

590. J. Rosenberg: Ueber Abkömmlinge und Umsetzungen der gebromten Thiophene.

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

Um die Stellung der drei Bromatome, in dem aus Dibromthiophen dargestellten Tribromthiophen nachzuweisen, sollte dies wie ich bereits mittheilte ¹⁾, in eine Tribrommonosulfosäure übergeführt werden. Der Versuch ergab, wie die Analyse zeigte, ein Sulfosäureanhydrid. Diesem Ergebnisse entspricht auch der chemische Charakter der neuen Substanz. In Wasser sehr schwer löslich, wird sie auch nur langsam von Aetzalkalien angegriffen und in ein entsprechendes Salz zerlegt.

Zur Charakterisirung dieser Sulfosäure stellte ich nun noch das Tribromsulfochlorid und Tribromsulfamid dar.

Tribromthiophensulfochlorid.

Der Anwendung der gewöhnlichen Methode zur Darstellung der Sulfochloride, Zerreiben des Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid, legten sich Schwierigkeiten in den Weg. Wie erwähnt, ist das Tribromsulfosäureanhydrid bloss in einem grossen Ueberschusse von Natron, und nach länger anhaltendem Kochen löslich; und eben dieser Ueberschuss von Natron wirkte sehr hemmend auf die Darstellung des Sulfochlorids und verringerte sehr die Ausbeute. Ich bediente mich einer Methode, die sich einerseits durch ihre Bequemlichkeit, andererseits durch die guten Ausbeuten, die sie ergibt, sehr empfiehlt.

Die gewogene Substanz wird mit der nöthigen Menge Phosphorpentachlorid, 1.25 Molekül, in einem Reagensrohre nebst aufsteigendem Kühler, mit Phosphoroxychlorid übergossen und dann zum Kochen gebracht. Nach kurzer Zeit schon erhält man eine klare Lösung, und wenn dann das Kochen noch eine Stunde fortgesetzt wird, so fällt beim Erkalten der Lösung das schön krystallisirte Sulfochlorid aus. Die Ausscheidung erfolgt manchmal nicht, tritt aber bei der leisesten Berührung, beim Umschütteln etc. sofort, gleich einem Krystallregen, ein. Es ist nun bloss nöthig die Krystallmasse gut abzusaugen und mit etwas Wasser auszuwaschen, um sie in ganz reinem Zustande zu erhalten. Zur weiteren Reinigung löste ich die Krystalle in kochendem Aether, und erhielt auf diesem Wege sehr schöne, gelblich weisse, harte Krystallnadeln.

Der Analyse unterworfen, ergaben 0.4731 g Substanz mit 0.3 g chemischem reinem Natron in einer Röhre 4 Stunden auf 100° C. erhitzt beim Fällen mit Silbernitrat 0.1620 g AgCl.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1774.

| | |
|------------------------------|-----------|
| Ber. für $C_4Br_3S---SO_2Cl$ | Gefunden |
| Cl 8.45 | 7.99 pCt. |

Das Tribromsulfochlorid ist in Wasser und Alkalien beim Kochen löslich, und geht in die freie Sulfosäure resp. in das entsprechende Salz über. In Aether ist es nur schwierig löslich. Es zeigt den charakteristischen Geruch der Sulfochloride nur ganz schwach. Sein Schmelzpunkt liegt bei $126^{\circ} C$. Durch Zerreiben mit kohlensaurem Ammon, führte ich es in das

Tribromthiophensulfamid

über. 1 g der Substanz wurde mit einem Ueberschusse von kohlen- saurem Ammonium in einer Porzellanschale fein zerrieben, und dann auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis alles überschüssige Ammon entfernt war. Die Reaktionsmasse, in Wasser durch anhaltendes Kochen gelöst, ergab beim Erkalten ein pulverförmiges Amid. Kry- stallinisch ist es aus sehr vielem heissen Wasser, unter Zuhilfenahme von Thierkohle, zu erhalten. Es giebt dann ganz weisse, schöne Nadeln.

Der Analyse unterworfen, ergaben:

0.247 g der Substanz 0.2851 g $BaSO_4$.

| | |
|--------------------------------|------------|
| Ber. für $C_4Br_3S---SO_2NH_2$ | Gefunden |
| S 16 | 15.83 pCt. |

Zur Charakterisirung des Tribromthiophens stellte ich noch dessen Nitroderivat dar. Auch bei dieser Gelegenheit erwies sich ein Unter- schied, je nachdem das Tribromthiophen in geschmolzenem oder festem Zustande der Reaction unterworfen wird. In meiner ersten Mittheilung¹⁾ erwähnte ich bereits, dass wenn geschmolzenes Tribrom- thiophen der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure unterworfen wird, Bromatome aus dem Molekül eliminirt werden. In noch deut- licherer Weise liess sich dies beim Nitriren in unten angegebener Art erkennen. Wird das Tribromthiophen in geschmolzenem Zustande behandelt, so wird Brom aus dem Molekül geworfen und man kommt zu einem Dinitrodibromthiophen, und zwar zu der von Kreis²⁾ schon dargestellten Modification.

