

Wasser zuführend konnte die Schwefelsäure nicht gewirkt haben, da sonst Grubengas hätte erhalten werden müssen, was aber nicht der Fall war.

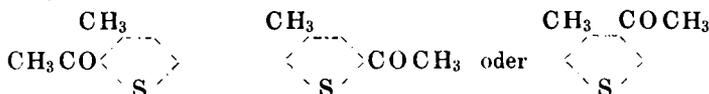
Da auch Acetothiënon mit concentrirter Schwefelsäure glatt in Thiophensulfosäure und Essigsäure zerfällt, wie Hr. Brunswig nachgewiesen hat, so zeigen also die Ketone des Benzols und Thiophens ein völlig abweichendes Verhalten der Schwefelsäure gegenüber¹⁾.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

143. R. Demuth: Ueber Acetyl- und Carboxylderivate des Thiophens.

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

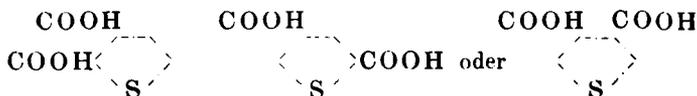
Meine Untersuchungen über Dicarbonsäuren des Thiophens fortsetzend, führte ich, wie bereits angegeben (diese Berichte XVIII, 17, 3025), γ -Methylthiophen durch Acetyliren in das entsprechende γ -Methylacetothiënon:



über. Letzteres, als schwach gelbliches Oel vom corrig. Siedepunkte 216^o erhalten, hatte beim Oxydiren eine Monocarbonsäure von der Formel $\text{C}_4\text{H}_2\text{S} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ und dem Schmelzpunkte 143^o ergeben. Ich suchte nun zunächst zu erfahren, ob das γ -Methylacetothiënon sich direct zu einer Dicarbonsäure oxydiren lässt.

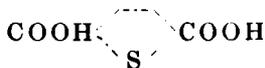
Oxydation des γ -Methylacetothiënon's.

Vorauszusehen war, dass γ -Methylacetothiënon bei vollständiger Oxydation, falls eine solche möglich, zu einer Dicarbonsäure führen musste, deren Constitution



¹⁾ Nach Versuchen des Hrn. Schleicher geben unter gewissen Bedingungen die Ketone der Thiophenreihe neben Thiophensulfosäuren auch ketonartige Sulfosäuren.

wäre, die also mit jener nunmehr auf 6 verschiedenen Wegen erhaltenen, einzig bekannten Thiophendicarbonsäure:



nicht identisch sein konnte.

Ich oxydirte 3 g des aus γ -Thiotolen dargestellten Ketons in alkalischer Lösung mit so viel Kaliumpermanganat, dass durch den abgegebenen Sauerstoff die Methyl- und die Acetylgruppe in Carboxylgruppen verwandelt werden konnten. Nach beendigter Oxydation wurde mit Schwefelsäure schwach angesäuert, vom Braunstein abfiltrirt und das Filtrat wiederholt mit Aether gut ausgeschüttelt. Die gesammten ätherischen Auszüge hinterliessen eine zum grössten Theile in Alkalien leicht lösliche Masse, welche zwischen Fliesspapier abgepresst einen constanten Schmelzpunkt nicht besass. Mit Thierkohle gereinigt und aus Wasser umkrystallisirt, erhielt ich sie in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 144° . Dieser niedrige Schmelzpunkt sprach für eine Monocarbonsäure, und die folgenden Analysen bestätigten, dass eine Thiotolenmonocarbonsäure, $\text{C}_4\text{H}_2\text{S} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{cases}$, entstanden war. Ich hatte also auch hier die auffällige Thatsache zu constatiren, dass, obgleich so viel Kaliumpermanganat angewandt worden als zur Bildung einer Dicarbonsäure erforderlich gewesen wäre, dennoch nur eine Monocarbonsäure sich gebildet hatte.

