

reichlicher Menge, wie bei der  $\beta$ -Thiophensäure, ein rothes Oel, welches genau zu den charakteristischen Nadeln des  $\beta$ -Ketons erstarrte. Durch häufige Krystallisation gereinigt, zeigte das Keton den Schmelzpunkt  $87^{\circ}$  und erwies sich in allen seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen identisch. Die auffallenden optischen Eigenschaften desselben stimmten, nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Prof. Klein, ebenfalls mit denen des  $\beta$ -Thiënons überein. Die Consequenzen dieser auffallenden Thatsachen sind in der Arbeit über die Constitutionsformel des Thiophens (siehe die vorstehende Abhandlung) gezogen. Die auffallende Thatsache indessen, dass das  $\alpha$ -thiophensaure Calcium, wenn nicht ganz rein, nur Spuren eines Ketons liefert, im völlig reinen Zustande aber dasselbe in reichlicher Menge giebt, möchte ich hier besonders betonen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

#### 588. E. Schleicher: Zur Kenntniss des Monobromthiophens und Aethylthiophens.

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

Während die Monojod- und die Dibromverbindung des Thiophens leicht zu erhalten und daher ausführlich studirt sind, fehlte es bisher ganz an Untersuchungen über das Monobromthiophen. V. Meyer<sup>1)</sup> hat dasselbe erhalten, analysirt, auch sein specifisches Gewicht und seinen Siedepunkt bestimmt, aber er konnte nur so kleine Mengen davon isoliren, dass ein näheres Studium desselben unmöglich war.

Schon vor längerer Zeit hat Hr. Prof. V. Meyer<sup>2)</sup> mitgetheilt, dass in dem für ihn in den Farbwerken Höchst im Grossen hergestellten rohen Dibromthiophen erhebliche Mengen von Monobromthiophen enthalten sind. Er übergab mir das zur Isolirung dieses Körpers erforderliche Material und konnte ich aus demselben leicht ein grösseres Quantum Monobromthiophen darstellen.

#### Gewinnung des Monobromthiophens.

Die niedrig siedenden Fractionen aus mehreren Kilo Rohproduct wurden zur Zersetzung von Additionsproducten mehrere Stunden

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1472.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1489.

hindurch am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali gekocht, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das zu Boden sinkende Oel wurde vom überstehenden Wasser geschieden, getrocknet und fractionirt. Da der abdestillirte Alkohol, mit viel Wasser verdünnt, reichliche Mengen eines Oeles abschied, welches ein höheres specifisches Gewicht als Wasser besass und die Indopheninreaction gab, so wurde auch dieses isolirt, getrocknet und mit dem vorher erhaltenen Oel zusammen fractionirt. Nach mehrmaligem Fractioniren wurden von dem bei 149—154° übergehenden Antheil Schwefelbestimmungen gemacht.

Die Analyse ergab:

1. 0.1544 g des Oeles gaben, nach der Carius'schen Methode analysirt, 0.1340 g Baryumsulfat, entsprechend 0,0184 g = 11,92 pCt. Schwefel.

2. 0.1757 g Oel gaben 0.1526 g Baryumsulfat, entsprechend 0,02096 g = 11,93 pCt. Schwefel.

Für  $C_4H_3SBr$  berechnet sich aber ein Schwefelgehalt von 19.63 pCt. Es enthält also das Product

60 pCt. Bromthiophen und  
40 pCt. Brombenzol.

Da eine weitere Reinigung durch Fractioniren nur mit grossen Verlusten an dem kostbaren Material verbunden sein musste, so wurde davon abgesehen und dieses 60procentige Bromthiophen zu den folgenden Versuchen verwendet.

#### Constitution des Monobromthiophens.

Das Monojodthiophen liefert in der Fittig'schen und Wurtz'schen Synthese  $\beta$ -Thiotolen,  $\beta$ -Aethylthiophen und  $\beta$ -Thiophensäure, gehört also der  $\beta$ -Reihe an.

Um die Frage für das Bromthiophen zu entscheiden, habe ich dasselbe nach der Fittig'schen Methode in Aethylthiophen übergeführt.

