

es ebenfalls mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz. Beim Erhitzen schied sich ein hellgelber Niederschlag ab, durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit Zusatz von Thierkohle erhielt ich das Oxydationsproduct endlich als farblose, glänzende flache Nadeln vom Schmelzpunkt 114°.

Die Analyse ergab, dass der neue Körper wirklich 2 Wasserstoffatome weniger enthielt, als das Ausgangsproduct.

0.1568 g Substanz gaben 0.4053 g Kohlensäure und 0.0632 g Wasser.

0.1323 g » » bei 23° und 712 mm Druck 14.8 ccm feuchter Stickstoff.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C 70.59	70.49 pCt.
H 4.21	4.48 »
N 11.77	11.78 »

Es scheint also der Oxydationsprocess in ganz analoger Weise verlaufen zu sein. Dies spricht dafür, dass bei der Oxydation des Naphtochinondioxims keinerlei Einwirkung auf die Wasserstoffe des Naphtalinkerns erfolgt sein kann. Es scheint also die Constitutions-

formel $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NO} \\ | \\ \text{NO} \end{matrix}$ die wahrscheinlichste für die Verbindung $C_{10}H_6N_2O_2$ zu sein.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

46. Hugo Jaekel: Ueber eine Disulfosäure des Thiophens und die entsprechende Dicarbonsäure.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Vorliegende Arbeit habe ich, veranlasst durch meinen hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Victor Meyer, im Sommersemester 1884 begonnen. Durch mancherlei Ursachen hat sich aber die Vollendung derselben verzögert, so dass ich erst jetzt an die Veröffentlichung derselben gehen kann.

Der Plan der Arbeit war der folgende: Thiophenmonosulfosäure sollte durch die Einwirkung von Schwefelsäure in Thiophendisulfosäure verwandelt und diese dann mittelst der Merz'schen Synthese in ein Dicyanthiophen und eine Thiophendicarbonsäure übergeführt werden. Es ist in der That gelungen, diese Umwandlungen vorzunehmen.

Sulfurirung der Thiophenmonosulfosäure.

Anfänglich versuchte ich die Sulfurirung in der Weise vorzunehmen, dass ich das Bleisalz oder Baryumsalz der Thiophenmonosulfosäure mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd in Röhren einschloss und diese 6—10 Stunden auf ca. 120° erhitze. Die so erhaltene Reactionsmasse war halbfest und schwarz und zeigte starken Geruch nach schwefliger Säure. Aus ihr liess sich durch Lösen in Wasser und Neutralisiren mit Baryumcarbonat eine geringe Menge von thiophenmono- und disulfosaurem Baryum isoliren. In einem Falle erhielt ich beim Concentriren der Lösung der Barytsalze eine Krystallisation von perlmutterglänzenden Blättchen, welche sich durch die Analyse als methylen-disulfosaures Baryum erwiesen.

0.107 g Substanz gaben bei 120° 0.0115 g Wasser ab.

	Gefunden	Ber. für $\text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$
H_2O	10.74	10.37 pCt.

0.0955 g wasserfreies Salz gaben 0.0752 g BaSO_4 entsprechend 0.0426 g Baryum.

	Gefunden	Ber. für $\text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba}$
Ba	44.60	44.05 pCt.

Da beim Erhitzen im Rohr das Thiophen zum grossen Theil zerstört wurde, so versuchte ich, thiophenmonosulfosaures Blei auf dem Wasserbade mit rauchender Schwefelsäure zu erwärmen. Wenn ich auch, wie der Versuch ergab, auf die Weise eine Quantität Thiophendisulfosäure erhielt, so war doch auch dieses Verfahren mit zu grossen Verlusten durch Zerstörung des Thiophens verbunden. Es gelang mir endlich auf folgendem Wege bessere Ausbeuten an Disulfosäure zu erhalten.

