

497. W. P. Bradley: Ueber die Thiénylglyoxylsäure und deren Derivate.

(Eingegangen am 2. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Untersuchungen von Peter, Biedermann u. A. ist die von Ersterem entdeckte Thiénylglyoxylsäure eine der zugänglichsten Verbindungen der Thiophenreihe geworden. Sie bildet das Ausgangsmaterial zur Gewinnung vieler interessanter Körper dieser Gruppe, so namentlich des Thiophenalddehyds, der Thiénylessigsäure, Thiénylglycolsäure etc., und sie hat daher für die Thiophenreihe eine weit höhere Bedeutung als ihr phenyl-haltiges Analogon in der aromatischen Gruppe. Ich habe deshalb, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. V. Meyer, eine eingehende Untersuchung derselben unternommen.

Den Ausgangspunkt zu ihrer Gewinnung bildet das Acetothiënon.

Eine Mischung von 30 g Thiophen, 30 g Acetylchlorid und 70 bis 80 g Petroleumäther wurde langsam vermittelst eines Tropftrichters in einen Kolben fließen gelassen, welcher 100—150 g Petroleumäther und darin suspendirt, 50 g Aluminiumchlorid enthält. Schüttelte man nun alle fünfzehn Minuten tüchtig durch, so setzte sich die Reaction gleichmässig fort, indem sich die Doppelverbindung des Aluminiumchlorids und Acetothiëmons am Boden des Gefässes abschied.

Nachdem das Zufließen vollendet, wurde wie gewöhnlich auf dem Wasserbade erhitzt, der Petroleumäther abgegossen und kaltes Wasser hinzugesetzt. Da dieses Verfahren eine starke Verdünnung der Agenzien bedingt, worauf offenbar auch die Biedermann'sche Verbesserung beruht, erhält man gleich ein sehr reines Product.

Dasselbe kann daher ohne weiteres mit Aether abgehoben, gewaschen und fractionirt werden.

Behandelt man nun den abgegossenen Petroleumäther wiederum mit etwas Aluminium- und Acetylchlorid, so steht die Gesamtausbeute wenig der theoretisch berechneten nach.

Thiénylglyoxylsäure.

Die Thiénylglyoxylsäure wurde nach der von A. Biedermann angegebenen Methode dargestellt. Obwohl es mir zwar auf diese Weise einmal geglückt ist, die Oxydation so sorgfältig auszuführen, dass keine nachweisbare Menge β -Thiophensäure gebildet wurde, war das doch meistens nicht der Fall. Es handelte sich daher darum, eine gute Methode zur Trennung der beiden Säuren — der Thiophen-carbon- und der Thiénylglyoxylsäure — auszuarbeiten.

Die fractionirte Krystallisation bietet Schwierigkeiten dar, weil die Glyoxylsäure gewöhnlich aus ihren Lösungen als Oel ausfällt. Man erhält sie dagegen im reinen Zustande durch den Process der partiellen Sättigung.

Da sich die vorhandene Menge der β -Thiophensäure nie auf 10 pCt. des ganzen Rohproductes beläuft, schlemmt man letzteres mit wenig Wasser auf, und setzt gleich etwa $\frac{9}{10}$ der zur vollständigen Sättigung nöthigen Menge Soda hinzu. Zur Beschleunigung der Umsetzung erwärmt man gelinde, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört, kühlt alsdann ab, und zieht alles Ungelöste mit Aether aus. Das reine thiénylglyoxylsaure Natrium wird nun mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die freie Glyoxylsäure mit Aether extrahirt.

Dieselbe giebt sich hierbei als die stärkere Säure zu erkennen. Aus dem erstgenannten β -thiophensäurehaltigen Aetherauszug wird die noch vorhandene kleine Menge Glyoxylsäure durch sorgfältige Behandlung in gleicher Weise gewonnen.

Bezüglich der Schmelzpunkte der reinen Säure kann ich im allgemeinen die früheren Angaben von A. Peter, der dieselbe zuerst dargestellt hat, bestätigen. Ist die Säure nun gut zwischen Filtrirpapier abgepresst worden, so wird sie schon bei 58—59° flüssig. Ueber Schwefelsäure nimmt sie aber für einige Zeit einen fortwährend steigenden Schmelzpunkt an, und zwar liegt derselbe:

nach einem Tage bei 86°

nach zwei Tagen bei 90.5°

und bleibt erst nach drei Tagen bei 91.5° constant. (A. Peter, 86°.)

Die Annahme, dass die Glyoxylsäure ein Molekül Wasser aufnehmen könne, und dass der steigende Schmelzpunkt derselben mit dieser Fähigkeit im Zusammenhang stehe, hat sich bei den diesbezüglichen Analysen der Säure bestätigt.

