

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 BaSO<sub>4</sub>.

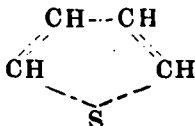
	Berechnet	Gefunden
S	12.0	12.3 pCt.

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 aufgestellt<sup>1)</sup> 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) C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S---CH<sub>3</sub> und drei Thiophensäuren C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S---COOH existirten. Es sei daran erinnert, dass V. Meyer, Kreis und Egli<sup>2)</sup> einerseits aus dem mittelst Jodthiophen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1477.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 544.

Jodmethyl und Natrium erhaltenen Thiotolen, andererseits aus dem im Steinkohlentheer enthaltenen<sup>1)</sup> bei der gleichen Temperatur siedenden Körper zwei Tribromthiotolene von den Schmelzpunkten 86° und 74° isolirten, dass aber Volhard und Erdmann<sup>2)</sup> aus dem von ihnen dargestellten Thiotolen ein Tribromderivat vom Schmelzpunkt 34° erhielten. Dieser Umstand gab zunächst Veranlassung, das von Volhard und Erdmann<sup>2)</sup> erhaltene Thiotolen mit dem von dem einen von uns und seinen Schülern dargestellten zu vergleichen. Die Untersuchung, welche Hr. Muhlert zu diesem Zwecke unternahm, hat gezeigt, dass das erstere bei der Oxydation eine Säure — sie möge  $\gamma$ -Thiophensäure heissen — liefert, welche bei 136° schmilzt und von den aus den anderen Thiotolen erhaltenen isomeren Säuren ganz verschieden ist.

Ehe man sich nun, auf Grund dieser sehr bestimmten Versuchsergebnisse, zur Verwerfung der bisherigen Thiophenformel entschloss, mussten die bezüglichen Verhältnisse einer neuen gründlichen Experimentalprüfung unterworfen werden. Diese haben wir unternommen und es soll über dieselbe im Folgenden berichtet werden. Vorgreifend wollen wir bemerken, dass unsere Versuche die früheren Beobachtungen zwar bestätigten, aber dennoch in unerwarteter Weise zu dem Resultate führten, dass nur zwei Reihen chemisch verschiedener Monoderivate des Thiophens existiren, und dass von diesem Gesichtspunkte aus die alte Structurformel des Körpers also beibehalten werden kann.

In erster Linie wurde eine Vergleichung der drei Thiophensäuren vorgenommen. Das Resultat lieferte eine vollkommene Bestätigung der früheren Beobachtungen.  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Thiophensäure haben durchaus die ihnen früher zugeschriebenen Schmelzpunkte und Eigenschaften. Die einzige der drei Säuren, welche der Benzoësäure ähnlich ist und zwar derselben zum Verwechseln gleich, ist, wie wir bei zahlreichen neuen Darstellungen stets wieder bestätigt fanden, die  $\alpha$ -Thiophensäure. Die beiden isomeren Säuren vom Schmelzpunkte 126.5° und 136° gleichen der Benzoësäure weniger. Die Schmelzpunkte der Säuren wurden immer wieder von neuem bestimmt, aber sie blieben unverrückbar. Zumal die  $\alpha$ -Säure, welche am niedrigsten schmilzt (bei 118° C.), wurde trotz der Schwierigkeiten, die deren Gewinnung bietet, im grösseren Maassstabe bereitet und wohl an 12 Mal hinter einander umkrystallisirt. Ihre Eigenschaften haben sich dabei nicht verändert.

Wie die nachfolgende Beschreibung der Versuche über das Theerthiotolen zeigen wird, hat es sich herausgestellt, dass dieser Körper

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 787 und XVIII, 544.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 454.

nicht einheitlich ist, sondern  $\beta$ - und  $\gamma$ -Thiotolen miteinander vermischt enthält. Es lag daher der Gedanke nahe, zu vermuthen, dass auch die  $\alpha$ -Thiophensäure eine Mischung oder Krystallverbindung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Säure sei. Das ist indessen nicht der Fall. Wir haben die beiden Säuren in verschiedenen Verhältnissen miteinander gemischt krystallisiren gelassen. Wir haben eine Mischung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Thiotolen künstlich bereitet und der Oxydation unterworfen; aber wir erhielten stets Mischungen von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Thiophensäure, oder zuweilen, wenn die Menge der  $\gamma$ -Verbindung geringer war, reine  $\beta$ -Säure, niemals aber vermochten wir, künstlich einen Körper, der der Benzoëssäure ähnlich war und die Eigenschaften der  $\alpha$ -Thiophensäure besass, so zu erzeugen.