Das rohe Bleisalz der Thiophenmonosulfosäure, das frei von Benzolverbindungen war, hingegen andere, zum Theil mechanische Verunreinigungen enthielt, wurde, um es von letzteren zu befreien, in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und zur Trockene eingedampft. Das so gewonnene reinere Präparat wurde unter stetem Umrühren mit rauchender Schwefelsäure — auf 80 g Bleisalz ca. 100 g Säure — vermischt. Die Reactionsmasse erwärmt sich stark, schwärzt sich, wird gegen Ende ziemlich gleichmässig dickflüssig und fängt dann an, schweflige Säure abzugeben. Jetzt unterbrach ich die Reaction, indem ich die Masse in Wasser goss, worin sie sich grösstentheils mit braungrüner Farbe löste. Ein Mehr von Schwefelsäure scheint, wie ich mich durch einen Nebenversuch mit der doppelten Menge überzeugte, an dem Vorgange nichts zu ändern. Obige Lösung sättigte ich in der Wärme mit Bleicarbonat, filtrirte die Lösung des entstandenen Bleisalzes ab und dampfte sie auf ein kleineres Volum ein. Dann stellte ich durch Umsetzung mittelst Kaliumcarbonat das Kalisalz dar, filtrirte

vom Bleicarbonat ab, behandelte die Kalisalzlösung mit Thierkohle, filtrirte und dampfte zur Krystallisation ein. Die Darstellung grösserer Mengen des Kalisalzes als Ausgangsmaterial für die weiteren Versuche war eine sehr umständliche und zeitraubende, weil die Bleiniederschläge ein tüchtiges Auswaschen verlangen und dadurch grosse Flüssigkeitsmengen entstehen.



Das auf eben beschriebenem Wege erhaltene Kalisalz liess sich aus der Lösung durch Eindampfen bis zu einer gewissen Grenze in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. dann fingen die Krystallisationen an, immer undeutlicher zu werden, bis aus der letzten Mutterlauge Krystalle gar nicht mehr erhältlich waren. Das in Krystallen ausgeschiedene Salz zeigte, je weiter nach der ersten Krystallisation hin, desto mehr Neigung zu verwittern, das in undeutlichen Krystallisationen erhaltene und vor allem der zur Trockene eingedampfte Rest waren hygroskopisch.

Da es nicht unmöglich schien, dass die Verschiedenartigkeit der Krystallisationen daher rührte, dass die Kalisalze zweier isomeren Thiophendisulfosäuren vorlagen, so untersuchte ich die einzelnen Partien des Salzes genauer. Es stellte sich heraus, dass in den letzten Mutterlauge beinahe nur thiophenmonosulfosaures Kalium enthalten war. Dies wurde in der Weise nachgewiesen, dass die trockene Salzmasse durch Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid übergeführt wurde, welch letzteres ich mittelst Ammoncarbonat in das Sulfamid verwandelte. Dieses wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Krystallen vom Schmelzpunkt 142° erhalten und erwies sich durch eine Stickstoffbestimmung als Thiophenmonosulfamid, $C_4H_3S \cdot SO_2 \cdot NH_2$.

0.177 g Substanz gaben 13.8 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 716 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S \cdot SO_2 \cdot NH_2$
N	8.70	8.59 pCt.

Das Salz der Thiophenmonosulfosäure rührt offenbar daher, dass die Sulfurirung des Bleisalzes keine vollständige gewesen war. Sein Vorhandensein erklärt das verschiedene Aussehen und Verhalten der einzelnen Krystallisationen des Kalisalzes. Dass das thiophendisulfosaure Kalium, aus dem die ersten Krystallisationen bestanden, nicht einheitlich, sondern ein Gemenge von zwei Isomeren gewesen wäre, liess sich trotz sorgfältiger Untersuchung nicht nachweisen.

Das thiophendisulfosaure Kalium ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in farblosen, schön ausgebildeten Prismen,

bisweilen in mehrere Centimeter langen, haarfeinen Nadeln. Trotz der Leichtigkeit, mit der man dasselbe in auffallend schönen Krystallen, also anscheinend in grösster Reinheit, erhalten kann, ist es mir nicht gelungen, eine der Theorie gut entsprechende Analyse zu bekommen.

