

Siedepunkt: 210—212°

Spec. Gewicht bei 15½° C.: 0.98705

Der neue, um zwei Wasserstoff-  
atome ärmere Körper

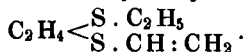
210—214°

1.01921

Zunächst wurde der neue Körper durch Alkohol und Natrium nach der Ladenburg'schen Methode zu reduciren versucht. Allein er blieb bei dieser Behandlung unverändert, wie die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab: 1.0167 bei 19—20° C. Der Siedepunkt nach der Reduction war: 210—214°. Ebenso negativ verliefen die Versuche, den Körper mit Bromwasserstoff zu verbinden. Er nahm selbst beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° C. (wobei er zum grossen Theil zerstört wird) nur Spuren von Brom auf. Ueber das Verhalten gegen Brom hat schon Hr. Mansfeld berichtet.

Es bleibt nun noch übrig, die Formel II auf synthetischem Wege zu prüfen.

Es leuchtet ein, dass ein nach dieser zusammengesetzter Körper nichts anderes wäre als der Aethylvinyläther des Thioglykols:



Diesen darzustellen, wird freilich keine ganz leichte Aufgabe sein, aber ich habe Versuche, welche darauf abzielen, bereits in Angriff genommen. Die Frage nach der Constitution der neuen eigenthümlichen Körperklasse würde als gelöst zu betrachten sein, wenn sich der neue Körper mit diesem Aether als identisch erwiese.

Von meinem Assistenten Hrn. Dr. R. Demuth bin ich bei dieser Untersuchung in sehr wirksamer Weise unterstützt worden.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

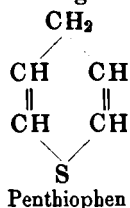
#### 684. Karl Krekeler: Ueber die Penthiophengruppe.

(Eingegangen am 27. December.)

Nachdem durch die Untersuchung der Thiophenreihe erwiesen war, dass man im Benzolmolekül die eine der drei Acetylgruppen durch Schwefel ersetzen kann, ohne dass der specifische Charakter als »aromatische Verbindung« eine Beeinträchtigung erleidet, entstand die Frage, ob zum Zustandekommen einer dem Thiophen analogen

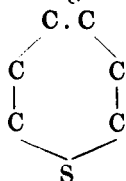
1) Die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{cases} \text{S. C}_2\text{H}_5 \\ \text{S. C}_2\text{H}_5 \end{cases}$  bereitete ich mir aus Aethylenbromid und einer Lösung von Aethylenmercaptan in wässriger Natronlauge.

Substanz gerade 4 Kohlenstoffatome nothwendig seien, oder ob auch deren 5 oder 6 eine ähnliche Verbindung erzeugen könnten, wenn sie zu einer durch Schwefel geschlossenen Kette gruppirt sind. Schon früher<sup>1)</sup> hat denn auch Hr. Professor Victor Meyer Versuche besprochen, welche auf die Gewinnung der Verbindung



abzielen.

Da das Thiophen — wie Volhard und Erdmann gezeigt haben — in grosser Menge bei der Destillation von Bernsteinsäure mit Schwefelphosphor erhalten wird, so konnte man vermuthen, dass die Glutarsäure bei gleicher Behandlung einen thiophenartigen Körper von der oben gezeichneten Formel (Penthiophen), die Adipinsäure aber eine Verbindung erzeugen werde, welche den Kern

