

Wintersemesters zu registriren. Der eine von uns (Arnold Reissert) wird die im Vorstehenden skizzirten Versuche weiter verfolgen und auch die Einwirkung von Anilin auf die gebromten Fumarsäuren und Maleinsäuren in den Kreis seiner Untersuchungen ziehen. Das Studium der β -Anilidopropionsäure, der β -Anilidobuttersäure u. s. f. wird von anderer Seite im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen werden.

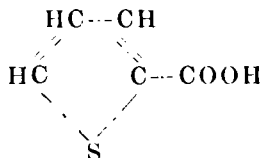
131. Victor Meyer: Weitere Studien zur Kenntniss der Thiophengruppe.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Die zur allseitigen Bebauung des Thiophengebietes in Angriff genommenen Arbeiten haben im abgelaufenen Semester durch die Mitwirkung zahlreicher jüngerer Fachgenossen eine mannigfache Förderung erfahren. Der Schilderung der erlangten Resultate, welche sich in den folgenden Abhandlungen findet, mögen einige Mittheilungen vorausgeschickt werden.

Unter den zahlreichen Derivaten des Thiophens, welche die letzten Jahre kennen gelehrt haben, hat keines mein Interesse in so hohem Maasse in Anspruch genommen als die α -Thiophensäure, deren Isomerieverhältniss zur β -Thiophensäure jetzt eingehend studirt worden ist und Erscheinungen kennen gelernt hat, wie sie nach der bisherigen Gestaltung der Theorie in keiner Weise zu erwarten gewesen sind, ja deren völlige Aufklärung wohl noch lange ein ungelöstes Problem bleiben wird. Es sei gestattet, das Ergebniss der Arbeiten, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Pendleton ausgeführt habe, kurz mitzutheilen:

Schon früher wurde gezeigt, dass die α - und β -Thiophensäuren, welche beide durch das Schema



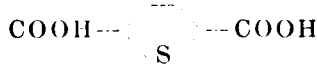
ausgedrückt werden, zwar in ihren Eigenschaften durchaus verschieden sind, dass aber alle Derivate der beiden Säuren sich als völlig identisch erwiesen haben. Dies ist jetzt durch das genaue

Studium einer grossen Anzahl von Abkömmlingen der beiden Säuren bestätigt. Die aus ihnen dargestellten Salze zeigen sämmtlich die gleichen Eigenschaften und die gleiche Löslichkeit in Wasser (während die beiden Säuren in ihrer Löslichkeit wie in den Schmelzpunkten ganz von einander verschieden sind). Die aus den Säuren dargestellten Amide, $C_4H_3S---CONH_2$, sind nicht von einander zu unterscheiden; in Bezug auf Krystallisation, Löslichkeits-Verhältnisse und Schmelzpunkt fallen sie absolut mit einander zusammen; das Gleiche gilt von den durch Addition von Phenylecyanat an die Amide dargestellten Harnstoffen $C_4H_3S---CO---NH---CO---NHC_6H_5$, welche von Hrn. Dr. Gattermann dargestellt worden sind und sich durch ihre Schönheit und Krystallisirbarkeit besonders gut zur Vergleichung eignen. Alle diese Körper, aus α - oder β -Thiophensäure bereitet, zeigen, am selben Thermometer gleichzeitig erhitzt, scharf dieselben Schmelzpunkte. Von besonderer Wichtigkeit erschien es, auch die beiden Nitrile zu vergleichen, da ja aus dem nach der Merz'schen Methode erhaltenen Nitril allein bis jetzt die α -Thiophensäure hat erhalten werden können. Aber auch diese Nitrile erweisen sich als physikalisch identisch. Da sie flüssig und daher zur Vergleichung nicht geeignet sind, wurden sie nach der Methode von Tiemann in ihre Hydroxylaminadditionsproducte übergeführt, welche ebenfalls in Krystallform und Schmelzpunkt absolut zusammen fallen¹⁾.

