

## 138. Louis E. Levi: Isomere Thiotolensäuren.

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

Da das Studium isomerer substituierter Thiophene zur Klarlegung der Constitution derselben von Wichtigkeit ist, solche Isomerie aber bisher bloß bei wenigen Derivaten dieser Reihe beobachtet wurde, so unternahm ich auf Anregung des Hrn. Professor V. Meyer das Studium der Methylthiophencarbonsäuren. Zur Darstellung derselben bediente ich mich der Wurtz'schen Synthese, die, wie schon R. Nahnsen<sup>1)</sup> vor einiger Zeit mittheilte, in der Thiophenreihe gute Resultate liefert. Ausgehend von den zwei bekannten Thiotolenen:  $\beta$ -Thiotolen (synthetisch aus Jodthiophen und Jodmethyl) und  $\gamma$ -Thiotolen (Volhard und Erdmann)<sup>2)</sup> erhielt ich zwei verschiedene Methylthiophencarbonsäuren, die hier näher beschrieben werden sollen.

 $\beta$ -Thiotolensäure,  $C_4H_2S(CH_3)COOH$ .

Vermischt man 15 g Jodthiotolen, 9 g Chlorkohlensäureäthyläther und 450 g einprocentiges Natriumamalgam, so bemerkt man sogleich eine Salzabscheidung. Die Mischung wurde dann circa 36 Stunden im Salzbad am Rückflusskühler gekocht unter öfterem Umschütteln. Wenn die Masse zu dicken breiigen Klumpen erstarrt, giesst man vom Quecksilber ab und destillirt mit Wasserdampf über. Das Destillat, welches ein theilweis obenauf schwimmendes Oel enthält, wurde mit Aether ausgezogen und der Aether verdampft. Das zurückbleibende Oel, der Monocarbonsäureäther,  $C_4H_2SCH_3COOC_2H_5$ , wurde verseift, indem ich drei bis vier Stunden mit alkoholischem Kali kochte, und dann in Wasser gegossen. Etwa unangegriffenes Jodthiotolen sinkt zum Boden und wurde abfiltrirt. Die klare Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, wobei die Säure in schönen Krystallen ausfällt. Durch Umkrystallisiren erhält man die Säure in langen Nadeln von  $137^0$  Schmelzpunkt. Sie ist mit der von Paal<sup>3)</sup> beschriebenen wahrscheinlich identisch. Die Säure ist sehr leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1344 g Säure gaben 0.2224 g  $BaSO_4$ .

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2SCH_3COOH$
S	22.72	22.54 pCt.

Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt, giebt die  $\beta$ -Thiotolensäure eine Dicarbonsäure von über  $300^0$  Schmelzpunkt. Um diese Dicarbonsäure näher zu charakterisiren, wurde sie in's Silbersalz übergeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2192.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 455.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 2304.

Thiophendicarbonsaures Silber,  $C_4H_2S \begin{matrix} \text{COOAg} \\ \text{COOAg} \end{matrix}$ .

Die Säure wurde in wenig verdünntem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade verjagt und die Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat präcipitirt. Das Silbersalz fällt als weisser, käsiger Niederschlag aus; es wurde dann auf dem Filter gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde mit reiner Salzsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure abgeraucht und das Chlorsilber gewogen:

0.1033 g Silbersalz gaben 0.0767 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S(COOAg)_2$
Ag	55.95	55.95 pCt.

Das Silbersalz, mit Jodäthyl behandelt, giebt den so charakteristischen, bei  $49^\circ$  schmelzenden Ester, was die Identität mit der bekannten  $\beta$ - $\beta$ -Dicarbonsäure beweist. Zur weiteren Charakterisirung der  $\beta$ -Thiitolensäure stellte ich deren Silber- und Calciumsalze dar.

$\beta$ -thiitolensaures Silber,  $C_4H_2SCH_3COOAg$ .

Das  $\beta$ -thiitolensaure Silber wird als käsiger Niederschlag erhalten, indem man  $\beta$ -thiitolensaures Ammoniak mit Silbernitrat fällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse bestätigte die oben genannte Zusammensetzung:

0.1068 g Silbersalz gaben 0.0615 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2SCH_3COOAg$
Ag	43.26	43.38 pCt.

$\beta$ -thiitolensaurer Kalk,  $C_4H_2SCH_3COO \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} Ca + 3\frac{1}{4} H_2O$ .

Durch Kochen einer wässrigen Lösung von  $\beta$ -Thiitolensäure mit gepulvertem Kalkspath erhält man das Kalksalz in hübschen Krystallblättchen mit  $3\frac{1}{4}$  Molekülen Krystallwasser.

0.1650 g luftrocknes Salz verloren bei  $140^\circ$  0.026 g Wasser, gleich  $3\frac{1}{4}$  Moleküle.

0.1390 g wasserfreies Salz gaben 0.0582 g Anhydrid.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_2SCH_3COO)_2Ca$
Ca	12.31	12.42 pCt.