Tribrommononitrothiophen.

1 g Tribromthiophen wird in 2—3 ccm concentrirter Schwefel- säure suspendirt und concentrirte rauchende Salpetersäure zutropfen gelassen. Die Reaction tritt nur langsam ein, Erwärmung erfolgte

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1775.

²⁾ Diese Berichte XVII.

erst, wenn ein grosser Ueberschuss von Salpetersäure (6 ccm) beim Gemisch war; alsdann schmolz das Tribromthiophen und auf Zufluss von noch weniger Salpetersäure schied sich ein fester (in manchen Fällen ein sehr zäher, nur schwer beweglicher, halbfester) Körper ab. Nun wurde das Reactionsgemisch in Wasser gebracht, filtrirt, gut ausgewaschen, und der feste Rückstand in heissem Alkohol gelöst. Es krystallisirte nun ein röthlich gelber Körper in filzigen Nadeln aus, der in Aether leicht, in Alkohol schwierig löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 106° C.

Die Analyse ergab ein Mononitrotribromthiophen 0.536 g Substanz ergaben bei 755 mm Druck 18° C. 15.6 ccm N.

| | |
|-------------------------|-----------|
| Ber. für $C_4Br_3SNO_2$ | Gefunden |
| N 3.82 | 4.26 pCt. |

Dinitrodibromthiophen.

1 g geschmolzenes Tribromthiophen in 2—3 ccm concentrirter Schwefelsäure suspendirt in analoger Weise behandelt, ergab eine viel heftiger verlaufende Reaction, und nach Zufluss von 10—16 ccm rauchender Salpetersäure erstarrte das früher ölartige Bromthiophen. In Wasser gebracht, und ganz analog wie beim Mononitroderivat behandelt, erhielt ich einen in festen, harten, glänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, der gereinigt und getrocknet denselben Schmelzpunkt zeigte, wie das von Kreis aus Dibromthiophen dargestellte Dibromdinitrothiophen. Auch das Aussehen in allen Eigenschaften stimmt ganz überein. Es wird also ein Bromatom durch die Nitrogruppe verdrängt, und C_4HBr_3S geht über in $C_4Br_2(NO_2)_2S$.

Neben meinen Versuchen über das Tribromthiophen führte ich noch die folgenden über das Dibromthiophen aus, die, obwohl sie ein negatives Resultat ergab, doch der Mittheilung werth erscheinen.

Bekanntlich kamen Jaekel, Messinger, Bonz, Schleicher und Demuth auf ganz verschiedenen Wegen immer zu ein und derselben Dicarbonsäure des Thiophens. Für das Studium der Constitution des Thiophens wäre es aber sehr wichtig, zu isomeren Dicarbonsäuren zu gelangen.

Nun giebt das Dibromthiophen, mit rauchender Schwefelsäure behandelt und dann entbromt, eine mit der aus Thiophen direct dargestellten isomere Disulfosäure¹⁾. Hr. Prof. V. Meyer übertrug mir²⁾ den Versuch, aus dieser Disulfosäure, mittelst der Merz'schen Methode

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 555.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1771.

eine Dicarbonsäure zu erhalten, die mit der bekannten nicht identisch sein konnte, da diese aus der isomeren Disulfosäure von Jaekel erhalten wurde. Die Untersuchung nahm folgenden Verlauf:

Aus dem von den Farbwerken zu Höchst gelieferten rohen Dibromthiophen wurde das reine Dibromthiophen dargestellt,¹⁾ und dies nach der Angabe von J. Langer²⁾ in das Dibromthiophendisulfosäureanhydrid übergeführt. Ich fand, dass 5 Vol. geschmolzener Pyroschwefelsäure bessere Ausbeute ergaben, als 4 Vol., wie es Langer angab. In dem vom Anhydrid abgegossenen Wasser befanden sich grössere Mengen einer Monosulfosäure, die in schon öfter angegebener, bekannter Art in das Dibrommonosulfochlorid übergeführt wurde. Dies stellte einen festen krystallinischen Körper dar vom Schmelzpunkt 32—33°. J. Langer erhielt denselben nur im öligen Zustande. In das Amid übergeführt, gab es denselben Körper, den J. Langer aus dem Oel erhielt und beschrieb.³⁾

Das Dibromthiophendisulfosäureanhydrid wurde nun in die Säure verwandelt, und zwar mittelst der oben angegebenen Methode: Kochen mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychloridlösung. Abgewogene Mengen des Anhydrids wurden mit 1.25 Molekül Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychloridlösung 1—2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich das sehr schön krystallisirte Dibromthiophendisulfochlorid aus. Abgesaugt, gewaschen und getrocknet, schmolz es bei 219—220°, ohne vorherige Bräunung, während es früher als bei 217° unter Bräunung schmelzend beschrieben, offenbar also weniger rein erhalten war.

