

585. F. Muhlert: Ueber γ -Thiophensäure.

(Eingegangen am 17. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit theilte ich¹⁾ in diesen Berichten die Gewinnung einer dritten Thiophensäure mit, von welcher damals nur der Schmelzpunkt angegeben wurde. Die grosse theoretische Wichtigkeit, welche der Existenz dreier isomerer Monocarbonsäuren des Thiophens zugeschrieben werden muss, hatten die bezüglichen Versuche veranlasst, über die ich heute näher berichten will.

Durch Oxydation des von Volhard und Erdmann entdeckten Thiotolens erhält man eine wohl krystallisirte Säure von der Formel C_4H_3SCOOH , wenn man wie folgt verfährt:

Es wurden nach Maassgabe der Egli'schen Vorschrift für die Oxydation des Theerthiotolens (diese Berichte XVIII, 548) 5 g Thiotolen mit 25 g Kaliumpermanganat und 42 g Natriumhydroxyd, in 1500 cbcm Wasser gelöst, behandelt.

Schon in der Kälte trat, besonders nach lebhaftem Umschütteln, Grünfärbung der Flüssigkeit und, bei weiterem Erwärmen auf dem Wasserbade, Entfärbung unter reichlicher Ausscheidung von Braunstein ein. Nach Zusatz der angegebenen Menge Kaliumpermanganat war alles Oel verschwunden und die Reaction als beendet anzusehen. Es erwies sich vortheilhaft, von dem Braunstein zunächst nicht abzufiltriren, sondern das ganze Reaktionsgemisch mit Schwefelsäure schwach anzusäuern, dann erst abzufiltriren und aus der Lösung die Säure mit Wasserdämpfen abzutreiben. Das schwach sauer reagirende Destillat wurde mit Natronlauge neutralisirt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Ansäuern fiel nun die Säure in feinen weissen Nadeln aus. Zur Reinigung wurden dieselben in kohlensaurem Ammonium gelöst und mit gereinigter Thierkohle aufgeköcht, aus der farblosen Lösung die Säure wieder gefällt und mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten desselben hinterblieben grosse Tafeln. Aus Wasser umkrystallisirt, konnte die Säure in derben, farblosen Nadeln erhalten werden. Sie lässt sich unzersetzt sublimiren, wobei sie in Blättern anschiesst. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt giebt sie die Indopheninreaction. Der Schmelzpunkt sowohl der krystallisirten als der sublimirten Säure liegt bei 136° .

Ihre Alkalisalze entstehen leicht beim Lösen in Alkalien und kohlensauren Alkalien und können schön krystallisirt erhalten werden.

Die Analyse der freien Säure ergab:

0,0781 g Säure gaben 0,1440 g $BaSO_4$ entsprechend 0,0198 g Schwefel.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1770.

	Berechnet	Gefunden
S	25.00	25.32 pCt.

Untersucht wurden ferner das Kalksalz und das Silbersalz.

γ -Thiophensaurer Kalk.

Das Kalksalz lässt sich beim Aufkochen einer wässrigen Lösung der Säure mit überschüssigem kohlensaurem Kalk leicht rein erhalten. Es krystallisirt in derben farblosen Nadeln. Das Salz enthält Krystallwasser. Die über Chlorcalcium bis zum constanten Gewicht getrockneten Krystalle verloren bei 120° alles Krystallwasser:

0.1374 g gaben 0.0035 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
$\frac{1}{2}$ Mol. Wasser	2.97	2.54 pCt.

Von dem getrockneten Salz gaben:

0.1335 g Substanz 0.0265 g CaO.

	Berechnet	Gefunden
Ca	13.61	13.92 pCt.

γ -Thiophensaures Silber.

Beim Vermischen heisser, verdünnter Lösungen von γ -thiophensaurem Ammonium und salpetersaurem Silber fällt das Silbersalz in glänzenden, breiten Nadeln oder Blättern aus, die sich am Licht langsam schwärzen und in Wasser nur schwer sich auflösen.

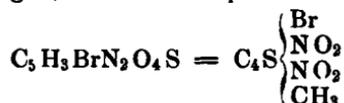
0.0771 g vom trockenen Salz gaben 0.0470 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	45.96	45.88 pCt.

Eine weitere Untersuchung der neuen Säure liegt nicht in meiner Absicht, zumal Erdmann bald nach meiner ersten Publikation die Säure ebenfalls beschrieben hat (Tageblatt d. 58. Naturforscher-Vers. zu Strassburg 1885, S. 186).

Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf γ -Tribromthiotolen hoffte ich die γ -Tribromthiophensäure zu erhalten, es entstand aber ein Nitrokörper. Derselbe schmolz bei 125° und krystallisirte aus Alkohol in kurzen gelben Nadeln oder Säulen.

Die Analyse ergab, dass ein Körper von der Zusammensetzung



vorlag. Es war also augenscheinlich, dass die Methylgruppe unver-

ändert geblieben, aber zwei Bromatome durch zwei Nitrogruppen ersetzt waren.

0.2907 g Substanz gaben 26.5 ccm Stickstoff bei einem Druck von 739 mm und einer Temperatur von 17.5°.

	Berechnet	Gefunden
N	10.5	10.3 pCt.

0.0702 g Substanz gaben 0.0506 g AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	30.0	30.6 pCt.

0.0702 g Substanz gaben 0.0644 g BaSO₄.

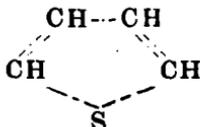
	Berechnet	Gefunden
S	12.0	12.3 pCt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

586. L. Gattermann, A. Kaiser und Victor Meyer: Untersuchungen über die Strukturformel des Thiophens.

(Eingegangen am 17. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Constitutionsformel, welche der eine von uns schon bei Anlass der Beschreibung des Thiophens aufgestellt¹⁾ und welche durch das Schema



ausgedrückt werden kann, hat durch die meisten bisher angestellten Untersuchungen Bestätigung gefunden, und sie würde wohl unbedenklich acceptirt worden sein, wenn nicht ein Widerspruch gegen dieselbe zu lösen bliebe: die Formel lässt nur 2 Reihen von Monoderivaten des Thiophens zu, während es bis jetzt den Anschein hatte, als ob drei Thiotolene (Methylthiophene) C₄H₃S---CH₃ und drei Thiophensäuren C₄H₂S---COOH existirten. Es sei daran erinnert, dass V. Meyer, Kreis und Egli²⁾ einerseits aus dem mittelst Jodthiophen,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1477.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 544.