Wasserbestimmung:

- 1) 0.4423 g Salz gaben bei 165° 0.018 g Wasser ab.
- 2) 0.412 » » » » 180° 0.022 » » »
- 3) 0.404 » » » » 210° 0.02175 » » »

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_4H_2S_3O_6K_2 + H_2O$
H ₂ O	4.069	5.33	5.38	5.32 pCt.

Kaliumbestimmung (im wasserfreien Salz):

- 1) 0.4243 g Substanz gaben 0.2238 g K₂SO₄ = 0.1004 g K.
- 2) 0.39 » » » 0.2065 » » = 0.0927 » »
- 3) 0.38225 » » » 0.20345 » » = 0.09133 » »

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_4H_2S_3O_6K_2$
K	23.66	23.76	23.89	24.42 pCt.

Versuche, durch Zusammenschmelzen des Kalisalzes mit Kalihydrat zu dem Analogon des Resorcins zu gelangen, ergaben negative Resultate; desgleichen blieben Versuche, durch Zusammenschmelzen des Kalisalzes mit Ameisensaurem Natrium die Carbonsäure zu erhalten, ohne Erfolg.

Mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure erhitzt gab das Kalisalz, wie auch die weiter unten beschriebenen Derivate der Thiophendisulfosäure, sehr schön die Indopheninreaction.



Aequivalente Mengen von thiophendisulfosaurem Baryum und Natriumcarbonat wurden in Lösung zur Reaction gebracht, das gebildete thiophendisulfosaure Natrium vom Baryumcarbonatniederschlag abfiltrirt und durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht. Das Natronsalz ist leicht löslich in Wasser und daraus in weissen, strahlhüg gruppirten Nadeln zu erhalten. Die Analyse bestätigte die Formel.

Wasserbestimmung.

- 0.214 g Salz verloren bei 125° 0.0335 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_4S_3H_2O_6Na_2 + 3 H_2O$
H ₂ O	15.65	15.78 pCt.

Natriumbestimmung (im wasserfreien Salz):

0.1805 g ergaben 0.0896 g Na_2SO_4 , mithin 0.029 g Natrium.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6\text{Na}_2$
Na	16.06	15.97 pCt.

Thiophendisulfosaures Baryum, C_4SH_2 $\begin{matrix} \text{SO}_3 \\ \text{SO}_3 \end{matrix}$ Ba + 3 H_2O .

Aequivalente Mengen von thiophendisulfosaurem Kalium und Baryumchlorid wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösungen vereint, filtrirt und auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingeengt. Das bei der wechselseitigen Umsetzung entstandene thiophendisulfosaure Baryum schied sich leicht in Blättchen oder bei sehr allmählichem Eindampfen in derben Prismen aus; es wurde auf dem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisiren erhält man dasselbe rein. Bei sehr langsamem Verdunsten der Lösung fällt das Salz sehr rein aus und ist dann schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich. Die Analyse entsprach der oben angegebenen Formel.

Wasserbestimmung:

0.2992 g Salz verloren bei 150° 0.0369 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$
H_2O	12.33	12.47 pCt.

Baryumbestimmung (im wasserfreien Salz):

0.2623 g Substanz ergaben 0.1608 g BaSO_4 , entsprechend 0.0945 g Baryum.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6\text{Ba}$
Ba	36.027	36.14 pCt.

Freie Thiophendisulfosäure, C_4SH_2 $\begin{matrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$.

Aus dem bei der Sulfurirung gewonnenen Bleisalz durch Ausfällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff die freie Säure darzustellen, gelang um deswillen nicht, weil das Bleisalz an sich schon nicht frei von den Verunreinigungen des Ausgangsmaterials zu erhalten war. Auch vom Chlorid auszugehen, um durch Verseifung desselben zur freien Säure zu gelangen, dürfte kaum von Erfolg sein, da dieses wiederum von dem begleitenden Monosulfochlorid nur sehr schwer zu befreien ist. Am leichtesten erschien es mir noch, das eben beschriebene Baryumsalz, welches ja verhältnissmässig leicht rein zu erhalten ist, als Ausgangspunkt zu benutzen.