Wasserbestimmung. Krystalle von reiner Säure wurden sorgfältig abgepresst und über Schwefelsäure gestellt. Nach ungefähr 60 Stunden war Gewichtsconstanz eingetreten, indem die Säure wieder bei 91.5° schmolz.

0.3561 g der Säure gaben 0.0348 g Wasser ab.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S) \cdot CO \cdot COOH + H_2O$
H ₂ O	9.77	10.35 pCt.

Salze. Durch Umsetzung der nicht zu verdünnten ammoniakalischen Lösung der Säure mit Metallsalzen erhält man folgende Fällungen:

Silbernitrat, weiss und amorph.

Bleiacetat, weiss: löst sich beim Schütteln wieder auf und krystallisirt nachher in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln.

Eisenchlorid, röthlich und voluminös.

Wismuthnitrat, weiss.

Zinksulfat, schwachgelbe Prismen, langsam entstehend.

Mangansulfat, schöne, feine Nadeln.

Mit Magnesium-, Kupfer-, Baryum-, Calcium-, Nickel- und Uranyl-salzen entstehen keine Niederschläge.

Analysirt wurden die Calcium-, Baryum-, Kupfer-, Zink- und Silberthiënylglyoxalate.

Das Calciumsalz wurde durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat dargestellt und bildet sehr dünne, feine Nadeln, die Wasser enthalten.

Letzteres wird schon beim Stehen an der Luft vollständig abgegeben, indem die Krystalle zu einem weissen Pulver zerfallen.

0.0786 g des krystallisirten, gut abgepressten und völlig trockenen Salzes verloren beim Liegen an der Luft allmähig 0.0075 g Wasser und gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0.0283 g Calciumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S \cdot CO \cdot CO_2)_2 Ca + 2H_2O$
H ₂ O	9.54	9.32 pCt.
Ca	10.42	10.36 »

Baryumsalz. Es wurde in derselben Weise wie das Calciumsalz dargestellt und bildet ebenfalls sehr feine, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die an der Luft verwittern.

0.1407 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren im Toluolkocher (107°) 0.0050 g Wasser und ergaben 0.0708 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S \cdot CO \cdot CO_2)_2 Ba + H_2O$
H ₂ O	3.55	3.87 pCt.
Ba	29.59	29.46 »

Kupfersalz. Das Kupfersalz, aus der freien Säure und Kupfercarbonat dargestellt, krystallisirt aus Wasser in ziemlich leicht löslichen, grüngelben Prismen, die zwei Moleküle Wasser enthalten.

0.1607 g des lufttrockenen Salzes verloren im Toluolkocher 0.0146 g Wasser und lieferten 0.0306 g CuO.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S \cdot CO \cdot CO_2)_2 Cu + 2H_2O$
H ₂ O	9.08	8.80 pCt.
Cu	15.20	15.46 »

Zinksalz. Wird die ammoniakalische Lösung der Säure mit Zinksulfat versetzt, so krystallisirt das schöne Zinksalz nach einiger Zeit in grossen, schwach gelblichen Prismen aus. Dieselben enthalten zwei Moleküle Wasser, welche bei 107° abgegeben werden.

0.1142 g des lufttrockenen Salzes gaben im Toluolkocher 0.0101 g Wasser und lieferten 0.0224 g ZnO.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S \cdot CO \cdot CO_2)_2 Zn + 2H_2O$
H ₂ O	8.84	8.76 pCt.
Zn	15.74	15.81 »

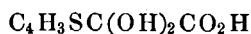
Silbersalz. Das Silbersalz wird aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Silbernitrat als ein weisser, amorpher Niederschlag gefällt, welcher sich, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, bräunt.

0.1669 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.0849 g Chlorsilber.

Nimmt man nun an, dass dieses Salz ein Molekül Wasser enthält, so stimmt die gefundene Procentzahl mit der berechneten überein.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S \cdot CO \cdot CO_2 Ag + H_2O$
Ag	38.25	38.43 pCt.

Höchst wahrscheinlich ist das im Silbersalze wie in der freien Säure enthaltene Wasser nicht Krystall-, sondern Hydratwasser, wie es die Formel



ausdrückt.

Das Hydratwasser, welches bei der Esterificirung wieder zum Vorschein kommt (siehe weiter unten), konnte indessen beim Silbersalz nicht direct bestimmt werden. Bei 125° war noch kein Wasserverlust zu constatiren, und bei höheren Temperaturen erlitt das Salz allmählich Zersetzung.