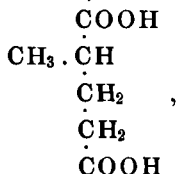


enthielte. Allein bei näherer Ueberlegung lässt sich doch voraussehen, dass die Analogie mit der Bernsteinsäure keine vollständige sein wird. Bedenkt man, dass nur die  $\gamma$ -Oxysäuren sich regelmässig und glatt in Lactone verwandeln, während  $\delta$ - und  $\varepsilon$ -Lactone — welche einen Ring von mehr als 4 Kohlenstoffatomen enthalten — keineswegs mit der gleichen Leichtigkeit erhalten werden, so lässt sich erwarten, dass auch die genannten Homologen der Bernsteinsäure, — wenn überhaupt — so doch in viel weniger glatter Weise in geschlossene, schwefelhaltige Moleküle verwandelt werden. Das dürfte denn auch wohl der Grund sein, warum über die Zersetzung dieser Säuren durch Schwefelphosphor bisher nichts bekannt geworden ist. — Es sind fast zwei Jahre her, seit Volhard und Erdmann die Umwandlung der Bernsteinsäure in Thiophen aufgefunden haben; Kilogramme von Thiophen sind auf diese Weise in den Fabriken chemischer Präparate hergestellt, und dem Thiophen homologe und analoge Körper sind nach ähnlichen Reactionen gewonnen worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 632.

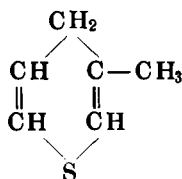
Es kann kaum bezweifelt werden, dass auch versucht worden ist, die Umsetzung auf die höheren Analogen der Bernsteinsäure auszudehnen. Aber die Glutarsäure und Adipinsäure, welche thiophenartige Ringe mit 5 und 6 Kohlenstoffatomen erzeugen sollten, sind in grosser Menge schwierig zu beschaffen, und wenn sie, wie zu vermuthen, in weniger glatter Weise mit Schwefelphosphor reagieren, so dürfte die Quantität thiophenartiger Körper, welche sie liefern, zu gering sein, um mit dem naturgemäss sehr beschränkten Ausgangsmaterial eine Untersuchung zu ermöglichen.

Durch Arbeiten über Lävulinsäure<sup>1)</sup>, mit welchen ich seit längerer Zeit beschäftigt war, sah ich mich in die günstige Lage versetzt, einen Körper von der Structur der hier besprochenen Säuren in grosser Menge darstellen zu können, nämlich die  $\alpha$ -Methylglutarsäure,



welche aus dem Cyanhydrin der Lävulinsäure leicht erhalten werden kann.

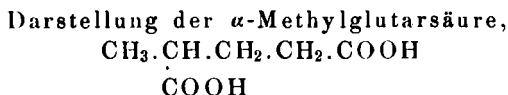
Diese Säure liefert bei der Destillation mit Schwefelphosphor — im Gegensatz zur Bernsteinsäure und in muthmaasslicher Analogie zur Glutarsäure — nur kleine Mengen eines Thiophens; aber da ich mehr als ein halbes Kilo Methylglutarsäure der Reaction unterwerfen konnte, so war es mir in diesem Falle möglich, ein Thiophen rein zu gewinnen und zu untersuchen. Es hat sich heraus gestellt, dass dasselbe die Verbindung:



darstellt, für welche ich den Namen  $\beta$ -Methylpenthiophen vorschlage.

Ein thiophenartiger Kern, welcher nicht 4, sondern 5 Kohlenstoffatome durch Schwefel ringförmig geschlossen enthält, ist sonach in der That existenzfähig und zeigt, wie ich gefunden, ganz den Charakter des Thiophens, wenn er auch ungleich schwieriger zu erhalten ist, als dieses.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2019.



Kurze Angaben über die Darstellung der  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -oxyglutar-  
 OH  
 säure,  $\text{CH}_3 \underset{\text{COOH}}{\text{C}} \text{---} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{COOH}$ , die aber sofort in die ent-

sprechende Lactonsäure,  $\text{CH}_3 \underset{\text{COOH}}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \underset{\text{O}}{\text{C}} \text{:O}$ , übergeht, finden sich  
 in Diesen Berichten (Krekeler und Tollens XVIII, 2019; Block  
 und Tollens XIX, 706), jedoch fehlen bis jetzt die Einzelheiten  
 derselben. Im Folgenden gebe ich daher kurz den Weg an, den ich  
 zur Gewinnung derselben eingeschlagen habe.