Da die  $\alpha$ -Säure bisher meist aus Theerproducten erhalten wurde und es daher noch immer denkbar gewesen wäre, dass die Ausgangsmaterialien Spuren von Benzolderivaten enthalten hätten, der Säure also, obwohl sie sich bei der Analyse als rein erwies, Spuren von Benzoëssäure beigemischt gewesen wären, so haben wir reine  $\beta$ -Thiophensäure absichtlich mit kleinen Mengen von Benzoëssäure verunreinigt und das Gemisch der Krystallisation unterworfen. Die Verbindungen krystallisirten nicht zusammen, und es gelang auch so nicht,  $\beta$ -Thiophensäure in  $\alpha$ -Säure zu verwandeln.

Wir haben endlich den directen Beweis erbracht, dass die  $\alpha$ -Thiophensäure ein einheitlicher Körper ist, indem wir dieselbe durch Krystallisation aus Wasser in Einzelfractionen zerlegten und diese getrennt untersuchten. Dieselben hatten nicht nur immer die gleichen Schmelzpunkte, sondern auch dieselbe Löslichkeit im Wasser, wie die folgenden Bestimmungen zeigen:

#### Löslichkeit der $\alpha$ -Thiophensäure in Wasser:

I. Fraction: 10 ccm bei  $\left. \begin{array}{l} 21^{\circ} \text{ C.} \\ 17^{\circ} \text{ C.} \end{array} \right\}$  gesättigter Lösung erforderten bei der Titration (als Indicator diente Phenolphthaleïn)  $\left. \begin{array}{l} 6 \text{ ccm} \\ 5.95 \text{ ccm} \end{array} \right\} \frac{1}{10}$  normal Kalilauge.

II. Fraction: 10 ccm bei  $17^{\circ}$  gesättigter Lösung erforderten 5.92 ccm  $\frac{1}{10}$  normal Kalilauge.

III. Fraction: 10 ccm bei  $17^{\circ}$  gesättigter Lösung erforderten 5.95 ccm  $\frac{1}{10}$  normal Kalilauge.

In ähnlicher Weise wurde auch die  $\beta$ -Säure untersucht, obwohl an deren Einheitlichkeit ein Zweifel überhaupt niemals gehegt worden war. Wir fanden:

#### Löslichkeit der $\beta$ -Thiophensäure in Wasser von $21^{\circ} \text{ C.}$

I. Fraction: 10 ccm gesättigter Lösung erforderten 4.45 ccm  $\frac{1}{10}$  normal Kali.

II. Fraction: 10 ccm gesättigter Lösung erforderten 4.45 ccm  $\frac{1}{10}$  normal Kali.

Somit steht es fest: die Thiophensäuren sind reine, einheitliche Substanzen.

Trotzdem aber sind nur zwei derselben chemisch verschieden.

Von Bonz ist nachgewiesen, dass die Bromsubstitutionsproducte der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure identisch sind<sup>1)</sup>.

Wollte man, so gezwungen dies auch erscheinen würde, die Uebereinstimmung aller Eigenschaften der gebromten Säuren und ihrer Derivate für einen Zufall halten, so widerspricht dem die Untersuchung der Ketone, die sich durch Destillation der Kalksalze bilden und welche von dem einen von uns (L. Gattermann) in einer besonderen Notiz (cfr. das vorliegende Heft) beschrieben sind. Diese Körper sind unzweifelhaft identisch. Nicht nur im Aussehen und Schmelzpunkt stimmen dieselben überein, sondern sie zeigen zufälliger — und glücklicher Weise ein so auffallendes Verhalten gegenüber dem polarisirten Lichte, dass, da dieses bei beiden völlig das gleiche ist, ein Zweifel an ihrer Identität nicht bestehen kann. Hr. Prof. Klein, welcher die Güte hatte diese Erscheinung zu untersuchen, machte uns hierüber die in der folgenden Abhandlung abgedruckte Mittheilung.

