

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.

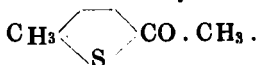
685. Fritz Ernst: Ueber die Wasserstoffaddition des Thiophenkerns.

(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 ¹⁾ erhaltene C_4Cl_4S, Cl_4 dargestellt worden ist, das sich nicht vom Thiophen selbst, sondern von seinem Tetrachlorsubstitutionsproduct ableitet. Ich habe die Dicarbonsäure

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 33 (1886) 150.

zu reduciren unternommen. Diese selbst gewinnt man am bequemsten durch Acetylire von α -Thiotolen und Oxydation des erhaltenen Ketons



Um das Keton zu gewinnen, arbeitete ich folgendermaassen: 55 g Thiotolen und 50 g Acetylchlorid in 10facher Verdünnung mit Ligoïn werden allmählich mit 70 g Aluminiumchlorid versetzt. Darauf wird auf dem Wasserbade erwärmt und dann das Ligoïn abgossen. Dasselbe enthält jedoch noch unverändertes Thiotolen, dem nun noch 10 g Acetylchlorid und 30 g Aluminiumchlorid zugegeben werden. Die Masse wird in üblicher Weise mit Eis zersetzt und das Keton mit Wasserdampf destillirt. Die Ausbeute an nahezu reinem, bei 225—233° siedendem Acetylthiotolen betrug 82 pCt. der Theorie. Das Keton wurde in folgender Weise oxydirt. Auf 28 g Keton kamen 75 g Kaliumhydrat, 200 g Kaliumpermanganat und 5 L Wasser. Man operirt auf dem Wasserbade. Es bildet sich nebenbei Methylthiényl-glyoxylsäure, welche weiter oxydirt werden kann. Da die Dicarbonsäure nicht flüchtig ist, kann die saure Lösung auf ein geringes Volumen eingedampft werden; es verflüchtigen sich hierbei allfällig gebildete Monocarbonsäuren. Die Säure wird schliesslich durch Aether extrahirt und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt.

1 Theil Dicarbonsäure, mit 0.5 Theilen chlorfreiem Natronhydrat in wenig Wasser gelöst, wird mit 15 Theilen Natriumamalgam (4 pCt. Natrium) versetzt und unter öfterem Umrühren ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit wird alsdann vom Quecksilber getrennt und zur vorläufigen Reinigung mit Aether behandelt. Dann wird mit Salpetersäure genau neutralisirt und das Silbersalz ausgefällt. Dasselbe kann nun, nachdem es mit Wasser gewaschen ist, mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden; das Filtrat wird eingedampft.

Es hinterbleibt eine Säure, welche in kaltem Wasser leicht löslich ist und durch wiederholtes Umkrystallisiren daraus rein erhalten wird. Die Krystalle wurden bei 130° getrocknet und der Analyse unterworfen.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.1623 g Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben 0.2408 g Kohlensäure entsprechend 40.46 pCt. Kohlenstoff; 0.0674 g Wasser entsprechend 4.61 pCt. Wasserstoff.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{S} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$
H	4.61	4.54 pCt
C	40.46	40.91 »

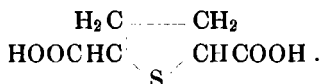
Schwefelbestimmung nach Carius

I. 0.0581 g Substanz gaben 0.0770 g Baryumsulfat entsprechend 0.01058 g Schwefel.

II. 0.0923 g Substanz gaben 0.1203 g Baryumsulfat entsprechend 0.01652 g Schwefel.

	Gefunden		Ber. für $C_4 H_6 S \begin{matrix} < COOH \\ < COOH \end{matrix}$
	I.	II.	
S	18.22	17.90	18.18 pCt.

Die Analysen stimmen also auf Tetrahydrothiophendicarbonsäure von der Formel



Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 162° C. (corrig.) Herr Prof. Dr. C. Klein hatte die ausserordentliche Güte, mir über die krystallographischen Verhältnisse des Körpers nachstehende Bemerkungen zuzustellen:

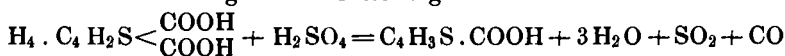
»Gelblich weisse, zuweilen etwas milchig getrübe Krystalle, tafelförmig entwickelt, mit undeutlichen, gerundeten Flächen am Rande. Auf der Tafelfläche tritt eine der optischen Axen eines optisch zweiaxigen Systems annähernd normal zu dieser Fläche aus; das System ist daher jedenfalls optisch zweiaxig und, nach der Lage der einen Axe gegen die (aber nicht deutlichen) Umgrenzungselemente zu schliessen, vielleicht monoklin.«

Die neue Säure besitzt alle Eigenschaften einer Hydrosäure. In Wasser ist sie leicht löslich, weniger in Aether. Aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet sie in der Wärme Silber ab. Der Geschmack ist sehr stark sauer. Mit conc. Schwefelsäure zersetzt, liefert sie Kohlenoxyd. Nachdem ich dies qualitativ constatirt hatte, versuchte ich den Verlauf quantitativ zu verfolgen; denn da die Wassermenge durch die Elementaranalyse nicht in entscheidender Weise festgestellt werden kann, so erscheint die Bestimmung des gebildeten Kohlenoxyds von um so grösserer Bedeutung. In einem Reagenrohr wurde eine gewogene Menge der Hydrosäure mit conc. Schwefelsäure übergossen. Das Gefäss wird durch einen Stopfen mit doppelter Durchbohrung verschlossen. Die eine ist mit einem Kohlensäureentwickler in Verbindung, während die andere ein Gasableitungsrohr trägt, welches das austretende Gas über Kali aufzusammeln und zu messen erlaubt. Nachdem alle Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, wird die Substanz erwärmt, worauf sofort Kohlenoxydentwicklung eintritt. Hat dieselbe aufgehört, so wird nochmals Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Das erhaltene Kohlenoxyd wird in ein Eudiometer übergeführt und als solches bestimmt.