Zu 100 g mit 10 g Wasser sehr fein zerriebenen, gewöhnlichen  
 Cyankaliums wurden, während die Masse gut gekühlt war, 100 g Lävulin-  
 säure langsam hinzutropfen gelassen. Nachdem die so erhaltene  
 Mischung in einem lose verschlossenen Gefässe wenigstens 24 Stunden  
 kühl gestanden hatte, wurden zu derselben etwas mehr als die zur  
 Neutralisation des Cyankaliums nöthige Menge rauchender Salzsäure  
 hinzutropfen gelassen, ohne dass die Masse sich dabei sehr erhitzt.

Das Gemenge überlässt man dann 3—4 Tage sich selbst. Nach  
 dieser Zeit hat sich das gebildete Cyanlacton,  $\text{CH}_3 \underset{\text{CN}}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \underset{\text{O}}{\text{C}} \text{:O}$ ,

als Oel oben auf der Mischung abgeschieden und kann durch 4—5 maliges  
 Extrahiren der ganzen Flüssigkeit mit Aether fast völlig isolirt werden.  
 Zur Verseifung desselben erhitzt man es mit einem Ueberschuss an  
 rauchender Salzsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade. Die entstehende

Säure,  $\text{CH}_3 \underset{\text{COOH}}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \underset{\text{O}}{\text{C}} \text{:O}$ , kann dann wieder mit Aether aufgenommen

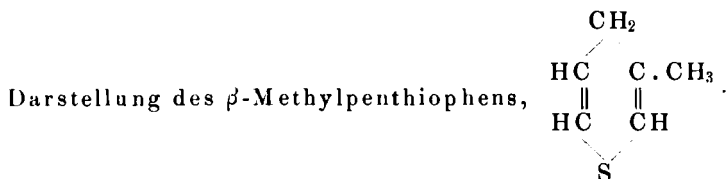
werden. Es zeigt sich, dass derselben immer noch erhebliche Mengen  
 Lävulinsäure beigemischt sind. Will man diese entfernen, so kann  
 man die Eigenschaft des Baryumsalzes der  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -oxyglutarsäure  
 benutzen, in heissem Wasser fast unlöslich zu sein, während lävulin-  
 saures Baryum äusserst leicht löslich ist. Man neutralisirt daher  
 die bei der Verseifung erhaltene Säure mit Aetzbaryt und dampft  
 die Lösung ein; nach einiger Zeit scheidet sich dann das Salz

$\text{CH}_3 \underset{\text{COO}}{\text{C}} \cdot \text{Ba}$  als sandiges Pulver ab, dem das lävulin-  
 HOC  $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}$   
 saure Baryum durch mehrmaliges Ausziehen mit heissem Wasser leicht  
 entzogen werden kann.

Aus dem Baryumsalz fällt man dann mit Schwefelsäure das Baryum aus und gewinnt durch Eindampfen aus der Lösung die freie Säure.

Da es mir nur daran lag, aus der Methyloxyglutarsäure reine Methylglutarsäure zu erhalten, und es sich zeigte, dass bei der Reduction der Oxyssäure mit Jodwasserstoff etwa beigemengte Lävulinsäure völlig zerstört wird, so unterliess ich bei späteren Operationen die oben angegebene Trennung der beiden Säuren.

Um die Methyloxyglutarsäure in die Methylglutarsäure selbst überzuführen, wurde dieselbe mit dem doppelten Volumen destillirbarer Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor 6—7 Stunden gekocht. Hierbei ist es aber unbedingt nöthig, dass die Mischung so viel Jodwasserstoffsäure enthalte, dass die Flüssigkeit beim Kochen eine Temperatur von  $127^{\circ}$  erhalte, da sonst die Reduction nicht gut vor sich geht. Nach beendigter Reduction destillirt man die Jodwasserstoffsäure wieder ab, indem man die Flüssigkeit schliesslich bis auf  $170^{\circ}$  erhitzt. Der Rückstand besteht dann aus unreiner Methylglutarsäure und erstarrt beim Erkalten. Durch Absaugen, Abpressen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser kann aus demselben die Methylglutarsäure leicht rein erhalten werden und zeigt dann einen Schmelzpunkt von  $78^{\circ}$ .