Die Verhältnisse, so unerwartet und complicirt sie also auch bei den isomeren Thiophensäuren liegen, führen somit zu dem folgenden Resultate:

Es giebt nur zwei chemisch verschiedene Thiophensäuren, die eine dieser Säuren kann aber in zwei physikalisch verschiedenen Formen auftreten; während sie gewöhnlich als  $\beta$ -Säure mit dem Schmelzpunkt 126.5° auftritt, wird sie, wenn mittelst der Cyankaliumdestillation bereitet, vom Schmelzpunkt 118° und als eine der Benzoësäure ähnliche, beträchtlich leichter lösliche Säure erhalten ( $\alpha$ -Thiophensäure). Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thiophensäure sind aber chemisch identisch, da sie dieselben Derivate liefern. Worauf die physikalische Verschiedenheit der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thiophensäure beruht, vermögen wir nicht zu sagen. Eine Umwandlung der einen in die andere ist bisher nicht gelungen. Als wir die  $\beta$ -Säure in ihr Nitril ( $\beta$ -Cyanthiophen) verwandelten und dies wieder verseiften, gewannen wir reine  $\beta$ -Säure. Es sei übrigens daran erinnert, dass ähnliche Beobachtungen in der Thiophenreihe bereits gemacht sind. Auch das Dinitrothiophen ist von Stadler und dem einen von uns in zwei physikalisch verschiedenen Modificationen erhalten worden.

Wir wenden uns nunmehr zu der Beschreibung der Untersuchung über die drei Thiotolene. Auch hier haben merkwürdige und nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2308.

voraussetzende Thatsachen die Erscheinungen verwickelt, welche sich aber schliesslich in völlig befriedigender Weise aufklärten, sodass jetzt nicht nur die Existenz bloß zweier Thiotolene feststeht, sondern auch ein ähnliches ungelöstes Räthsel wie dasjenige von dem gegenseitigen Verhältnisse der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure hier nicht geblieben ist.

Wenn man  $\beta$ -Thiotolen (aus Jodthiophen) oder  $\gamma$ -Thiotolen (aus Brenzweinsäure) tribromirt, so erhält man Körper, welche immer dieselben constanten Eigenschaften besitzen. Die Schmelzpunkte sind die oben angegebenen. Aber anders verhält es sich mit dem Theerthiotolen. — Zur Tribromirung desselben war bislang nie ein vollkommen reines Dibromthiotolen, sondern eine Fraction, welche innerhalb ca.  $5^{\circ}$  unter und  $5^{\circ}$  über dem richtigen Siedepunkt destillirte, angewandt. Fängt man jedoch Fractionen auf, welche bei  $210$ — $220$ ,  $220$ — $227$ ,  $227$ — $229$ ,  $229$ — $240^{\circ}$  (uncorr.) sieden, so erhält man aus diesen Tribromide, welche bezüglich bei  $60^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$ ,  $39^{\circ}$  und  $70^{\circ}$  schmelzen, Zahlen, die mit dem jeweiligen Verlauf der Bromirung variiren; tribromirt man die von der gleichen Dibromirung stammende Fraction von  $210$ — $240$ , so erhält man ein Dibromderivat, welches mit dem bei  $74^{\circ}$  schmelzenden durchaus identisch war. Während diese Beobachtungen anzudeuten schienen, dass das bei  $74^{\circ}$  schmelzende Tribromthiotolen ein Gemisch ist, dessen einer Bestandtheil mit dem Volhard'schen, bei  $34^{\circ}$  schmelzenden Tribromthiolen identisch ist, wies uns ein anderer Versuch auf den zweiten Bestandtheil desselben hin. Bei einer etwas anders verlaufenen Tribromirung erhielten wir unter nicht näher ermittelten Umständen ein Tribromthiotolen, welches bei  $84$ — $85^{\circ}$  schmolz, und somit auf das aus dem synthetischen Thiotolen dargestellte, bei  $86^{\circ}$  schmelzende Tribromderivat hinwies. Dass jenes nunmehr bei häufigem Umkrystallisiren unveränderlich bei  $39^{\circ}$  schmelzende Tribromthiotolen die dieser Formel entsprechende Zusammensetzung hatte, erwies die folgende Analyse:

Ber. f. $C_4Br_3S \cdot CH_3$	Gefunden	0.2266 g gaben nach Carius
Br 71.64	71.99 pCt.	0.3825 g AgBr und
S 9.55	9.38 >	0.1549 g $BaSO_4$ .