#### Einwirkung von Bromäthyl und Natrium auf Monobromthiophen.

Hierbei wurde ganz genau nach der von Fittig und König (Ann. Chem. Pharm. 144, S. 277) gegebenen Vorschrift verfahren. Es kamen zunächst zur Anwendung 22 g Bromthiophen auf 15 g Aethylbromid und 10 g Natrium in absolut-ätherischer Lösung. Die Reaction trat bei guter Eiskühlung bereits vor Ablauf einer Viertelstunde ein und war innerhalb weniger Stunden vollendet. Der sich absetzende Schlamm zeigte eine gelbbraune Farbe. Es wurde nun der Aether auf dem Wasserbad abdestillirt, dann das Reactions-

product über freier Flamme übergetrieben und durch wiederholtes Fractioniren gereinigt.

Das so erhaltene Oel zeigte den Siedepunkt des  $\beta$ -Aethylthiophens und gab die Laubenheimer'sche Reaction mit prachtvoll violetter Färbung.

Bei der Schwefelbestimmung gaben 0.1534 g Oel 0.2128 g Baryumsulfat, entsprechend  $0.0292 = 23.98$  pCt. Schwefel.

Die Formel  $C_4H_3S \cdot C_2H_5$  verlangt einen Schwefelgehalt von 28.57 pCt. Das Product enthielt also 84 pCt. Aethylthiophen und 16 pCt. Aethylbenzol und es war folglich verhältnissmässig mehr Bromthiophen als Brombenzol in die Aethylverbindung übergegangen.

Um die Identität des Aethylthiophens mit der  $\beta$ -Verbindung festzustellen, wurde das Tribromderivat und die Säure daraus dargestellt.

#### Darstellung des Tribromäthylthiophens.

Eine kleine Menge (etwa  $\frac{1}{2}$  g) Aethylthiophen wurde so lange mit gesättigtem Bromwasser, das immer wieder erneuert wurde, geschüttelt, als noch Brom aufgenommen wurde. Das von der wässrigen Flüssigkeit getrennte Oel wurde dann in ein Schälchen gegossen und, unter wiederholtem Zusatz einiger Tropfen Brom, so lange stehen gelassen, bis das gesammte Oel zu einer festen Krystallmasse erstarrt war. Die Krystalle wurden zwischen Filtrirpapier abgepresst und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Die so erhaltenen farblosen Krystallblättchen stimmten in ihren Eigenschaften und namentlich ihrem Schmelzpunkt ( $108^\circ$ ) vollständig mit dem von Bonz <sup>1)</sup> durch Bromiren von  $\beta$ -Aethylthiophen erhaltenen Tribromäthylthiophen überein.

#### Oxydation des Aethylthiophens.

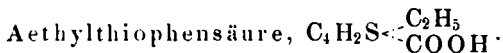
1.17 g Aethylthiophen wurden mit einer Lösung von 6.7 g Kaliumpermanganat und 17.1 g Natron in 550 ccm Wasser so lange in der Kälte geschüttelt, bis die violettrothe Farbe der Lösung in eine rein grüne übergegangen war. Hierauf wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Manganhyperoxyhydratniederschlag sich vollständig abgesetzt und die darüber stehende Lösung sich entfärbt hatte, dann angesäuert, filtrirt und das Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wurde abdestillirt, der Rückstand mit Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen, mit Aether geschüttelt um unzersetztes Aethylthiophen zu entfernen, und mit Thierkohle gekocht. Die entfärbte Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und der Abdampfrückstand des Aetherauszuges mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 549.

Die so erhaltene Säure bildete farblose glänzende Nadeln, die bei 126—127° schmolzen und unzersetzt in dünnen Blättchen sublimirten. Sie war in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie zeigte also ganz die Eigenschaften und namentlich den charakteristischen Schmelzpunkt der von Nahnsen entdeckten  $\beta$ -Thiophensäure, wie sie von Egli<sup>1)</sup> durch Oxydation von  $\beta$ -Aethylthiophen, von Nahnsen<sup>2)</sup> aus Jodthiophen mittelst der Wurtz'schen Synthese, sowie von Peter<sup>3)</sup> durch Oxydation von  $\beta$ -Acetothiënon erhalten worden ist.

Es gehört also das Monobromthiophen, ebenso wie das Monojodthiophen, der  $\beta$ -Reihe an.

Bei diesem Anlasse in den Besitz grösserer Mengen von Aethylthiophen gelangt, habe ich diesen Körper weiteren Untersuchungen unterworfen.



Zunächst stellte ich mir aus Aethylthiophen durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd eine grössere Menge von Monojodäthylthiophen dar und führte dies dann mittelst der Wurtz'schen Synthese in Aethylthiophensäureäthylester über.