Um die oben erhaltene Methylglutarsäure in das  $\beta$ -Methylpenthiothien überzuführen, wurde das Natriumsalz derselben dargestellt und bei  $160^{\circ}$  scharf getrocknet. Sodann wurden je 5 g desselben mit 10 g Phosphortrisulfid sehr fein verrieben und aus einer kleinen Retorte möglichst langsam destillirt. (Versuche im Oelbad zeigten, dass die Bildung des  $\beta$ -Methylpenthiothens bei  $180$ — $250^{\circ}$  am besten vor sich geht.) Erhitzt man den Inhalt der Retorte so stark, dass die ganze Masse sofort schmilzt und schwarz wird, so wird überhaupt kein Oel gebildet. Bei mässigem Erwärmen mit einer sehr kleinen, leuchtenden, tief unter der Retorte stehenden Flamme dagegen, so dass die Destillation einer Portion ungefähr  $\frac{3}{4}$  Stunden dauert, destillirt ein unangenehm riechendes Oel in geringer Menge, während zugleich grosse Mengen von Schwefelwasserstoff entweichen.

Im Ganzen wurden so 550 g methylglutarsaures Natrium mit Phosphortrisulfid destillirt und daraus etwa 20 g Rohöl erhalten. Zur Reinigung wurde dasselbe zunächst einige Stunden mit concentrirter Kalilauge gekocht und dann von derselben abdestillirt. Neben Wasser

erhält man dann im Destillat ein schon ziemlich hell gefärbtes, weit weniger riechendes Oel. Zur völligen Entfernung der überriechenden Beimengungen schüttelt man dasselbe am besten mit einigen Cubikcentimetern ganz verdünnter Permanganatlösung. Nachdem das Oel sodann wieder von derselben abdestillirt und getrocknet war, wurde es über Natrium fractionirt. Der Siedepunkt des Rohproductes lag zwischen 125—150°, der grösste Theil aber ging zwischen 130—140° über. Nach zweimaligem Fractioniren lag der Siedepunkt des grössten Theiles bei 134—136°. Während die Mengen, die von 125—134° und 136—140° sieden, auch noch grosse Mengen der reinen Verbindung enthalten, sind die höher siedenden Theile nicht gut mehr zur Darstellung von Derivaten des Körpers zu verwerthen.

Das  $\beta$ -Methylthiophen,  $C_5H_5S(CH_3)$ , stellt nun ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel dar vom Siedepunkt 134°.

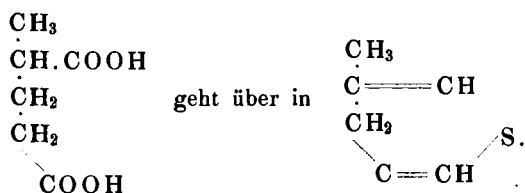
Es lässt sich unzersetzt über Natrium fractioniren und hat im ganz reinen Zustande etwa den Geruch des reinen Xylols. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist es leicht flüchtig. Sein spezifisches Gewicht beträgt bei 19° C. 0.9938, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

#### Analysen:

- I. 0.1022 g Substanz gaben 0.2149 g Baryumsulfat.  
 II. 0.1272 g » » 0.2668 g »  
 III. 0.0785 g » » 0.1851 g Kohlensäure und 0.0529 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_5S$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
S	28.58	28.82	28.73	—	
C	64.28	—	—	64.31	»
H	7.14	—	—	7.48	»

Der erhaltene Körper ist also isomer mit den vier Dimethylthiophenen und den zwei Aethylthiophenen. Wenn aber Analogieschlüsse zwischen der Bildung des Thiophens, der Methylthiophene und des Aethylthiophens aus der Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Lävulinsäure und der Aethylbernsteinsäure und der Bildung dieses Körpers aus der  $\alpha$ -Methylglutarsäure, erlaubt sind, so darf man demselben seiner Bildung nach die Constitution geben, welche bei seinen Derivaten noch des Näheren begründet werden soll.