Wir vermutheten hiernach zunächst, dass der bei  $74^{\circ}$  schmelzende Körper überhaupt nicht existire, sondern eine blosse Mischung der beiden anderen sei. Das ist indessen nicht der Fall. Um die Annahme zu prüfen, haben wir ihn mit Alkohol bei einer Temperatur von  $50^{\circ}$  C. anhaltend ausgewaschen. Enthielt er den bei  $39^{\circ}$  schmelzenden Körper, so hätte dieser offenbar geschmolzen und durch das Saugfilter gezogen werden müssen; aber der Schmelzpunkt der Verbindung änderte sich bei dieser Operation nicht. Auch lässt er sich durch gebrochene Krystallisation, wenn einmal gebildet, nicht wieder

spalten. Als er auf einem Objectträger im Luftbade einer Temperatur von  $60^{\circ}$  ausgesetzt wurde, waren keine geschmolzenen Partikel unter dem Mikroskope zu beobachten, wie es doch hätte der Fall sein müssen, wenn die bei  $39^{\circ}$  schmelzende Modification als solche vorhanden gewesen wäre. Sonach liegt in der bei  $74^{\circ}$  schmelzenden Substanz ein Körper vor, der durch Zusammenkrystallisiren der beiden, bei  $39^{\circ}$  und  $86^{\circ}$  schmelzenden Bromide gebildet und auf die gewöhnliche Weise nicht wieder zu zerlegen ist. An Beispielen solcher Art des Zusammenkrystallisirens fehlt es bekanntlich nicht. Erst kürzlich hat z. B. Engler eine ähnlich constant schmelzende Krystallvereinigung von Trinitrocumol und Trinitromesitylen beschrieben.<sup>1)</sup> Hier ist freilich eine Zerlegung gelungen, die bei unserem Tribromide, wenn es einmal gebildet ist, nicht mehr gelingt.

Es ist uns schliesslich gelungen, den directen Beweis für die Natur des bei  $74^{\circ}$  schmelzenden Körpers durch die Synthese zu erbringen. Wir mischten zu diesem Zweck  $\gamma$ - und  $\beta$ -Thiolen im Verhältniss von zwei Theilen des ersten zu fünf Theilen des letzteren und verwandelten die Mischung in Tribromproduct. So konnten wir einen Körper vom Schmelzpunkte  $76^{\circ}$  und allen Eigenschaften des  $\alpha$ -Tribromthiolen erhalten, welcher sich ebenfalls durch Krystallisation nicht in seine Componenten zerlegen liess.

Das Ergebniss dieser Versuche ist also das folgende:

I. Es gibt zwei chemisch verschiedene Thiophensäuren: die  $\beta$ -Säure (Schmelzp.  $126.5^{\circ}$ ) und die  $\gamma$ -Säure, welche bei  $136^{\circ}$  schmilzt. Die  $\alpha$ -Säure vom constanten Schmelzpunkt  $118^{\circ}$  ist mit der  $\beta$ -Säure chemisch identisch.

II. Es gibt nur zwei Thiolene, die  $\beta$ - und die  $\gamma$ -Verbindung. Das sogenannte  $\alpha$ -Thiolen des Steinkohlentheers ist eine Mischung der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Verbindung; die Tribromide dieser beiden Substanzen können miteinander zusammen krystallisiren und bilden dann eine, auf die gewöhnliche Weise nicht mehr zerlegbare Doppelverbindung, welcher ein eigenartiges Thiolen nicht entspricht.

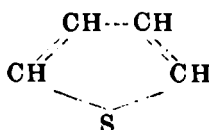
Sonach wäre also die Zahl der chemisch verschiedenen Monoderivate des Thiophens wieder auf zwei zurückgeführt und es ist kein Grund, die früher aufgestellte Formel desselben zu verlassen, für welche ausser den schon früher hervorgehobenen Thatsachen auch die zahlreichen Synthesen von Thiophenen sprechen, welche Paal inzwischen kennen gelehrt hat.