Das Salz wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure möglichst quantitativ zersetzt. Das gebildete Baryumsulfat wurde durch

Filtration entfernt und das Filtrat zur Beseitigung eines etwa vorhandenen Ueberschusses von Schwefelsäure mit Bleicarbonat aufgeköcht und dann längere Zeit damit auf dem Wasserbade digerirt. Die Bleiniederschläge wurden abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltriren vom Bleisulfid wurde die Lösung der Säure zur Syrupconsistenz eingedampft, dann mit absolutem Alkohol aufgenommen, abermals filtrirt, der Alkohol verjagt und die zurückbleibende Säure über Schwefelsäure gestellt. Bald zeigten sich nadelförmige und andere mehr undeutliche Krystallansätze, welche indess auch nach wochenlangem Stehen bei weitem nicht die ganze Masse erfüllen. Die freie Säure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und von intensiv saurem Geschmack und saurer Reaction.

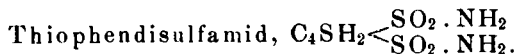


Trockenes Kalisalz wurde mit einem Ueberschuss von Phosphor-pentachlorid in einer Porzellanschale unter mässigem Erwärmen zusammengerieben. Ein theilweises Flüssigwerden der Masse bekundete den Eintritt der Reaction, ein allmähliches Wiederfestwerden den Abschluss derselben. Das dabei entstandene Phosphoroxychlorid wurde durch gelindes, weiteres Erwärmen grossentheils verjagt und die Masse in kaltes Wasser eingetragen. In halbfestem Zustande schied sich das Chlorid ab, es wurde mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Thierkohle behandelt, mit Calciumchlorid getrocknet und das Filtrat freiwilligem Verdunsten überlassen. Man erhält so das Chlorid in schönen, weissen, seidenartig glänzenden, eisblumenartig gruppirten Nadeln, die aber nur durch wiederholtes Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether und schliesslich aus Ligoïn frei von Thiophenmonosulfochlorid gewonnen werden können.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt dann bei 77—77.5°, während ein von Hrn. Dr. J. Langer dargestelltes Chlorid einer isomeren Disulfosäure¹⁾ bei 148—149° schmilzt. Die Analyse bestätigte die Formel $\text{C}_4\text{SH}_2(\text{SO}_2\text{Cl})_2$.

0.13875 g Substanz ergaben 0.14 g Chlorsilber entsprechend 0.03463 g Chlor.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$
Cl	24.96	25.26 pCt.



Das Chlorid wurde durch Verreiben mit festem, kohlen-saurem Ammoniak unter Erwärmen auf dem Wasserbade in das Amid über-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 554.

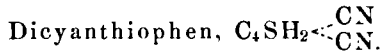
geführt. Die Reactionsmasse, die durch längeres Erwärmen von überschüssigem Ammoncarbonat befreit worden war, wurde mit Wasser aufgenommen, mit Thierkohle versetzt, aufgekocht und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das Amid fällt in wohlausgebildeten, flachen, derben Prismen heraus, welche in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind.

In geringer Menge ist das Amid auch in Aether löslich und kann daraus vorzüglich rein und prächtig krystallisirt erhalten werden. Das Amid schmilzt scharf bei 211.5° . Das von J. Langer (l. c.) aus oben erwähntem Chlorid erhaltene Amid zeigt einen oberhalb 280° liegenden Schmelzpunkt.

Die Analyse rechtfertigte obige Formel.

0.1034 g ergaben 10.9 ccm feuchten Stickstoff bei dem Barometerstande von 730 mm und der Temperatur 20° , entsprechend 0.01196 g Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6S_3O_4N_2$
N	11.56	11.57 pCt.