0.1801 g Substanz gaben bei 675 mm Barometerstand und 15° C. 24.3 ccm Kohlenoxyd.

	Gefunden	Berechnet
CO	15.93	15.91 pCt.

Der Berechnung ist die Gleichung:



zu Grunde gelegt. Die gebildete Thiophensäure konnte nicht isolirt werden, da sie bekanntlich beim Erhitzen mit Schwefelsäure vollkommen verkohlt.

Das gebildete Kohlenoxydgas wurde auf seine Reinheit untersucht. Es verbrennt mit der charakteristischen blauen Flamme und wird von Kupferchlorürlösung vollständig absorbtirt.

Durch diese Zersetzung tritt die Säure in Parallele mit der Hydroptalsäure Gräbe's und Born's, sowie mit den Hydrobenzolcarbonsäuren Baeyer's, welche bekanntlich mit Schwefelsäure ebenfalls Kohlenoxyd geben.

Tetrahydrothiophendicarbonsäuremethylester.

Wird die Hydroptalsäure Gräbe's in alkoholischer Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, so erleidet sie eine theilweise Zersetzung, indem der Ester der Benzoësäure entsteht.

Ich wiederholte den Versuch mit der Hydrothiophendicarbonsäure und erwartete, entweder den Ester einer einbasischen Säure oder den Methylester der Dicarbonsäure, welcher von Messinger beschrieben ist, zu erhalten. Es entstand jedoch ein Körper von ganz anderen Eigenschaften und anderem Aussehen. Der bekannte Ester krystallisirt sehr leicht aus Aether in glänzenden Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von 150° C. besitzen, während der neue ein nicht destillirbares Oel bildet und offenbar der Ester der Hydrosäure selbst ist.

Die Analyse ergab:

0.2364 g Substanz gaben nach Carius 0.2694 g Baryumsulfat entsprechend 0.0307 g Schwefel.

Gefunden	Ber. für $C_4 H_6 S \begin{matrix} \text{COO CH}_3 \\ \text{COO CH}_3 \end{matrix}$
S 15.65	15.68 pCt.

Zur Bestätigung dieser verschieden verlaufenden Esterificirung von Hydroptalsäure und Hydrothiophendicarbonsäure bereitete ich den Aether aus dem Silbersalz der Säure durch Kochen mit Jodmethyl in ätherischer Lösung. Das Resultat war dasselbe, indem sich die beiden Ester als identisch erwiesen. Der Ester bildet ein Oel, das nicht erstarrt. Bei sehr andauerndem Stehen über Schwefelsäure haben sich indessen Spuren von Krystallisation gezeigt. Destillirbar ist der Ester, wie schon erwähnt, nicht ohne Zersetzung.

Salze.

Eine concentrirte Lösung des Ammonsalzes giebt mit Metallsalzen folgende Fällungen: Quecksilberchlorid, Bleiacetat, Silbernitrat, Wis-

muthnitrat: weiss, Uranyl nitrat: canariengelb, Kupfersulfat: smaragdgrün, Eisenchlorid: orange.

Analysirt wurden das Baryum- und das Silbersalz.

Baryumsalz. Das Salz, dargestellt durch Kochen der freien Säure mit Baryumcarbonat, verlor, bei 130° C. getrocknet, nicht an Gewicht. Es krystallisirt in kleinen, glänzenden Schüppchen.

Analyse:

0.1064 g Substanz gaben 0.0794 g Bariumsulfat entsprechend 0.0466 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6S \begin{matrix} <COO \\ <COO \end{matrix} Ba$
Ba	43.87	44.05 pCt.

Silbersalz. Dasselbe bildet ein weisses Pulver, welches, nachdem es über Schwefelsäure getrocknet war, analysirt wurde.

Analyse:

0.2029 g Substanz gaben 0.1120 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6S \begin{matrix} <COO Ag \\ <COO Ag \end{matrix}$
Ag	55.20	55.38 pCt.

Durch diese Untersuchung ist festgestellt, dass der Thiophenkern vier Wasserstoffatome aufnehmen kann.

Neuerdings habe ich die α -Thiophenmonocarbonsäure zu reduciren unternommen und bin zu einer Säure gelangt, welche bei ca. 48° C. schmilzt und ammoniakalische Silberlösung reducirt. In Wasser ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln. Ich beabsichtige, diese Hydrosäure näher zu untersuchen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

686. Fritz Ernst: Synthetische Versuche in der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 27. December.)

Wie das Benzol sein Analogon im Thiophen, so haben auch die kohlenstoffreichen aromatischen Kohlenwasserstoffe ihre schwefelhaltigen Analoga gefunden. Dem Diphenyl entspricht das Dithiényl von Nahnsen, dem Naphtalin des Thionaphten (dessen Hydroxyderivat Biedermann darstellte) und das Thiophten von