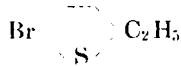
Aber alle diese, physikalisch durchaus identischen Substanzen besitzen doch einen wesentlichen Unterschied, welchen man freilich nur durch Spaltung derselben erkennen kann. Führt man sie nämlich durch Kochen mit Alkalilauge wieder in die zu Grunde liegenden Thiophensäuren über, so liefern die Derivate der α -Säure sämmtlich wieder α -, diejenigen der β -Thiophensäure aber β -Thiophensäure. Wie ich glaube, liegt hier eine Art von Isomerieerscheinungen vor, für welche es bisher an jeder Analogie fehlt. Kein Chemiker würde Anstand nehmen, die in sehr charakteristischer Weise krystallirenden Derivate der beiden Säuren, wenn er sich von der völligen Uebereinstimmung aller ihrer physikalischen Eigenschaften überzeugt hat, für identisch zu erklären; und dennoch steckt in ihnen eine latente Verschiedenheit, welche, an den Derivaten auf keine Weise bemerkbar, sofort hervortritt, wenn man diese in die ihnen zu Grunde liegenden Thiophensäuren verwandelt. Die ausführliche Schilderung der hier kurz skizzirten Untersuchung soll demnächst gegeben werden.

¹⁾ Dass auch die beiden Thiënone, $C_4H_3S---CO---C_4H_3S$, aus α - und β -Thiophensäure physikalisch und — nach der Untersuchung des Hrn. Professor Klein — auch krystallographisch identisch sind, wurde schon früher mitgetheilt.

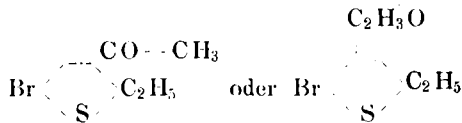
Bemerkenswerthe Erfahrungen sind ferner über die Substitution in der Thiophenreihe gesammelt worden. Bei den von den verschiedensten Seiten in Angriff genommenen Versuchen zur Darstellung von Dicarbonsäuren des Thiophens wurde immer nur die eine, schon lange bekannte β - β -Dicarbonsäure:



erhalten, für welche jetzt zahlreiche Bildungsweisen bekannt sind. Eine isomere Dicarbonsäure darzustellen gelang auch dann nicht, wenn bei den Synthesen der zweite, β -Platz zunächst durch eine andere Gruppe besetzt wurde. Die Neigung zur Bildung der β - β -Säure ist eine so grosse, dass jedes Mal die zum Zwecke der Platzversperrung eingeführte Gruppe hinausgeschoben wird, selbst bei Reactionen, bei welchen eine solche Verdrängung sonst nicht eintritt. Führt man z. B. in das β - β -Bromäthylthiophen:



die Acetylgruppe nach der Friedel-Crafts'schen Methode ein und oxydirt das erhaltene Keton, welches nach seiner Bildung ja nothwendig im Wesentlichen aus β - β - γ -Bromäthylacetylthiophen



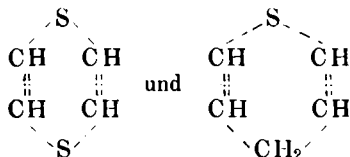
bestehen muss, so wäre die Bildung einer gebromten Dicarbonsäure zu erwarten, welche, entbromt, nothwendiger Weise eine von der β - β -Verbindung verschiedene Säure hätte liefern müssen. Aber auch hier gelangt man schliesslich zu bromfreier β - β -Dicarbonsäure, ein Resultat, welches sich dadurch erklärt, dass schon bei der Acetylierung ein grosser Theil des Broms durch Acetyl verdrängt wird, dass das erhaltene Keton also eine Mischung ist, und dass bei der Oxydation der bromhaltige Theil derselben fast ganz zerstört, der andere aber glatt in die bekannte Dicarbonsäure übergeführt wird. — Solche Biderivate des Thiophens, welche durch Sauerstoffzuführung — bei glattem Verlauf — nothwendig eine neue Dicarbonsäure hätten liefern müssen, werden durch Oxydation ganz zerstört, während ihre β - β -Isomeren leicht und glatt in β - β -Dicarbonsäure übergehen.

Von allgemeinerem Interesse ist ferner die Beobachtung, dass die halogenirten Sulfosäuren des Thiophens sehr charakteristische Anhydride bilden, welche von Hrn. Rosenberg dahin verallgemeinert worden ist, dass auch die entsprechenden Anhydride der

aromatischen Sulfosäuren — charakteristische, in Wasser ganz unlösliche Körper — dargestellt und untersucht worden sind.