Das Chlorid wurde durch kurzes Kochen mit der theoretischen Menge Kali in das dibromthiophendisulfosaure Kalium $C_4Br_2S \cdot \begin{matrix} SO_3K \\ SO_3K \end{matrix}$ verwandelt, und dessen wässrige neutrale Lösung mit 5 procentigem Natriumamalgam ganz in der von J. Langer angegebenen Art entbromt. Nachdem alles Brom entfernt war, wurde die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit neutralisirt, zur Trockne gebracht, und mittelst Zerreiben mit Phosphorpentachlorid in das Thiophendisulfochlorid $C_4H_2S \cdot \begin{matrix} SO_2Cl \\ SO_2Cl \end{matrix}$ übergeführt, das, in Wasser gegossen, sofort erstarrt. In Aether aufgenommen, krystallisirte es aus demselben in sehr schönen Tafeln, die ganz scharf bei 149° schmolzen. Die durch Kochen mit Wasser aus dem Chlorid erhaltene Thiophendisulfosäure $C_4H_2S \cdot \begin{matrix} SO_3H \\ SO_3H \end{matrix}$ wurde durch Behandeln mit feuchtem

1) Diese Berichte XVIII, 1489.

2) Diese Berichte XVII, 1569.

3) Diese Berichte XVII, 1566.

Silberoxyd von der Salzsäure befreit und, nachdem von Silberchlorid filtrirt war, mittels Soda ins Natronsalz verwandelt. Das auf diesem

Wege erhaltene thiophendisulfosaure Natron $C_4H_2S \begin{matrix} \leftarrow SO_2Na \\ \leftarrow SO_2Na \end{matrix}$

wurde nun in ganz kleinen Portionen mit aller möglicher Vorsicht mit getrocknetem Cyankalium destillirt. Allein selbst grössere Mengen ergaben blos winzige Spuren von Oeltropfen, die den Nitrilen ähnlich rochen, an eine Verseifung zur Dicarbonsäure war nicht zu denken.

Ebenso wenig führte zum erwünschten Resultat Schmelzen des Salzes mit ameisensaurem Natrium.

Die Arbeit ergab also als positives Resultat nur, dass die aus Dibromthiophen dargestellte Disulfosäure sich gegen Cyankalium ganz verschieden verhält, wie die aus Thiophen direct dargestellte, da diese durch Cyankalium leicht in eine Dicarbonsäure übergeführt wird. Ein ferneres Ergebniss dieser Untersuchung ist, dass die Körper $C_4HBr_2S \cdots SO_2Cl$, $C_4Br_2S \begin{matrix} \leftarrow SO_2Cl \\ \leftarrow SO_2Cl \end{matrix}$, $C_4H_2S \begin{matrix} \leftarrow SO_2Cl \\ \leftarrow SO_2Cl \end{matrix}$ in völlig reinem Zustande und in grösserer Menge erhalten worden sind.

Bisher ist also nur eine Thiophendicarbonsäure bekannt, und zwar ist dieselbe nun schon auf 5 verschiedenen Wegen erhalten worden. (Vergl. die Abhdlg. von Schleicher in diesem Hefte der Ber.) Der von mir eingeschlagene Weg, welcher, wenn überhaupt zum Ziele führend, eine andere Dicarbonsäure hätte liefern müssen, gab ein ganz negatives Resultat.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

591. Victor Meyer: Berichtigung.

(Eingegangen am 20. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die jetzt viel benutzten Schutztrichter für Wasserbäder und Schalen, welche von Treadwell und mir construirt und in diesen Berichten beschrieben sind, werden vielfach — so z. B. in der soeben erschienenen dritten Auflage von Classen's »quantitativer Analyse« — als von mir allein herrührend angeführt. Da Hrn. Prof. Treadwell damit Unrecht geschieht, so gestatte ich mir, auf die Originalpublication, Berichte XVI, 3000, hinzuweisen, in welcher unsere beiden Namen genannt sind.

Göttingen, im November 1885.