Um aber dieses bei der Oxydation entstandene Zwischenproduct näher zu studiren, oxydirte ich weitere 8 g des Ketons mit nur so viel Kaliumpermanganat als zur Bildung einer Monocarbonsäure erforderlich, indem ich also nur so viel Sauerstoff in Wirkung treten liess, als zur Umwandlung der Acetyl- in die Carboxylgruppe nöthig war. Die in derselben Weise wie bei den früheren Oxydationen erhaltenen ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren des Aethers eine schwach gelbliche Masse, welche ich behufs ihrer Reinigung in Ammoncarbonat löste und mit Thierkohle bis zum Farbloswerden kochte. Das Filtrat wurde mit wenig Aether ausgeschüttelt, um indifferente Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Abheben des Aethers wurde aus der alkalischen Lösung der Säure letztere durch verdünnte Salzsäure ausgeschieden. Sie fiel als voluminöses, schneeweisses Pulver aus, welches aus siedendem Wasser in langen farblosen Nadeln krystallisirte, deren Schmelzpunkt bei $144\text{--}145^{\circ}$ lag.

Die Analysen bestätigten, dass eine Monocarbonsäure von der Formel $\text{C}_4\text{H}_2\text{S} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{cases}$ vorlag.

I.

Schwefelbestimmung.

0.1146 g Säure gaben nach Carius 0.1894 g Baryumsulfat = 0.0260 g Schwefel = 22.69 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S \begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases}$
S	22.69	22.53 pCt.

II.

Analyse des Silbersalzes.

Aus dem Ammonsalze der Säure wurde mittelst salpetersauren Silbers das Silbersalz in kurzen farblosen Prismen krystallisirt erhalten. Nach sorgfältigem Trocknen desselben unter Lichtabschluss gaben 0.1110 g 0.0635 g Chlorsilber = 0.0478 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S \begin{cases} CH_3 \\ COOAg \end{cases}$
Ag	43.07	43.37 pCt.

III.

Analyse des Kalksalzes.

0.2420 g des durch längeres Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit fein vertheiltem Kalkspath erhaltenen lufttrocknen Kalksalzes verloren beim allmählichen Erhitzen bis zur Gewichtsconstanz (bei 140°) 0.0445 g = 18.39 pCt. Wasser, was einem Krystallwassergehalt von 4 Molekülen = 18.27 pCt. ziemlich genau entspricht.

Beim Abrauchen mit reiner concentrirter Schwefelsäure erhielt ich aus dem wasserfreien Salz

0.0819 g Calciumsulfat = 0.0241 g Calcium = 9.96 pCt. Calcium.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S \begin{cases} CH_3 \\ COO \end{cases} Ca + 4 aq.$ $C_4H_2S \begin{cases} COO \\ CH_3 \end{cases}$
H ₂ O	18.39	18.27 pCt.
Ca	9.96	10.15 >

Nachdem ich so das aus dem γ -Methylacetothiënon erhaltene Product als Methylmonocarbonsäure genügend charakterisirt hatte, versuchte ich nun auch die Methylgruppe in die Carboxylgruppe überzuführen, um so zu einer Dicarbonsäure zu gelangen.

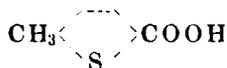
Oxydation der Thiotolenmonocarbonsäure.

Ein erster Oxydationsversuch, bei welchem genau die theoretische Menge Kaliumpermanganat angewandt wurde, die zur Umwandlung der Methyl- in die Carboxylgruppe nöthig ist, lieferte neben vielen harzigen Producten nur unveränderte Monocarbonsäure.

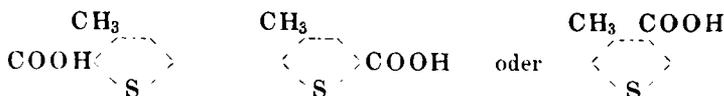
Darauf versuchte ich mit der doppelten Menge Kaliumperman- ganat meinen Zweck zu erreichen. Nach dem Abdestilliren des Aethers erhielt ich als Oxydationsproduct eine nur zum Theil in Alkalien lös- liche Masse. Letztere befreite ich zunächst durch Destillation mit Wasserdämpfen von etwa unverändert gebliebener Monocarbonsäure, behandelte den Rückstand mit siedendem Wasser und filtrirte von der ungelöst gebliebenen Masse ab. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine äusserst geringe Menge schwach gelblich gefärbter Nadeln ab, welche vor 250^o nicht schmolzen und beim weiteren Er- hitzen sich unter theilweiser Sublimation zersetzten (bei ca. 270^o). Ob das so erhaltene Product eine Dicarbonsäure war, konnte ich durch eine Analyse nicht feststellen, denn bei der Oxydation hatten sich viele harzigen Bestandtheile gebildet und ein grosser Theil der Monocar- bonsäure war unverändert geblieben, so dass die Ausbeute an der vermuthlichen Dicarbonsäure zu gering war und es sich nicht lohnte in dieser Richtung weiter zu arbeiten.