Zur Darstellung des Dicyanthiophens bediente ich mich der Methode von V. Merz. Auch hier ist, wie beim Thiophensäurenitril, die Ausbeute eine sehr minimale. Die Erfahrung lehrte, dass die Ausbeute sich besser gestaltet, wenn man in kleinen Portionen arbeitet. Am besten verfährt man so, dass man entwässertes thiophendisulfosaures Kali und scharf getrocknetes Cyankalium (gleiche Gewichtstheile) gut zusammenreibt und je 10 g dieser Mischung in kleinen Retorten aus schwer schmelzbarem Glas erhitzt. Es ist gut, im Anfang nicht zu stark zu erhitzen und für gute Condensation der entwickelten Dämpfe zu sorgen. Man gewinnt so das rohe Nitril in Form eines mit Krystallen durchsetzten gelben Oels von bittermandelartigem Geruch. Die Krystalle sind das Nitril der Disulfosäure, während der flüssige Theil aus Thiophenmonocarbonsäurenitril und darin gelöstem Dicyanthiophen besteht. Zur Darstellung der Thiophendicarbonsäure wurde das rohe Nitril ohne weitere Reinigung verwendet.

Um die Eigenschaften des Dicyanthiophens kennen zu lernen, wurde eine kleine Partie des Rohproductes durch Abpressen von dem Oel befreit und dann zweimal aus Alkohol und schliesslich aus Aether umkrystallisirt. So wurden kleine, weisse, geruchlose Krystalle gewonnen, die den Schmelzpunkt $92-92.5^{\circ}$ zeigten. Der Analyse nach waren sie Dicyanthiophen, $C_4H_2S(CN)_2$.

0.1086 g Substanz gaben 20.7 ccm feuchten Stickstoff bei 721 mm Druck und 21° .

	Gefunden	Ber. für $C_8H_2SN_2$
N	20.54	20.89 pCt.

Bei einem Versuch, das Nitril durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen, erhielt ich Nadeln vom Schmelzpunkt 99—100°. Als ich dann etwas Nitril in einem grossen Ueberschuss von heissem Wasser löste, gewann ich kleine, verfilzte, flache Nadelchen, die bei 300° noch nicht schmolzen. Das Nitril hatte sich also unter dem Einfluss des heissen Wassers verändert, doch war der neue Körper nicht die Dicarbonsäure, da er sich nicht in Alkalien löste. Möglicherweise war das Nitril in ein Amid übergegangen. Zu einer Analyse reichte die Menge der neuen Verbindung nicht aus.

Thiophendicarbonsäure, $C_8H_2S \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

Das rohe Dicyanthiophen wurde mit alkoholischer Kalilösung ca. 5 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Die Verseifung geht glatt vor sich. Nach dem Aufhören der Ammoniakentwicklung wurde der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und angesäuert. Die sich ausscheidende Säure wurde auf einem Filter gesammelt und der in Lösung gebliebene Rest durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die erhaltenen Mengen wurden vereinigt und drei Tage hindurch der Destillation mit Wasserdampf unterzogen, um die der Dicarbonsäure beigemengte Thiophenmonocarbonsäure zu entfernen. Doch konnte letztere, die alle Eigenschaften der α -Thiophensäure zeigte, auf diesem Wege nicht vollständig entfernt werden. Um die Thiophendicarbonsäure ganz von ihr zu befreien, wurde dieselbe in trockenem Zustande in einem kleinen Kölbchen im Schwefelsäurebade auf 150° erwärmt, während ein permanenter Luftstrom darübergeleitet wurde. Diese Operation wurde so lange fortgesetzt, als noch Sublimation von Thiophensäure wahrzunehmen war. Dann wurde der Inhalt des Kölbchens, der sich dunkel gefärbt hatte, mit einer Lösung von Ammoncarbonat aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wurde durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und dann angesäuert. Die Thiophendicarbonsäure fiel zum grössten Theil aus, ein in Lösung gebliebener Rest konnte durch Ausziehen mit Aether gewonnen werden.

Die Thiophendicarbonsäure wird so in Form eines undeutlich krystallinischen Pulvers erhalten. Sie ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, sowie in Aether. Bis 300° erhitzt schmilzt sie noch nicht, sublimirt aber zum Theil. Zieht man sie in einem Capillarröhrchen durch die Flamme, so schmilzt sie. Durch die folgende Analyse wurde die Formel $C_6H_4SO_4$ bewiesen:

0.143 g Substanz gaben 0.1942 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_4SO_4$
S	18.65	18.60 pCt.