Auffällig bleibt nun die Thatsache, dass das Dinitrothiophen Salze zu bilden im Stande ist, welche leicht verständlich wäre, wenn

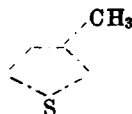
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2235.

man im Thiophen eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe und in seinen Nitroderivaten den Complex  $\text{CHNO}_2$  annehmen dürfte (vergl. V. Meyer, diese Berichte XVIII, 1328). Da die mehrfach nitrirten Benzolderivate diese Fähigkeit nicht besitzen, so muss geschlossen werden, dass die gleichzeitige Anwesenheit von zwei Nitrogruppen und einem Schwefelatom im Molekül in höherem Maasse acidificirend wirkt, als das Vorhandensein mehrerer, selbst dreier Nitrogruppen, wie es z. B. im Trinitrobenzol vorkommt.

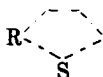
Was die Constitution der Substitutionsproducte des Thiophens anbelangt, so liegt jetzt eine Anzahl von Thatsachen vor, welche bestimmte Schlüsse ermöglicht. Legen wir die Formel



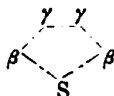
zu Grunde, so muss, um bei den Monoderivaten zu beginnen, das von Volhard und Erdmann erhaltene Thiotolen, weil aus Brenzweinsäure erhalten, die Formel



erhalten, welche demnach als für die  $\gamma$ -Reihe maassgebend erscheint. Die  $\beta$ -Reihe ( $\beta$ -Thiophensäure,  $\beta$ -Thiotolen, Jodthiophen, Acetothiënon u. s. w.) muss die substituierenden Gruppen neben dem Schwefelatom enthalten und wird durch die Formel



ausgedrückt. Diese Formel kommt nach Schleicher's Versuchen<sup>1)</sup> dann auch dem Monobromthiophen zu. Für die beiden Reihen von Monoderivaten möchten wir, trotzdem die dritte als chemisch selbstständige Serie verschwunden ist, dennoch die Namen  $\beta$  und  $\gamma$  beibehalten und der  $\alpha$ -Thiophensäure sowie den sich ihr etwa noch anreihenden Körpern die Bezeichnung  $\alpha$  belassen. Beistellungsfragen ist dann das Schema



zu Grunde zu legen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1771.

Das Dibromthiophen, weil aus dem  $\beta$ -Monobromide entstehend, muss wenigstens ein Bromatom in der  $\beta$ -Stellung enthalten, während für sein zweites Bromatom die Stellung noch zu ermitteln ist.

Das von Paal dargestellte Thioxen ist nach seiner Bildungsweise, wie vom Entdecker hervorgehoben, eine  $\beta$ , $\beta$ -Verbindung und durch die Formel



auszudrücken.

Noch bleiben unter den einfacheren Derivaten des Thiophens etliche, über deren Natur bestimmtes vorläufig nicht ausgesagt werden kann.

Die beiden physikalisch isomeren Dinitroderivate, welche Stadler und der Eine von uns beschrieben haben und von denen sich das eine in das andere verwandeln lässt, bleiben, ebenso wie die  $\alpha$ -Thiophensäure, in ihrer Natur noch unaufgeklärt. Ebenso wenig ist es bis jetzt verständlich, wieso sich durch die Cyankaliumreaction immer nur  $\alpha$ -, niemals aber  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Thiophensäure hat erhalten lassen. Die Versuche von Hrn. Pendleton, über welche schon vor längerer Zeit<sup>1)</sup> andeutungsweise berichtet ist, haben diese Thatsache wiederholt bestätigt, werden indessen, um womöglich endgültige Aufklärung dieser Frage zu erzielen, noch weiter fortgesetzt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

### 587. L. Gattermann: Ueber $\alpha$ - und $\beta$ -Thiënon.

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

Von Ketonen, welche der Thiophenreihe angehören, waren bislang das von Peter (diese Berichte XVII, 2643) beschriebene Acetothiënon, Messinger's Acetylthioxen, sowie das von Comey (diese Berichte XVII, 790) dargestellte Phenyl-Thiënyl-Keton bekannt. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer unternahm ich es, die noch fehlenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dithiënylketone darzustellen, zugleich hoffend, dadurch vielleicht die Lösung der Frage nach der Ursache der Verschiedenheit der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thiophensäure fördern zu können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1771.