Nach der schon geäußerten Vermuthung, dass die Säure auch in ihren Salzen die Rolle einer Thiényldioxyessigsäure spielt, müsste jedes Salz zum mindesten so viel Moleküle Hydratwasser enthalten, als es Säuremoleküle enthält. Von dieser Regel bildet das Baryumsalz eine scheinbare Ausnahme. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthielt nur ein Molekül Wasser, während das Baryum, als zweiwerthiges Element, zwei Moleküle der Säure bindet. In der That war schon beim Trocknen über Schwefelsäure ein Wasserverlust zu constatiren, derselbe fiel jedoch stets niedriger aus, als die Theorie für ein Molekül verlangt, ohne dass die verschiedenen Bestimmungsversuche mit einander übereinstimmten.

Die durchschnittliche Procentzahl entsprach ungefähr $\frac{3}{4}$ Molekülen.

Ester der Säure.

Die Ester wurden dargestellt, indem eine Lösung der Säure in dem betreffenden Alkohol mit trockenem Salzsäuregas gesättigt wurde.

Nach Vertreibung des überschüssigen Alkohols auf dem Wasserbade wurde Wasser zugesetzt und das abgeschiedene Oel getrennt. Die Ausbeuten waren sehr günstige.

Der Methylester schmilzt bei 28.5°

0.2223 g gaben 0.3030 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$
S	18.74	18.82 pCt.

Der Aethylester bildet ein wohlriechendes Oel, welches bei -20° noch nicht erstarrt und bei $264-265^{\circ}$ (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung siedet.

0.1932 g lieferten 0.2515 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$
S	17.89	17.39 pCt.

Der Versuch, das Säurechlorid durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf die Glyoxylsäure zu erhalten, blieb ohne Erfolg. Bei der Reaction wurde (unter Abspaltung von Kohlenoxyd?) β -Thiophen-säurechlorid gebildet.

Das Säureamid lässt sich dagegen sehr leicht gewinnen, indem man irgend einen Säureester mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak in Berührung bringt. Es scheiden sich nach einiger Zeit schöne, weisse Nadeln aus, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 88° schmelzen.

0.2119 g gaben 0.3256 g Baryumsulfat und 0.2093 g lieferten 15.1 ccm Stickstoff bei 758 mm Barometerstand und $+4^{\circ}$ gemessen.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)CO \cdot CO_2 \cdot NH_2$
S	21.09	20.66 pCt.
N	8.84	9.03 »

Thiënylglyoxylsäurephenylhydrazid.

Setzt man zu der wässrigen Lösung der Säure die berechnete Menge frisch bereiteten salzsauren Phenylhydrazins hinzu, so scheiden sich sofort intensiv gelbe Nadelchen aus, die, zweimal aus Aether umkrystallisirt, bei $164-165^{\circ}$ unter Abspaltung von Kohlensäure schmolzen.

0.1537 g gaben 16.5 ccm Stickstoff bei 19° C. und 746.5 mm Druck gemessen.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S) \cdot C : (C_6H_5N_2H)CO_2H$
N	11.93	11.38 pCt.

Thiënylisonitrosoessigsäure.

Obengenannte Säure wurde zuerst von A. Peter dargestellt, indem er die mit Soda versetzte berechnete Menge salzsauren Hydroxylamins mit thiënylglyoxylsäurem Natrium in wässriger Lösung stehen liess. Abgesehen von dem grossen Zeitverlust, eignet sich diese Methode nicht zur Gewinnung grösserer Mengen, weil, selbst nach mehrtägigem Stehen, ein grosser Theil der Glyoxylsäure gar nicht angegriffen ist. Vielmehr empfiehlt sich folgendes Verfahren:

Man löst 5 g Thiënylglyoxylsäure in etwa 50 g Wasser und setzt zwei Moleküle (5 g) salzsauren Hydroxylamins in wässriger Lösung hinzu. Ein Theil der Glyoxylsäure wird sofort als Oel abgeschieden.

Man bringt dasselbe durch Zusatz von möglichst wenig Alkohol wieder in Lösung und lässt dann 2—3 Stunden stehen, bis die bald beginnende Ausscheidung von Krystallen aufgehört hat. Alsdann filtrirt man ab und extrahirt die noch in Lösung gebliebene Säuremenge mit Aether.

So wurden 2.2 g der Krystalle erhalten, die sich durch ihren Schmelzpunkt und einheitliches Aussehen als vollständig rein erwiesen. Aus dem Aetherextract wurden noch 3 g durch kleine Mengen unveränderter Glyoxylsäure verunreinigter bei 131° schmelzender Säure gewonnen. Durch einmaliges Umkrystallisiren erhielt man auch hieraus ein reines Product.