Es kamen zur Anwendung 27 g Monojodäthylthiophen, 13 g Chlorkohlensäureäther und 800 g 1 procentiges Natriumamalgam.

Die Reaction trat bereits beim Zusammenbringen der Substanzen ein<sup>4)</sup> und wurde durch Erhitzen am Rückflusskühler im Salzbad zu Ende geführt. Nach dem Abgiessen des verflüssigten Quecksilbers wurden die zurückbleibenden braunen Massen nach dem Vorgange Nahnsen's<sup>5)</sup> mit Wasserdämpfen behandelt. Ausser dem Aethyl-ester der Aethylthiophensäure gingen mit den Wasserdämpfen farblose Krystallblättchen in reichlicher Menge über, die sich am Lichte bald dunkel färbten und sich als quecksilberhaltig erwiesen. Der Rückstand im Destillationsgefäss enthielt das Natriumsalz der Säure in ziemlich beträchtlicher Menge, aus welchem diese abgeschieden und mit der aus dem Aethylester erhaltenen Hauptmasse zusammen später weiter verarbeitet wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 546.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2192.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2643.

<sup>4)</sup> Die Wurtz'sche Synthese scheint in der Thiophenreihe ganz allgemein leicht durchführbar zu sein. Hr. Louis E. Levy ist eben mit dem Studium der Säuren beschäftigt, die aus den isomeren Jodthiotolenen und Chlorkohlensäureäther entstehen.

V. Meyer.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVII, 2192.

Der Ester wurde durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift, in Wasser eingegossen und die alkalische Lösung ausgeäthert und dann angesäuert. Die ausgeschiedene Säure wurde in Aether aufgenommen, der Aether abgedunstet und der Rückstand in Ammoniumcarbonatlösung gelöst. Die ammoniakalische Lösung wurde durch Thierkohle entfärbt, filtrirt und angesäuert, wobei sich die Säure als milchige Trübung ausschied. Nach dem Erstarren wurde sie abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Man erhält so die Aethylthiophensäure in farblosen glänzenden Krystallen, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind. In kaltem Wasser sind sie schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Beim Erkalten der heiss gesättigten wässrigen Lösung scheidet sich die Säure zunächst als Oel ab, welches bei weiterem Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei  $71^{\circ}$ .

Schwefelbestimmung:

0.1658 g Säure gaben 0.2503 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0344 = 20.73 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2S(C_2H_5)COOH$ .
S	20.73	20.51 pCt.

#### Calciumsalz.

Dasselbe wurde dargestellt durch längeres Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit feingepulvertem Kalkspath am Rückflusskühler, Filtriren und Einengen des Filtrats zunächst auf dem Wasserbade, dann über Schwefelsäure im Vacuum. Die aus der Mutterlauge herausgenommenen Krystalle wurden zwischen Filtrirpapier abgetrocknet und stellten farblose, seideglänzende Krystallnadelaggregate dar.

0.2218 g des lufttrockenen Salzes wurden im Xylobade bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und verloren dabei 0.0256 g = 11.54 pCt. Wasser.

Der Rückstand, mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht, gab 0.0778 g Calciumsulfat = 0.0229 g = 10.32 pCt. Calcium.

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_2S(C_2H_5)CO_2)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$
H <sub>2</sub> O	11.54	11.39 pCt.
Ca	10.32	10.13 „

#### Silbersalz.

Zunächst wurde durch Lösen der Säure in Ammoniumcarbonatlösung und Verjagen des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade eine Lösung des Ammoniumsalzes dargestellt und diese durch Silbernitratlösung ausgefällt. Das Silbersalz schied sich als käsiger Niederschlag aus, der abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und dann ge-

trocknet wurde. In heissem Wasser ist das Silbersalz löslich, jedoch färbt sich die wässrige Lösung namentlich beim Kochen bald dunkel. Trocken ist es lichtbeständig.

Silberbestimmung:

0.1834 g Silbersalz gaben nach mehrmaligem Abrauchen mit Salpetersäure und Salzsäure 0.0998 g Chlorsilber, entsprechend 0.0751 g = 40.94 pCt. Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2S(C_2H_5)CO_2Ag$
Ag	40.94	41.06 pCt.

Oxydation der Aethylthiophensäure.