Immerhin konnte ich die Thatsache constatiren, dass die von mir erhaltene Methylmonocarbonsäure fast gar nicht oder höchstens in ganz geringen Spuren eine Dicarbonsäure liefert. Da nun Paal (diese Berichte XVIII, 13, 2254) angiebt, dass seine Thiotolenmonocarbon- säure beim Oxydiren sich ebenso verhält, so war es zunächst inter- essant zu erfahren, ob beide Methylmonocarbonsäuren identisch seien. Ich übersandte zu dem Zwecke Hrn. Dr. Paal etwas von meiner Thiotolenmonocarbonsäure, welche derselbe bereitwilligst mit der seinigen verglich, wofür ich ihm meinen Dank auszusprechen nicht versäumen will. Es stellte sich heraus, dass beide Säuren nicht identisch sind. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit, ihrer Krystallisation und ihres Verhaltens beim Sublimiren. Die Paal'sche ist äusserst leicht in kaltem und heissem Wasser löslich, krystallisirt daraus in derben Nadeln und sublimirt in langen, spiessigen Krystallen, während die meinige weniger leicht in Wasser löslich ist, in äusserst dünnen, fein verfilzten Nadeln krystallisirt und in gefiederten Nadeln sublimirt. Paal's Säure giebt (nach seiner gef. Mittheilung) bei der Oxydation die Dicarbonsäure, während die meinige das oben geschilderte ganz andere Verhalten zeigt.

Damit und unter Berücksichtigung der ziemlich grossen Differenzen hinsichtlich der Schmelzpunkte ist es ziemlich wahrscheinlich, dass beide Säuren isomer sind, wie es nach der verschiedenartigen Ent- stehung auch der Fall sein muss, denn die Paal'sche Säure, aus Theerthioxen gewonnen, hat die Constitution:



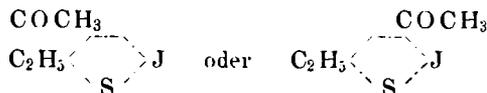
während der meinigen eine der Formeln:



zukommt.

Da ich in der angegebenen Weise zu einer Dicarbonsäure nicht gelangen konnte, so versuchte ich auf anderem Wege zum Ziel zu gelangen.

Vermittelst der Fittig'schen Synthese dargestelltes Aethylthiophen jodirte ich, wodurch beide β -Stellungen im Thiophenkern besetzt waren. Durch Acetyliren hoffte ich zu einem Keton zu gelangen von der Formel:



Dieses jodirte Aethylacetothiönon beabsichtigte ich weiter in eine Joddicarbonsäure durch vollständige Oxydation überzuführen, um schliesslich daraus durch Entjodiren zu einer Dicarbonsäure 1.2 oder 1.3 zu gelangen.

Acetylirung von Jodäthylthiophen.

10 g Jodäthylthiophen behandelte ich in Ligroinlösung mit 5 g Acetylchlorid unter allmählichem Zusatze von 10 g Aluminiumchlorid. Während des Acetylirens schied sich viel Jod aus und ging in die Ligroinlösung über.

Nach beendigter Reaction wurde der Petroläther abgessogen, die Aluminiumdoppelverbindung des Ketons unter gutem Kühlen durch Eiswasser zersetzt und aus der wässrigen Lösung durch Aether das freie Keton ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Natronlösung, darauf mit Wasser gut gewaschen und dann abgehoben. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein hellbraunes, an der Luft sich dunkelfärbendes Oel von dem charakteristischen Geruche der Ketone. Das Oel zersetzte sich beim Fractioniren vollständig. Alle Versuche, dasselbe zu reinigen, waren ohne Erfolg, weil es sich äusserst leicht zersetzt. Es wurde daher direct analysirt.