Diese Thiophendicarbonsäure, die ich schon im December 1884 zum ersten Male dargestellt habe, ist dann später auf verschiedenen Wegen erhalten worden. Messinger gewann sie durch Oxydation des Thioxens des Steinkohlentheers¹⁾, Bonz aus Bibromthiophen mittelst der Wurtz'schen Synthese²⁾, Schleicher durch Oxydation von Aethylthiophensäure und von Acetoäthylthiophen³⁾ und Demuth durch Oxydation von Methylacetothienon⁴⁾. Dass bei allen diesen Reactionen stets mit meiner Thiophendicarbonsäure identische Verbindungen erhalten wurden, ging aus den Eigenschaften derselben, sowie aus den Eigenschaften ihrer Methyl- und Aethylester hervor, welche mit denen der von mir dargestellten Präparate vollständig übereinstimmten.

Thiophendicarbonsäuredimethylester, $C_4SH_2 < \begin{matrix} COO \cdot CH_3 \\ COO \cdot CH_3 \end{matrix}$.

Eine gewogene Menge des später zu beschreibenden Silbersalzes der Thiophendicarbonsäure wurde in ein kleines Kölbchen gebracht, mit etwas Aether überschichtet und mit der berechneten Menge Jodmethyl einige Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Das entstandene Jodsilber wurde durch Filtration getrennt, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um etwa vorhandene Säure oder primären Methylester zu entfernen, mit Calciumchlorid getrocknet und durch freiwilliges Verdunsten des Aethers eingengt. Es schieden sich kleine weisse Nadeln aus, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. So erhält man wohlausgebildete Prismen vom Schmelzpunkt 145—145.5°. Sie gehören dem monoklinen System an und eine vergleichende krystallographische Untersuchung, welche Herr Prof. Treadwell die grosse Güte hatte auszuführen, erwies die krystallographische Identität mit dem von Messinger erhaltenen Dimethylester.⁵⁾

Die Schwefelbestimmung ergab:

Für 0.1123 g Substanz 0.1317 g $BaSO_4$, entsprechend 0.018 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8O_4S$
S	16.02	16.00 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 565.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2305.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 3020, 3022.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 3026.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 567.

Thiophendicarbonsäurediäthylester, $C_4SH_2 \left\langle \begin{array}{l} COO \cdot C_2H_5 \\ COO \cdot C_2H_5 \end{array} \right.$

Die Darstellung geschah ganz analog der beim Methylester durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der Thiophendicarbonsäure, desgleichen die Reinigung des entstandenen Körpers. Derselbe ist in kaltem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen langen Nadeln. Unter dem Mikroskop werden rhombische, langprismatische Formen beobachtet. Der Schmelzpunkt liegt bei 46—47°.

Die Schwefelbestimmung ergab:

Für 0.128 g Substanz 0.1311 g $BaSO_4$, mithin 0.018 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}O_4S$
S	14.06	14.03 pCt.

Silbersalz der Thiophendicarbonsäure, $C_4SH_2 \left\langle \begin{array}{l} COOAg \\ COOAg \end{array} \right.$ ¹⁾

Die Säure wurde in wenig verdünntem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade verjagt und die Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat versetzt. Das Silbersalz der Dicarbonsäure fällt in schneeweissen Flocken aus; es wurde auf dem Filter gesammelt und mit etwas Wasser ausgewaschen. Trotz der anscheinend grossen Reinheit des Salzes gelang es mir auch hier nicht, eine zufriedenstellende Analyse zu erhalten. (Das Silbersalz zu Analyse 1 und 4 gehört der Dicarbonsäure aus Nitril zu, das zu Analyse 2 und 3 der aus Thioxen.)

Silberbestimmung als Silber:

- 1) 0.1122 g Salz ergaben 0.0607 g Silber.
- 2) 0.2057 g » » 0.1125 g »
- 3) 0.1040 g » » 0.0572 g »

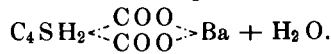
Silberbestimmung als Chlorsilber:

- 4) 0.1032 g Salz ergaben 0.073 g Chlorsilber, entspr. 0.0549 g Silber.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_6SH_2O_4Ag_2$
Ag	54.09	54.69	55.0	53.19	55.95 pCt.