1 g Aethylthiophensäure wurde mit einer Lösung von 4 g Kaliumpermanganat und 8.5 g Natron in 260 g Wasser ganz in der Weise, wie oben für Oxydation des Aethylthiophens beschrieben, oxydirt. Nach vollständiger Entfärbung der Lösung wurde angesäuert, filtrirt und das Filtrat ausgeäthert. Der Rückstand der Aetherausüttelung wurde mit Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen und die alkalische Lösung durch Thierkohle entfärbt. Beim Ansäuern fiel ein weisses Pulver aus, welches nochmals durch Lösen in Ammoniumcarbonat und Ausfällen durch Ansäuern gereinigt wurde.

Man erhält so die Dicarbonsäure als ein weisses Pulver, welches in Wasser kaum, in Aether leichter löslich ist. In einer Lösung der Alkalicarbonate löst sie sich unter Aufbrausen. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung.

Zu ihrer näheren Charakterisirung wurden der Dimethyl- und der Diäthylester dargestellt, indem die Säure zunächst in ihr Ammoniumsalz verwandelt, dieses in das Silbersalz übergeführt und hieraus durch Kochen mit der berechneten Menge Jodmethyl resp. Jodäthyl in ätherischer Lösung am Rückflusskühler die Ester erhalten wurden. Die ätherische Lösung wurde vom Jodsilber abfiltrirt, mit Natronlauge geschüttelt, getrocknet und verdunsten gelassen.

Der Dimethylester krystallisirte in kurzen derben glänzenden Prismen, die bei  $147^{\circ}$  schmolzen und in Alkohol und Aether löslich waren.

Der Diäthylester bildete farblose Blättchen, die bei  $51.5^{\circ}$  schmolzen und in Alkohol und Aether bedeutend leichter löslich waren, als der Dimethylester.

Acetoäthylthiënon.

Da es aus theoretischen Gründen sehr wichtig erscheint, auf verschiedenen Wegen zu Dicarbonsäuren des Thiophens zu gelangen und diese zu vergleichen, so habe ich den folgenden Weg zu diesem Ziele eingeschlagen.

Das Aethylthiophen wurde nach Friedel und Crafts acetyliert und zwar kamen zur Anwendung 33 g Aethylthiophen (84procentig) und 20 g Acetylchlorid in 160 g Petroläther gelöst. In diese Mischung wurden ca. 30 g Aluminiumchlorid langsam eingetragen und im Uebrigen ganz verfahren, wie es Peter<sup>1)</sup> für die Darstellung von Acetothiënon angiebt.

Das Acetoäthylthiënon wurde erhalten als eine fast farblose, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit, die zunächst analysirt wurde.

1. 0.1778 g Substanz gaben 0.2438 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0335 g = 18.84 pCt. Schwefel.

2. 0.1726 g Substanz gaben 0.2384 g Baryumsulfat, entsprechend 0.03272 g = 18.97 pCt. Schwefel.

Da die Formel  $C_4H_2S(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$  einen Schwefelgehalt von 20.78 pCt. verlangt, so wurde das Oel nochmals fractionirt, die bei 244° übergehende Hauptmasse gesondert aufgefangen, mit Wasserdämpfen übergetrieben, getrocknet und analysirt.

0.1704 g Substanz gaben 0.2380 g Baryumsulfat, entsprechend 0.03269 g = 19.18 pCt. Schwefel.

Es konnte also das Acetoäthylthiënon auf diesem Wege nicht von der entsprechenden Verbindung der Benzolreihe getrennt werden.

#### Hydroxylaminderivat.

0.75 g Acetoäthylthiënon, 0.7 g salzsaures Hydroxylamin und 0.4 g Natron wurden in alkoholischer Lösung ca. 18 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und dann das Reactionsproduct in kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Acetoxim zunächst ölig abschied, später aber zu weissen Krystallen erstarrte, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Die Krystalle schmolzen bei 110°, erweichten aber schon einige Grad vorher.

Stickstoffbestimmung:

0.1744 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt bei 756 mm Barometerstand und 23° C. 12.8 ccm feuchten Stickstoff = 0.01435 g = 8.23 pCt. Stickstoff.

Gefunden	Ber. für $C_4H_2S \cdot \begin{matrix} C_2H_5 \\ C(NO H) \end{matrix} \cdot CH_3$
N 8.23	8.28 pCt.