$\gamma$ -Thiitolensäure,  $C_4H_2SCH_3COOH$ .

Diese Säure wurde in analoger Weise, wie die oben beschriebene  $\beta$ -Thiitolensäure, aus jodirtem  $\gamma$ -Thiitolen erhalten. Sie besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie die  $\beta$ -Thiitolensäure, nur dass sie

sich nicht mit Kaliumpermanganat weiter oxydiren lässt, und einen höheren Schmelzpunkt, 144°, besitzt. Sie ist mit der von R. Demuth<sup>1)</sup> aus  $\gamma$ -Acetothiënon erhaltenen Monocarbonsäure identisch. Die  $\gamma$ -Thiitolensäure ist in heissem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Aus Wasser krystallisirt sie in schönen, langen, weissen Nadeln.

Schwefelbestimmung:

0.1134 g Säure gaben 0.1872 g Anhydrid.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2SCH_3COOH$
S	22.66	22.54 pCt.

$\gamma$ -thiitolensaures Silber,  $C_4H_2SCH_3COOAg$ .

Das Silbersalz wurde wie  $\beta$ -thiitolensaures Silber als käsiger Niederschlag, welcher sich leicht an der Luft braun färbt, erhalten. Zur Bestimmung des Silbergehaltes wurde das über Schwefelsäure getrocknete Salz drei oder vier Mal mit reiner concentrirter Salzsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure abgeraucht und das Chlorsilber gewogen:

0.1582 g Silbersalz gaben 0.0912 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2SCH_3COOAg$
Ag	43.38	43.29 pCt.

$\gamma$ -thiitolensaurer Kalk,  $(C_4H_2SCH_3COO)_2Ca + 3\frac{3}{4}H_2O$ .

Dieses Salz wurde in derselben Weise wie der oben genannte  $\beta$ -thiitolensaure Kalk erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in Blättchen, welche  $3\frac{3}{4}$  Moleküle Krystallwasser enthalten. Die an der Luft getrockneten Krystalle verlieren bei 140° alles Wasser.

0.1949 g Salz verloren 0.0331 g Wasser gleich  $3\frac{3}{4}$  Moleküle Wasser.

	Gefunden	Ber. für $3\frac{3}{4}H_2O$
$H_2O$	16.98	17.08 pCt.

Calciumbestimmung:

0.1618 g trocknes Calciumsalz gaben 0.0679 g Anhydrid.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_2SCH_3COO)_2Ca$
Ca	12.34	12.42 pCt.

$\gamma$ -thiitolensaurer Baryt,  $(C_4H_2SCH_3COO)_2Ba + 5H_2O$ .

In analoger Weise wie das Kalksalz erhalten, stellt der  $\gamma$ -thiitolensaure Baryt kleine Krystallblättchen dar. An der Luft bis zur Constanz getrocknet und dann auf 140° erhitzt, verliert das Barytsalz 5 Moleküle Wasser.

<sup>1)</sup> Siehe die Abhandlung in diesem Hefte.

0.1838 g lufttrockes Salz verloren 0.0323 g Wasser gleich 5 Moleküle Wasser.

	Gefunden	Ber. für 5 Moleküle H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	17.57	17.68 pCt.

0.1515 g Barytsalz gaben 0.0845 g BaSO.

	Gefunden	Ber. für (C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ba
Ba	32.78	32.69 pCt.

#### $\gamma$ -Thiitolensäurechlorid, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>COCl.

Das  $\gamma$ -Thiitolensäurechlorid wurde, indem man 1.8 g Phosphor-pentachlorid mit 1 g  $\gamma$ -Thiitolensäure der trocknen Destillation unterwirft, dargestellt. Bei dieser Reaction ist die Ausbeute gering, deshalb wurden die Substanzen in der Kälte gemischt und erst nach stattgehabter Umsetzung destillirt. Das Säurechlorid ist eine farblose, bei 218—220° siedende Flüssigkeit von demselben penetranten Geruche wie das Benzoylchlorid. Das Chlorid wurde sogleich auf Amid verarbeitet.

#### $\gamma$ -Thiitolensäureamid, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>.

Glatt gelingt die Darstellung des Amids, wenn man das Säurechlorid mit überschüssigem Ammoniumcarbonat mengt. Der Ueberschuss von Ammoniak wird auf dem Wasserbade verdampft. Man löst dann den Rückstand in Wasser auf und krystallisirt mehrmals um. Das  $\gamma$ -Thiitolensäureamid krystallisirt in langen, schönen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 122—123° besitzen.

0.256 g Säureamid gaben bei 8° und 737 mm Druck 22.2 cem Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>
N	10.15	9.92 pCt.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird die  $\gamma$ -Säure, im Gegensatz zur  $\beta$ -Verbindung, nicht in eine Dicarbonsäure verwandelt. Ein Theil wird total zerstört, der andere wird nicht angegriffen.

Göttingen, Universitätslaboratium.