¹⁾ Da die vergleichende Untersuchung ergeben hatte, dass meine aus Thiophendisulfosäure gewonnene Dicarbonsäure mit der aus Theerthioxen durch Oxydation erhaltenen identisch war, so habe ich mir einen Theil der zur Darstellung der Salze nothwendigen Thiophendicarbonsäure aus letzterem Körper nach den Angaben von Messinger bereitet. Das Rohthioxen verdanke ich der Güte des Herrn Dr. K. E. Schulze in Mannheim.

Baryumsalz der Thiophendicarbonsäure,



Die freie Säure wurde in Wasser suspendirt, auf dem Wasserbade erwärmt und durch allmähliches Eintragen von Baryumcarbonat abgessätigt. Die Lösung des entstandenen Baryumsalzes wurde von überschüssigem Baryumcarbonat abfiltrirt, mit Thierkohle aufgeköcht, abermals filtrirt und eingedampft. Das Salz scheidet sich sehr undeutlich krystallinisch ab; es ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Die Analyse ergab:

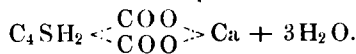
Wasserbestimmung:

1)	0.16325 g	Salz	verloren	bei	180°	0.0095 g	Wasser,
2)	0.22 g	»	»	»	»	0.01275 g	»
			Gefunden				Berechnet
			I.	II.			für C ₆ H ₂ O ₄ 3Ba + H ₂ O
	H ₂ O	5.81	5.79			5.54 pCt.	

Baryumbestimmung (im wasserfreien Salz):

1)	0.15375 g	Substanz	gaben	0.116 g	BaSO ₄ ,	entsprechend	0.068206 g
							Baryum.
2)	0.20725 g	»	»	0.1555 g	»	entsprechend	0.09143 g
							Baryum.
			Gefunden				Berechnet
			I.	II.			für C ₆ H ₂ O ₄ 3Ba
	Ba	44.36	44.11			44.62 pCt.	

Calciumsalz der Thiophendicarbonsäure,



Die Darstellung entsprach genau der des eben beschriebenen Baryumsalzes, ebenso waren die Eigenschaften des entstandenen Salzes, die geringe Krystallisationsfähigkeit und das Löslichkeitsvermögen in Wasser ganz ähnliche. Die Analyse sprach für obige Formel.

Wasserbestimmung:

0.149 g	Salz	gaben	bei	180°	0.031 g	Wasser	ab.
		Gefunden				Ber. für	C ₆ H ₂ O ₄ HCa + 3H ₂ O
	H ₂ O	20.80				20.45 pCt.	

Calciumbestimmung (im wasserfreien Salz):

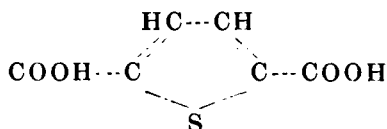
0.118 g Substanz ergaben 0.0315 g Kohlensäure, entsprechend 0.0225 g Calcium.

		Gefunden		Ber. für	C ₆ H ₂ O ₄ SCa
	Ca	19.06		19.04 pCt.	

Ich stellte auch Versuche an, das Chlorid $C_4S_2H_2(COCl)_2$ und das Amid $C_4S_2H_2(CONH_2)_2$ zu erhalten, doch habe ich diese Körper bis jetzt noch nicht in reinem Zustande gewinnen können.

Bei dem Versuche, das Chlorid zu erhalten, zeigte sich, dass eine Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Säure in der Kälte nicht stattfindet, dagegen wohl, wenn man auf 150° erhitzt. Das Chlorid löst sich in Ligroin und krystallisirt daraus in Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 80° und 115° liegen dürfte. Die Ausbeute erscheint auch hier sehr gering. Das Amid ist schön weiss erhältlich und sein Schmelzpunkt dürfte bei 135° und höher gefunden werden.