Analyse des Jodäthylmethylacetothiönons.

0.2304 g Substanz gaben nach Carius 0.0718 g Jodsilber = 0.0388 g Jod = 16.84 pCt. Jod und

0.2836 g BaSO₄ = 0.0390 g Schwefel = 16.93 pCt. Schwefel.

Gefunden		Ber. für $C_4HS \begin{cases} C_2H_5 \\ J \\ COCH_3 \end{cases}$
J	16.84	45.36 pCt.
S	16.93	11.43 »

Dass die Analyse wie auch eine zweite von der theoretischen Forderung so bedeutend abweichende Zahlenwerthe ergab, war nicht auffällig, denn, wie bereits erwähnt, hatte sich beim Acetyliren viel Jod ausgeschieden, und es war anzunehmen, dass die Acetylgruppe an Stelle des Jods in die β -Stellung eingetreten war, wie ja die Acetylgruppe stets diese Stellung zu bevorzugen scheint. Es war demnach ein Gemisch entstanden von



und zwar ungefähr in dem Verhältnisse 3 : 5, woraus ersichtlich, dass die Acetylgruppe zum grössten Theil in die β -Stellung eingetreten ist, daraus das Jod verdrängt hat, so dass sich das jodirte Aethylmethylacetothiënon also in weit geringerer Menge gebildet hat.

Immerhin schien es möglich, dass ein entsprechendes Bromketon beständiger und leicht rein zu erhalten sei. Aus diesem Grunde versuchte ich eine Verbindung darzustellen, der die Formel $C_4HS \begin{cases} C_2H_5 \\ Br \\ COCH_3 \end{cases}$ zukäme, ausgehend von Monobromäthylthiophen.

Da nach Angaben Bonz's (diese Berichte XVIII, 5, 549) Aethylthiophen sich beim Bromiren sofort in das Di- und Tribromäthylthiophen verwandelt, so versuchte ich unter anderen Verhältnissen zu dieser Verbindung zu gelangen, was mir, wie die Analysen zeigten, auch gelang.

Darstellung von Monobromäthylthiophen.

Auf 6 g Aethylthiophen nahm ich ca. 9 g Brom, brachte ersteres in einen kleinen Scheidetrichter und schüttelte in einem Reagensröhrchen das Brom gut mit Wasser, goss dann die gesättigte Bromwasserlösung zu dem Aethylthiophen und schüttelte beide Lösungen langsam durcheinander, um eine Temperaturerhöhung möglichst zu vermeiden. War das Bromwasser farblos geworden, so wurde es aus dem Scheidetrichter vorsichtig zu dem vorher ungelöst gebliebenen Brom zurückgegossen, damit geschüttelt, dann die gesättigte Bromwasserlösung wieder mit dem Aethylthiophen vereinigt und in dieser Weise fortgeföhren, bis alles Brom in die wässrige Lösung übergegangen war und sich mit dem Aethylthiophen umgesetzt hatte. Auf die angegebene Weise lässt sich Aethylthiophen, wenn in kleinen Mengen angewandt,

leicht in Monobromäthylthiophen überführen. Allerdings entstand daneben stets etwas festes Tribromäthylthiophen, von dem es aber leicht getrennt werden konnte. Zur weiteren Reinigung wurde das Monobromäthylthiophen in alkoholischer Lösung mit Kaliumhydroxyd einige Zeit gekocht, um etwa entstandene Additionsproducte zu zerstören, darauf die Lösung in Wasser gegossen und das als schwach gelbliches Oel sich ausscheidende Monobromäthylthiophen abgehoben und fractionirt; es zeigte den (uncorr.) Siedepunkt 195° , jedoch zersetzte es sich beim Sieden zum Theil.

Die Analyse bestätigte, dass ziemlich reines Monobromäthylthiophen vorlag.

Analyse des Monobromäthylthiophens.