Die reine Säure schmilzt bei 137° (A. Peter 136°) unter theilweiser Zersetzung. Durch Aufkochen ihrer wässrigen Lösung entsteht ein eigenthümlich süsslich riechendes Oel, welches bei 180—190° (uncorr.) fast unzersetzt siedet, indessen nicht weiter untersucht wurde.

Die Isonitrososäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, die auf Zusatz von Salpetersäure roth wird und beim Erwärmen wieder in die gelbe Farbe übergeht. Wird zu der gelben schwefelsauren Lösung Phenol hinzugesetzt, so geht die Farbe durch Grün in das tiefste Blau über, welches bei Verdünnung oder Neutralisation verschwindet.

Das Ammoniumsals giebt mit Metallsalzlösungen folgende Reactionen:

Kupfersulfat, olivengrüne Fällung.

Quecksilberchlorid, weiss, käsig.

Bleiacetat, weiss.

Mangansulfat, fleischfarben.

Chromsulfat, schwachviolett.

Uranylнитrat, orange.

Nickelsulfat, apfelgrün.

Baryumchlorid, weiss, krystallinisch.

Calciumchlorid, weiss, krystallinisch.

Zinnchlorür, gelbe Nadeln.

Wismuthnitrat, weisse Krystalle.

Eisenchlorid, rothe Färbung.

Analysirt wurden die Silber- und Baryumsalze.

Silbersalz. Das Silbersalz ist ein weisser, amorpher Niederschlag.

0.1029 g des lufttrockenen Salzes lieferten 0.0534 g Silberchlorid.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)C(NO_2)CO_2Ag$
Ag	39.06	38.85 pCt.

Da das Salz schon bei 110° verpufft, ist es zweckmässig, um Verluste zu vermeiden, gleich mit Königswasser abzurauchen.

Das Baryumsalz wird ebenfalls aus der concentrirten, ammoniakalischen Lösung der Säure durch Baryumchlorid gefällt und bildet

sehr feine, büschelförmig vereinigte Nadeln, die $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser enthalten. Die directe Bestimmung des Wassers konnte wegen Zersetzung nicht ausgeführt werden.

0.1107 g des lufttrockenen Salzes ergaben 0.0514 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $[(C_4H_3S)C(NO_2H)COO]_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$
Ba	27.31	27.19 pCt.

Methylester. Der normale Methylester wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure dargestellt. Derselbe krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in schönen, langen Nadeln, die bei $104-105^{\circ}$ vollständig flüssig werden, obgleich Erweichung schon $7-8^{\circ}$ niedriger eintritt.

0.1488 g gaben 9.1 ccm Stickstoff, bei 5° und 738 mm Druck gemessen.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)C(NO_2H)COOCH_3$
N	7.26	7.04 pCt.

Der Aethylester wurde auf analoge Weise bereitet und krystallisirt ebenfalls in Nadeln, die bei $122-123^{\circ}$ schmelzen.

0.1082 g lieferten 6.4 ccm Stickstoff bei 8.5° und 725.5 mm Druck gemessen.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)C(NO_2H)COOC_2H_5$
N	6.82	7.04 pCt.

Vermöge ihres sauren Charakters, welcher durch die Isonitrosogruppe bedingt ist, lösen sich die normalen Ester in Aetzalkalien, nicht aber in Alkalicarbonaten auf. Sie sind befähigt, ein zweites Alkoholradical unter Bildung von disubstituirten Estern aufzunehmen — eine Eigenschaft, welche schon von Ad. Müller an den von ihm beschriebenen analogen Phenylverbindungen, den Estern der Isonitrosophenyllessigsäure, beobachtet wurde.

Nach der von Ad. Müller angegebenen Vorschrift liess ich alkoholisches Natriumalkoholat und überschüssiges Jodmethyl auf den Monomethylester einige Stunden unter Erwärmung einwirken, destillirte nachher den Ueberschuss des Jodmethyls und den grössten Theil des Alkohols ab und setzte Wasser reichlich hinzu.

Ein schwachbraunes, esterartig riechendes Oel schied sich aus, welches mit Aether abgehoben und gewaschen wurde. Dass dieser Körper nicht der einfach substituirte Ester war, ging daraus hervor, dass er über Schwefelsäure nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Da derselbe sich, wegen seiner Zersetzlichkeit, nicht durch fractionirte Destillation reinigen liess, konnten durch die Verbrennung nur annähernd stimmende Analysen erzielt werden.

0.1064 g der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 6.2 ccm Stickstoff bei 18° und 750 mm Druck gemessen.

Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)C(NOCH_3)COOCH_3$
N 6.64	7.04 pCt.

Thiënyl-amido-essigsäure, $(C_4H_3S)CH < \begin{matrix} CO_2H \\ NH_2 \end{matrix}$.

Behandelt man die Isonitrososäure mit Zinn und Salzsäure, so entsteht durch Reduction der Isonitrosogruppe Thiënylamidoessigsäure oder Thiënylglycocol. Man übergiesst die zu reducirende Säure (1 Mol.) mit Salzsäure und fügt granulirtes Zinn (2 Mol.) allmählich hinzu. Die Reaction tritt schon in der Kälte ein und wird durch gelindes Erwärmen zur Vollendung gebracht.

Man schüttelt nun die stark saure Lösung mit Aether aus, um etwa gebildete indifferente Körper zu entfernen, fällt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und dampft die filtrirte Lösung zur Trockne ein. Das Salzsäuresalz der Amidosäure wird auf diese Weise als eine schwach röthlich gefärbte Krystallmasse erhalten, die in wässriger Lösung leicht mit Thierkohle entfärbt werden kann. Aus der concentrirten, filtrirten Lösung wird es durch Zusatz von Alkohol in glänzenden Blättchen abgeschieden.

0.2192 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.1656 g Silberchlorid.

Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)C(NH_2HCl)COOH$
Cl 18.68	18.35 pCt.

Zur Darstellung der freien Amidosäure wird das Salzsäuresalz in wenig Wasser gelöst und eine concentrirte Lösung von Natriumacetat hinzugefügt.

Es scheidet sich dann die Säure je nach der Concentration in Blättchen oder Körnchen aus, die im reinen Zustande nicht schmelzen, sondern gegen 235—240° unter Zersetzung als Gas entweichen, wobei sich Ammoniak nachweisen lässt.

0.2017 g Substanz gaben 16.7 ccm Stickstoff bei 22.5° und 740.5 mm Druck gemessen.

Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)C(NH_2)COOH$
N 9.08	8.92 pCt.

Mit Metallsalzen giebt die Säure folgende Reactionen:

Kupfersulfat, blau, krystallinisch.

Quecksilberchlorid, weiss.

Wismuthnitrat, weiss.

Zinksulfat, weiss, krystallinisch.

Nicht gefällt werden:

Eisen-, Magnesium-, Baryum-, Calcium-, Blei-, Zinn-, Mangan-, Uranyl- und Nickelsalze.

Als charakteristisch für die Amidosäure analysirte ich das Kupfersalz. Das mittelst Kupfersulfat aus concentrirter Lösung gefällte Kupfersalz bildet kleine, hellblaue Kryställchen, die ein Molekül Wasser enthalten.

0.0868 g lufttrockne Substanz verloren bei 107° 0.0042 g Wasser und lieferten 0.0178 g Kupferoxyd.

	Gefunden	Ber. für $[(C_4H_3S)C(NH_2)COO]_2Cu + H_2O$
H ₂ O	4.04	4.58 pCt.
Cu	16.38	16.12 »

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

438. K. H. Mertens: Die Nitrirung von Di- und Monomethylanilin mit verdünnter Salpetersäure.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gießt man die schwefelsaure Lösung von Di- oder auch von Monomethylanilin vorsichtig in rauchende Salpetersäure und kocht die Flüssigkeit, bis sie durchsichtig geworden ist, so scheidet sich beim Ausfällen mit Wasser ein Tetranitromonomethylanilin (Trinitrophenylmethylnitramin) aus, indem beim Dimethylanilin eine Methylgruppe durch NO₂ ersetzt wird¹⁾.

Gebraucht man dagegen verdünnte Salpetersäure, so entstehen verschiedene Verbindungen, von denen einige beim Weiternitriren durch fortgesetztes Kochen mit rauchender Salpetersäure das obengenannte Endproduct geben, andere aber zu Trinitromonomethylanilin (Dinitrophenylmethylnitramin) führen.

Verdünnte Salpetersäure und Dimethylanilin.

6 L Wasser und 6 L rohe Salpetersäure wurden gekühlt bis auf 0°. Langsam wurden zugefügt 500 g Dimethylanilin.

Beim jedesmaligen Eingiessen färbt sich die Flüssigkeit grünlich (Nitrosoverbindungen). Bis zum Ende der Operation bleibt die Flüssigkeit ganz klar; sie wird aber zuletzt dunkelbraun gefärbt, bis plötzlich die Farbe in orangegelb wechselt und die Flüssigkeit sich trübt. Man muss fortwährend kühlen.

¹⁾ Romburgh, Rec. Trav. chim. II, 109.