bestehende Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. So gereinigt bildet der Ester concentrisch angeordnete, schöne, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 80° . Dieselben besitzen einen angenehmen, ätherartigen Geruch. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_4HBr_2S \cdot COOCH_3$.

0.1085 g Substanz lieferten 0.13575 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
Br	53.24	53.33 pCt.

Methylester der Dibrom- α -thiophensäure,
 $C_4HBr_2S \cdot COOCH_3$.

In analoger Weise aus dibrom- α -thiophensaurem Silber bereitet, wird derselbe in Nadelchen, die den oben beschriebenen vollständig gleichen, erhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei 80.5° gefunden. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0.10775 g Substanz ergaben 0.1356 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
Br	53.55	53.33 pCt.

Verseifung der beiden Methylester.

Da die Schmelzpunkte der beiden Methylester beinahe zusammenfallen, war es von Interesse, die ihnen zu Grunde liegenden Säuren zu regeneriren und zu sehen, ob diese ebenfalls gleiche Schmelzpunkte besitzen oder ob bei ihnen die Schmelzpunktdifferenz der beiden als Ausgangsmaterial dienenden Dibromthiophensäuren sich wieder vorfindet. Im letzteren Falle hätte der β -Methylester eine Säure vom Schmelzpunkt 220 — 222° , der α -Methylester eine Säure vom Schmelzpunkt 211 — 212° ergeben müssen. Der Versuch wurde in der Weise vorgenommen, dass die beiden Ester mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 200° erhitzt wurden. Der alkalisch gemachte Röhreninhalt wurde zur Entfernung von unangegriffenem Ester ausgeäthert, dann angesäuert und nochmals mit Aether ausgezogen. Den Rückstand der ätherischen Lösung reinigte ich in der Weise, wie oben bei der Regenerirung der Dibromthiophensäure aus ihrem Amid angegeben wurde. Ich erhielt aus dem β -Methylester, wie dies nicht anders zu erwarten war, eine Säure vom Schmelzpunkt der Dibrom- β -thiophensäure, nämlich 221° . Dagegen ergab auch der α -Methylester eine Säure von nahezu dem gleichen Schmelzpunkt, 220° , wie schon im Anfange dieser Abhandlung angegeben wurde.

Es sprechen also für die Identität der beiden Dibromthiophensäuren folgende Beobachtungen:

1. Die krystallographische Untersuchung der beiden Dibromthiophensäuren lässt keinen Unterschied erkennen.
2. Die Schmelzpunkte der aus den Methylestern und den Amidn regenerirten Säuren sind gleich.
3. Die Schmelzpunkte der beiden Methylester und der beiden Amide sind nahezu gleich.
4. Beide Barytsalze zeigen den gleichen Krystallwassergehalt.

Meine Untersuchungen über die Thiophengruppe, die hiermit ihren Abschluss finden, wurden auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer begonnen und nach dessen Uebersiedelung unter der Leitung des Hrn. Prof. H. Goldschmidt zu Ende geführt, welchem ich für die vielfache Unterstützung, die er mir gewährte, wärmsten Dank sage.

Zürich, Chem-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

463. Victor Meyer: Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit des Hrn. Bonz über die Thiophensäuren.

(Eingegangen am 15. August.)

Im Anschluss an das unerwartete Ergebniss der vorstehenden Arbeit erlaube ich mir die Mittheilung zu machen, dass eine von Hrn. Dr. Gattermann im hiesigen Laboratorium mit grossen Mengen von α - und β -Thiophensäure vorgenommene vergleichende Untersuchung die unveränderliche Verschiedenheit der Schmelzpunkte beider Säuren von Neuem bestätigt und zugleich durch quantitative Bestimmungen gezeigt hat, dass die α - und die β -Verbindung ganz verschiedene Löslichkeit in Wasser besitzen. Trotzdem lassen merkwürdiger Weise alle bis jetzt untersuchten Derivate der Säuren — wie die Bromsubstitutionsproducte, so auch die durch Destillation der reinen Kalksalze erhaltenen Ketone u. s. w. — keine Verschiedenheit erkennen.

Dieses Ergebniss lässt drei Deutungen zu:

1. Die Isomerie der α - und β -Säure kann eine physikalische sein.
2. Die Gleichheit der Eigenschaften, welche die Abkömmlinge beider Säuren zeigen, kann — wie wenig dies auch wahrscheinlich ist — immerhin auf Zufall beruhen.