0.17945 g gaben nach Carius 0.2179 g $\text{BaSO}_4 = 0.0298$ g Schwefel = 16.66 pCt. Schwefel und

0.1786 g Bromsilber = 0.0760 g Brom = 42.35 pCt. Brom.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Br} \end{array} \right.$
S	16.66	16.76 pCt.
Br	42.35	41.88 »

Acetylirung des Monobromäthylthiophens.

Dieselbe geschah in derselben Weise, wie für Monojodäthylthiophen oben angegeben.

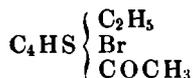
Aber auch hier wurde Brom in grosser Menge ausgeschieden, und als Keton erhielt ich ebenfalls ein braunes Oel von charakteristischem Geruche und denselben Eigenschaften, wie oben für das Monojodäthylmethylacetothiënon angegeben. Ohne es zu fractioniren (wegen seiner allzu leichten Zersetzlichkeit) wurde es analysirt.

Analyse des bromirten Aethylmethylacetothiënon.

0.1636 g gaben nach Carius

0.1852 g Baryumsulfat = 0.0254 g Schwefel = 15.52 pCt. Schwefel und

0.0830 g Bromsilber = 0.0353 g Brom = 21.58 pCt. Brom, was der Theorie absolut nicht entsprach, denn die Formel



verlangt 34.34 pCt. Brom und 13.73 pCt. Schwefel.

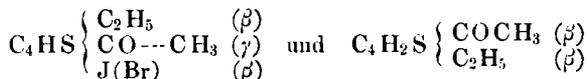
Eine zweite Analyse gab ziemlich genau dasselbe Resultat. Es scheint also auch hier ein Gemisch sich beim Acetyliren gebildet zu haben aus



und zwar ungefähr im Verhältnisse von 5 : 4.

Auch hier tritt uns die grosse Neigung der Acetylgruppe entgegen, die β -Stellung einzunehmen; hervorheben will ich noch, dass durch die Acetylgruppe weit mehr Jod als Brom verdrängt worden ist, wie aus den beiden entsprechenden Analysen hervorgeht.

Obleich ich das Jod- und Bromketon nicht in reinem Zustande isoliren konnte, so versuchte ich dieselben dennoch zu oxydiren, in der Hoffnung, dass vielleicht eine Trennung der Oxydationsproducte möglich sei, denn, falls meine Annahme richtig, dass beim Acetyliren sich ein Gemisch der zwei Verbindungen



gebildet hätte, so musste ja beim vollständigen Oxydiren auch das Gemisch einer jodirten und jodfreien, resp. das einer bromirten und bromfreien Dicarbonsäure entstehen.

Oxydation des (unreinen) Jodäthylmethylacetothiënon's.

Mit einem Gemische, bestehend aus 9 g Kaliumpermanganat, gelöst in 450 g Wasser, und 18 g Natriumhydroxyd, gelöst in 180 g Wasser, wurden 2 g Keton oxydirt, so dass die Aethyl- und Acetylgruppe zu Carboxylgruppen oxydirt werden konnten. Nachdem die Oxydation beendet, wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert, dann vom Braunstein abfiltrirt und das Filtrat mit Aether gut ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge hinterliessen eine gelbliche, in Alkalien leicht lösliche Masse, die aber aus keinem Lösungsmittel in krystallisirter Form erhalten werden konnte. Bis über 250° erhitzt schmolz sie nicht, bräunte sich aber bei ca. 150—170°.

Um mir einigermaassen über die Zusammensetzung dieses Productes Klarheit zu verschaffen, analysirte ich dasselbe, nachdem es durch Kochen mit Thierkohle u. s. w. gereinigt worden war.

Analyse des aus dem Jodketon entstandenen Oxydations-
productes.

0.2145 g gaben nach Carius

0.3054 g Baryumsulfat = 0.0419 g Schwefel = 15.50 pCt.
Schwefel und

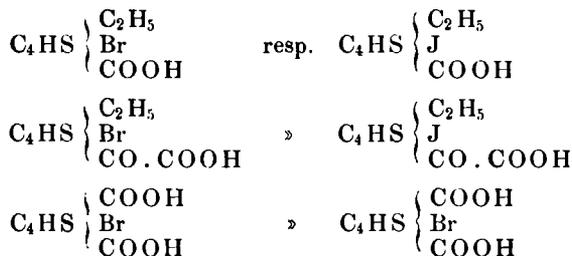
0.0196 g Jodsilber = 0.0106 g Jod = 4.93 pCt. Jod.