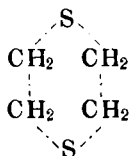
In Bezug auf weitere Untersuchungen, die die isomeren Thiolencarbonensäuren, die höheren Homologen des Thiophens, sowie das Bittermandelöl und den Benzylalkohol der Thiophenreihe betreffen, verweise ich auf die folgenden Arbeiten der HHrn. Levy, v. Schweinitz und Biedermann, möchte aber kurz noch einiger Versuche gedenken, welche durch die folgenden Erwägungen veranlasst waren:

Nachdem erkannt war, dass eine Kette von CH-Gruppen, durch ein Schwefelatom geschlossen, zu einem dem Benzol äusserst ähnlichen Körper führt, wurde der Wunsch rege, zu prüfen, ob einerseits die Zahl dieser Kohlenwasserstoffgruppen gerade 4 sein müsse, und ob andererseits statt des einen nicht auch zwei Schwefelatome die Ringschliessung bewirken können, ohne dass darum der benzolähnliche Charakter der gebildeten Körper verschwindet; mit einem Worte, man suchte Körper von den Formeln:



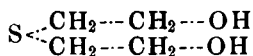
darzustellen, um sie auf ihre Eigenschaften und ihren chemischen Charakter zu prüfen. Die Untersuchungen haben das gewünschte Resultat zwar noch nicht geliefert, immerhin aber manches nennenswerthe Ergebniss gebracht.

Um einen Körper der ersten Formel zu gewinnen, schien das Diäthylendisulfid

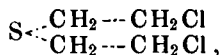


ein geeignetes Ausgangsmaterial. Der Körper, mit dem ich bei diesem Anlasse zuerst näher bekannt geworden bin, gehört zu den beständigsten und charakteristischsten Substanzen, und Hr. W. Mannsfeld hat auf meinen Wunsch eine ausführliche Untersuchung desselben in Angriff genommen. In Laufe dieser Arbeit wurden verschiedene Verbindungen gewonnen, deren Molekül aus sogenannten geschlossenen Ketten mit recht grosser Atomzahl besteht, aber der Versuch, dem Diäthylendisulfid 4 Atome Wasserstoff zu entziehen und es so in den gesuchten Körper zu verwandeln, ist bisher nicht geglückt. Die Versuche werden übrigens fortgesetzt.

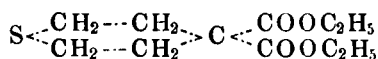
Um zu dem zweiten, aus 5 Kohlenstoff- und einem Schwefelatom gebildeten Ring zu gelangen, habe ich, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. A. Kaiser, den folgenden Weg eingeschlagen: Ausgehend vom Aethylenchlorhydrin bereiteten wir uns die Verbindung:



und behandelten diese mit dreifachem Chlorphosphor. So gewannen wir ein bei niederer Temperatur zu schönen Krystallen erstarrendes Oel von der Formel:



welches mittelst Natriummalonsäureester, nach der von Perkin jun. für die Gewinnung der Polymethylenverbindungen angegebenen Methode, in Reaction gebracht wurde. Wir erwarteten so den Körper:



zu erhalten. Die Reaction tritt leicht ein und liefert in reichlicher Menge eine Substanz, welche leider, da sie unter keinen Umständen zur Krystallisation zu bringen war, bisher noch nicht rein erhalten worden ist. Wir sind indessen mit der näheren Untersuchung des Körpers beschäftigt und hoffen, der Schwierigkeit, welche seine Beschaffenheit uns entgegengesetzt, mit der Zeit noch Herr zu werden.

Das eigenthümliche Verhalten der Ketone der Thiophenreihe gegen Schwefelsäure gab Veranlassung, auch die aromatischen Ketone in ähnlicher Richtung zu untersuchen und soll auch über die hierbei erhaltenen Resultate eingehend berichtet werden; hier will ich nur erwähnen, dass die Ketone der Thiophenreihe, welche Fettsäureradicale enthalten, durch Schwefelsäure in doppelter Weise Spaltung erleiden; sie zerfallen einerseits in Fettsäuren und Sulfosäuren der Thiophene, andererseits werden sie in ketonartige Säuren umgewandelt, die sich als Hydrazide nachweisen lassen. Ueber diese Versuche wird von den HHrn. Krekeler und Schleicher (vergl. deren Abhandlungen in diesem Hefte) und später von Hrn. Muhlert berichtet werden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.