Was die Constitution der Thiophendicarbonsäure anbelangt, so lässt sich darüber nur das sagen, dass die Aehnlichkeit, welche namentlich der Methyl- und der Aethylester mit den analogen Derivaten der Terephtalsäure zeigen, darauf hinzudeuten scheinen, dass sich die beiden Carboxyle in der Parastellung zu einander befinden. Es würde daher die Constitution der Dicarbonsäure durch das Schema



ausgedrückt werden. Diese Formel würde auch in Einklang stehen mit der Bildung der Säure aus Dibromthiophen, das ja als Paraverbindung angenommen wird. Es wird jedoch wohl noch eingehenderer Untersuchungen bedürfen, bis die Frage nach der Constitution der disubstituirten Thiophene endgültig gelöst sein wird.

Es scheint mir auch noch nicht definitiv festgestellt zu sein, ob nicht doch vielleicht bei der Sulfurirung der Thiophensulfosäure zwei isomere Disulfosäuren entstehen. Dann wäre wohl auch der Dicarbonsäure eine isomere Verbindung beigemischt. Jedenfalls könnte eine Untersuchung in dieser Richtung nur mit Zuhilfenahme sehr grosser Quantitäten ausführbar sein. Wie ich bei Besprechung des thiophendisulfosauren Kalis hervorgehoben habe, konnte ich bei der Reinigung desselben die Beimischung eines Isomeren nicht nachweisen. Vielleicht liesse sich aber mit Zuhilfenahme des besser krystallisirenden Baryumsalzes der Thiophendisulfosäure ein sichereres Resultat erreichen.

Ich muss es mir, meinen gegenwärtigen persönlichen Verhältnissen nach, jetzt versagen, die Untersuchungen in der angedeuteten Richtung nochmals aufzunehmen und bis auf allfällige kleinere Nachträge meine Arbeit abzuschliessen. Ich möchte dieses nicht thun, ohne meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Victor Meyer, für seine mir so werthvolle Theilnahme, mit der er derselben bis zum Schluss folgte, für seine stete Bereitwilligkeit, dieselbe mit Rath und That zu fördern,

tief empfundenen Dank zu sagen. Desgleichen empfinde ich es als meine Pflicht, Hrn. Prof. H. Goldschmidt, der nach Uebersiedelung des Hrn. Prof. V. Meyer nach Göttingen meiner Arbeit auf das Liebenswürdigste fördernd zur Seite stand, herzlichst zu danken.

Da ich meine Untersuchungen in Zürich nicht ganz beenden konnte, so gewährte mir das liebenswürdige Entgegenkommen von Hrn. Prof. Th. Poleck in Breslau die Möglichkeit, dies während einiger Ferienwochen in seinem Laboratorium thun zu können. Es sei mir gestattet, ihm an dieser Stelle dafür verbindlichsten Dank zu sagen.

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

47. Josef Messinger: Versuche zur Hydroxylierung von Pyridinderivaten in der Seitenkette.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte S. 3295 theilen die HHrn. Erlenmeyer und Rosenhek einiges über Einwirkungsproducte der Unterchlorigsäure auf Chinolin mit und kündigen zugleich ähnliche Versuche in der Pyridinreihe an. Ich fühle mich daher veranlasst, die vorläufigen Resultate einer Untersuchung wiederzugeben, wenn dieselbe auch noch zu keinem Abschlusse gelangt ist.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hantzsch habe ich die Einwirkung von Unterchlorigsäure auf ungesättigte Verbindungen der Pyridinreihe näher studirt, um eventuell zu in der Seitenkette hydroxylierten Pyridinderivaten zu gelangen, da solche Körper in näherer Beziehung zu gewissen Alkaloiden stehen könnten.

Als geeignetestes Ausgangsmaterial hierfür wählte ich zuerst die Benzylidencollidindicarbonsäure, $C_5N \begin{matrix} \text{(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{CH}::\text{CH} \cdots C_6H_5 \text{ } ^1 \\ \text{(COOH)}_2 \end{matrix}$, und liess unter anderem auf die alkalische Lösung derselben auch Unterchlorigsäure einwirken, welche ich nach der Methode von Lauch²⁾ aus

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 231, I.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2287.