Oxydation des Bromketons.

Auf 10.3 g wandte ich 50 g Kaliumpermanganat, gelöst in 2500 g Wasser, und 100 g Natriumhydroxyd, gelöst in 1000 g Wasser, an. In derselben Weise wie vorher erhielt ich aus den ätherischen Auszügen eine gelbliche, in Alkalien leicht lösliche Masse, welche hinsichtlich des Schmelzpunktes dem jodirten Oxydationsproducte ähnlich war.

Die Analyse ergab für 0.1178 g Substanz 0.1670 g Baryumsulfat = 0.0229 g Schwefel = 19.44 pCt. Schwefel und 0.0110 g Bromsilber = 0.0047 g Brom = 4.02 pCt. Brom.

Da die Analysen auf keine der Säuren passen, welche etwa beim Oxydiren entstehen konnten, wie:



so versuchte ich zunächst, die erhaltenen Säuren zu entjoden resp. entbromen, in der Hoffnung, dass die halogenfreien Säuren sich als solche oder als Salze oder Ester charakterisiren liessen.

Obige Analysen lassen immerhin das Eine wieder erkennen, dass die Jod und Brom haltenden Säuren beim Oxydiren grösstentheils zerstört worden, was um so interessanter in diesem Falle ist, als die von Gattermann und Römer (in diesem Hefte) beschriebenen Jod- und Brom-Acethiönone sich glatt zu halogenirten Thiophenmonocarbonsäuren oxydiren lassen.

Reduction der jodirten und bromirten Säuren.

In alkalischer Lösung wurde jede für sich mit 5proc. Natriumamalgam so lange behandelt, bis alles Jod resp. Brom entfernt war. Dann wurde vom Quecksilber abfiltrirt, angesäuert und mit Aether

ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten eine weisse Masse, von der ich durch längeres Behandeln mit Wasserdämpfen die etwa entstandenen Monocarbonsäuren trennte.

Um zu erkennen, ob die bekannte Dicarbonsäure entstanden sei, lag es am nächsten, die Ester der entbromten und entjodirten Säuren darzustellen.

Beide halogenfreie Säuren, in die Silbersalze übergeführt und mit Methyl- resp. Aethyljodid längere Zeit auf dem Wasserbade behandelt, gaben in gleicher Weise den in den charakteristischen derben Krystallen krystallisirenden Dimethylester vom Schmelzpunkt 149—150° und den in Blättchen krystallisirenden Diäthylester vom Schmelzpunkt 49°, wodurch sichergestellt wurde, dass die einzige bis jetzt bekannte Dicarbonsäure auch hier wieder entstanden war.

Die Untersuchungen zur Gewinnung von Dicarbonsäuren werden fortgesetzt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

144. Ludwig Gattermann und Melchior Römer: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf halogensubstituirte Thiophene.

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

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Acetylchlorid auf halogensubstituirte Thiophene wurden anfänglich in der Absicht, zu α - oder γ -Thiophensäure zu gelangen, unternommen.

Ausgehend von der sehr wahrscheinlichen, aber nicht bewiesenen Annahme, dass auch das zweite Bromatom des Dibromthiophens, wie das erste, die β -Stellung einnehme, hofften wir, die Acetylgruppe an einem der beiden, noch freien Plätze einführen zu können, um dann aus dem so erhaltenen Dibromacetothienon durch Oxydation und darauf folgende Entbromung zur α - oder γ -Thiophensäure zu gelangen. Unsere Erwartungen erfüllten sich jedoch nicht, da die Acetylgruppe nicht an die Stelle eines Wasserstoffatoms, sondern — auffallender Weise — an die eines Bromatoms tritt. Die weitere Untersuchung lehrte ein sehr verschiedenartiges Verhalten der halogenirten Thiophene gegen Acetylchlorid kennen, wie die folgenden Mittheilungen zeigen werden.