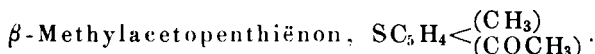


## Farbenreactionen.

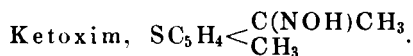
Farbenreactionen giebt der Körper in ganz ähnlicher Weise wie das Thiophen, jedoch sind dieselben weit subtiler und gelingen zum Theil auch nur mit dem absolut reinen Körper.

Löst man eine Spur des Körpers in Eisessig, fügt eine Isatinlösung in Eisessig hinzu und dann unter guter Kühlung concentrirte Schwefelsäure, bis eben eine Farbstoffbildung auftritt, so erhält man nach wenigen Sekunden eine intensiv dunkelgrüne Färbung. In Wasser gegossen, scheidet sich ein flockiger, grüner Niederschlag ab, der sich in Aether mit smaragdgrüner Farbe löst. Lässt man die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure nur einige Stunden stehen, so wird sie schmutzig-violett, indem der Anfangs gebildete Farbstoff sich zersetzt.

Die Laubenheimer'sche Reaction, in gleicher Weise ausgeführt, liefert eine dunkel-violette Färbung in concentrirter Schwefelsäure. In Wasser ist der so entstehende Farbstoff unlöslich, in Aether mit violettrother Farbe löslich. Auch mit Phenylglyoxylsäure liefert das  $\beta$ -Methylpentiophen einen violetten Farbstoff, der sich aber erst bei mässigem Erhitzen auf dem Wasserbade bildet.



In ähnlicher Weise wie das Thiophen reagirt das  $\beta$ -Methylpentiophen schon in der Kälte mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid unter Bildung des Methylketons. Analog dem Acetothiänon will ich dieses Methylacetopentiänon nennen. Zur Darstellung desselben wurde 1 Theil  $\beta$ -Methylpentiophen in 10 Theilen Petroläther gelöst, dazu die berechnete Menge Acetylchlorid gesetzt und Aluminiumchlorid hinzu gegeben, bis die Salzsäure-Entwicklung zu Ende war. Das gebildete Keton wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Es bildet ein wasserhelles, schweres Oel von angenehm acetophenonartigem Geruch, das bei 233—235° (uncorr.) siedet. Das Keton wurde in sein Ketoxim verwandelt und zwar nach Peter's Vorschrift (Diese Berichte XVII, 2644).



Dasselbe wurde Anfangs ölig erhalten und dadurch gereinigt, dass aus absolut ätherischer Lösung sein salzsaures Salz (das sehr schön krystallisirt) mittelst Chlorwasserstoffgas ausgefällt wurde. Das salzsaure Salz liefert dann nach seiner Zersetzung mit Sodalösung das reine Ketoxim. Dasselbe ist ein schön krystallisirter Körper, der in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist und aus letzterem in langen, baumförmig verzweigten Nadeln krystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren

aus 50procentigem heissen Alkohol bildet er schön weisse, mattglänzende Krystalle, die bei 68° schmelzen.

Analyse:

0.07 g Substanz gaben 0.0974 g Baryumsulfat.

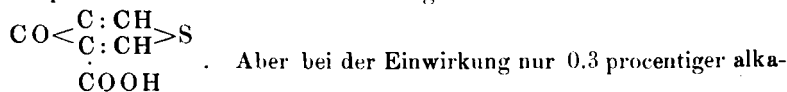
0.1781 g Substanz gaben 13.3 ccm Stickstoff bei 18° C. und 755 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
S	18.93	19.10 pCt.
N	8.29	8.41 »

Ebenso leicht wie mit Acetylchlorid reagirt das Methylpentiophen auch mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid schon in der Kälte. Aber das dabei entstehende Keton war syrupös und wenig charakteristisch. Auch das Ketoxim desselben zeigte ebenso wenig einladende Eigenschaften, weshalb die nähere Untersuchung dieser Körper fallen gelassen wurde.