#### Nitrirung des Acetoäthylthiënon.

In gut abgekühlte rauchende Salpetersäure wurde das Acetoäthylthiënon langsam tropfenweise eingetragen und die Lösung dann sofort

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2643.

in kaltes Wasser gegossen. Es bildete sich eine Emulsion, die sich jedoch bald in nadelförmige Krystalle verwandelte, die die ganze Flüssigkeit erfüllten. Die Krystalle wurden abfiltrirt und in Aether gelöst. Dazu wurde die Aetherausschüttelung des Filtrats gegeben und beides mit Natronlauge geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Die getrocknete ätherische Lösung wurde der Krystallisation überlassen.

Der Nitrokörper wurde in weissen, glänzenden, zarten Nadeln erhalten, die bei  $71^{\circ}$  schmolzen (zwei isomere Modificationen mit differenten Schmelzpunkten, wie sie Peter<sup>1)</sup> beim Nitroacetothiënon beobachtete, konnten auch beim langsamsten Verdunstenlassen des Aethers nicht erhalten werden).

Der Nitrokörper war in kaltem Wasser sehr wenig mit schwach gelber Farbe, in kochendem Wasser reichlich mit gelber bis röthlicher Farbe löslich. Bei langsamem Erkalten schied er sich in langen Nadeln wieder ab. In Alkohol und namentlich in Aether war er leicht löslich. Die alkoholische Lösung nahm auf Zusatz einer Spur Natron eine prachtvoll purpurrothe Farbe an, die sich ziemlich lange hielt.

Stickstoffbestimmung:

0.1370 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 8.7 ccm feuchten Stickstoff bei 750 mm Barometerstand und  $24^{\circ}$  C. = 0.00963 g = 7.03 pCt. Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4SH \begin{array}{l} \nearrow NO_2 \\ \vdots C_2H_5 \\ \searrow CO \cdot CH_3 \end{array}$
N	7.03	7.035 pCt.

#### Oxydation des Acetoäthylthiënon.

Auf 7.8 g Acetoäthylthiënon wurden 60 g Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung einwirken gelassen. Im Uebrigen war das Verfahren dasselbe, wie das zur Oxydation der Aethylthiophensäure beschriebene, nur mit dem Unterschied, dass hier zur Entfernung entstandener Monocarbonsäuren das abgeschiedene Säuregemisch lange Zeit hindurch mit Wasserdämpfen behandelt werden musste, wobei eine Säure überging, die beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung auf dem Wasserbade als Oel hinterblieb, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrte (Aethylthiophensäure; s. w. o.).

Die durch Ansäuern ihrer ammoniakalischen Lösung ausgefallte, nicht flüchtige Säure stellte ein weisses Pulver dar, welches genau die Eigenschaften der oben aus Aethylthiophensäure erhaltenen Di-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 538.



carbonsäure besass. Auch hier wurden mittelst des Ammonium- und des Silbersalzes der Dimethyl- und der Diäthylester dargestellt.

Der Dimethylester bildete derbe, glänzende Prismen, welche bei 146—147° schmolzen. Er war in Aether wie in Alkohol schwerer löslich als der Diäthylester.

Der Diäthylester wurde diesmal in zarten Blättchen erhalten, die bei 50—51° schmolzen und in Alkohol und Aether leicht löslich waren.

Beide Ester stimmten in ihren Eigenschaften mit den von Messinger und Demuth dargestellten Dicarbonsäureestern überein. Schwefelbestimmungen:

0.1392 g Dimethylester gaben 0.1592 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0219 g = 15.73 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S(CO_2 \cdot CH_3)_2$
S	15.73	16.0 pCt.

0.0816 g Diäthylester gaben 0.0814 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0112 g = 13.70 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$
S	13.70	14.04 pCt.

Es ist hier die auffallende Thatsache zu verzeichnen, dass bis jetzt stets dieselbe Thiophendicarbonsäure erhalten worden ist, auf welchem Wege auch immer ihre Darstellung versucht worden ist. Jäkel<sup>1)</sup> erhielt sie aus Thiophendisulfosäure, Messinger<sup>2)</sup> durch Oxydation des Thioxens, Demuth<sup>3)</sup> aus  $\beta$ -Thiotolen durch Acetyliren und Oxydiren des Acetomethylthiënons, und ich selbst einmal aus Jodäthylthiophen und ferner aus Acetoäthylthiënon.

Dieser Umstand giebt Veranlassung, die Versuche in gleicher Richtung fortzusetzen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 528.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 567 und 1639. Messinger giebt den Schmelzpunkt des Aethylesters etwas zu niedrig, zu 46° an; ich fand ihn bei 50—51°.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 3026.