#### Oxydation des $\beta$ -Methylpentiophens.

Bei Einwirkung gelinder Oxydationsmittel auf das  $\beta$ -Methylpentiophen war zunächst eine Säure folgender Constitution zu erwarten:



lischer Permanganatlösung verlief die Oxydation äusserst rapide schon in der Kälte. Nach 10 Minuten bereits war die ganze Lösung entfärbt und Braunstein abgeschieden. Aus der angesäuerten Lösung konnte keine schwefelhaltige organische Säure isolirt werden; wohl aber reichlich Essigsäure und Oxalsäure. Diese so rapid verlaufende Oxydation zeigt eine erhebliche Verschiedenheit im Verhalten der Pentiophengruppe gegenüber derjenigen des Thiophens; denn alle bis jetzt bekannten Homologen des Thiophens lassen sich mit Permanganatlösung nur langsam oxydiren (die Reaction dauert mehrere Tage) und liefern fast alle dabei Thiophencarbonsäuren. Das Thioxen Demuth's aber, welches bei der Oxydation ebenfalls keine Thiophensäure liefert, sondern gänzlich verbrannt wird, erfordert ebenfalls zu seiner Oxydation mehrere Tage, während das isomere Methylpentiophen, wie schon gesagt, in wenigen Minuten total zerstört wird. Andererseits zeigt die reichliche Bildung der Essigsäure bei der Oxydation, dass der Körper eine Methylgruppe in sich enthält.

#### Einwirkung der Salpetersäure auf das $\beta$ -Methylpentiophen.

Concentrirte Salpetersäure wirkt äusserst heftig auf das  $\beta$ -Methylpentiophen ein und zerstört es völlig. Führt man aber die Reaction aus, wie V. Meyer und Stadler für die Nitrirung des Thiophens angegeben, d. h. leitet man einen mit Methylpentiophen gesättigten



Luftstrom durch rauchende Salpetersäure, so gelingt es leicht, einen Nitrokörper zu erhalten. Nach der Destillation mit Wasserdampf giebt die alkoholische Lösung desselben, auch wenn sie nur die kleinsten Mengen enthält, mit einem Tropfen Kalilauge eine prachtvolle, intensiv violett-rothe Färbung, ganz ähnlich der der Chamäleonlösung, die aber nach wenigen Secunden verschwindet und in eine schmutzig braune übergeht. Dies Verhalten ist bekanntlich eine für alle Thiophene im höchsten Maasse charakteristische Reaction. Der Nitrokörper wurde nicht isolirt, da eine Aussicht, denselben reinigen zu können — er bildet ein nicht flüchtiges Oel — nicht vorhanden war.

Erwähnt sei schliesslich, dass das Methylpentiophen durch Bromwasser eben so leicht wie die Thiophene bromirt wird.

Aus dem Mitgetheilten folgt, dass der Ring  $(C_5)S$  demjenigen des Thiophens in Farbereactionen und Gesamtverhalten durchaus ähnlich ist. Ein wesentlicher Unterschied besteht im Verhalten bei der Oxydation. Denn während die alkylierten Thiophene durch diese in Carbonsäuren übergeführt werden, findet beim Pentiophen fast momentan totale Zerstörung und Umwandlung in schwefelfreie Oxydationsproducte statt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

### 685. Fritz Ernst: Ueber die Wasserstoffaddition des Thiophenkerns.

(Eingegangen am 27. December.)

Die übliche Formel des Thiophens  $\begin{array}{c} CH : CH \cdot CH : CH \\ \text{-----} \\ S \end{array}$  ist bisher noch nicht durch Bestimmung der Zahl addirbarer Wasserstoffatome geprüft worden. Versuche in dieser Richtung erscheinen aber zur Beurtheilung der Structur des Thiophenkerns von Wichtigkeit, da bisher in der ganzen Gruppe dieses Körpers nur ein Additionsproduct, nämlich das von Willgerodt <sup>1)</sup> erhaltene  $C_4Cl_4S, Cl_4$  dargestellt worden ist, das sich nicht vom Thiophen selbst, sondern von seinem Tetrachlorsubstitutionsproduct ableitet. Ich habe die Dicarbonsäure

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 33 (1886) 150.