

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 $C_4H_6S \begin{matrix} <COOAg \\ <COOAg \end{matrix}$
Ag	55.20	55.38 pCt.

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

Neuerdings habe ich die  $\alpha$ -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

Biedermann und Jacobson. Versuche ein Anthracen der Thiophenreihe auf dem Wege der Synthese zu gewinnen, habe ich unternommen. Leider führten dieselben nicht zu dem gewünschten Ziel, und ich muss mich daher darauf beschränken, die Versuche kurz mitzuteilen und die Verbindungen, welche ich zu dem genannten Zwecke dargestellt habe, zu beschreiben.

Um zu dem angestrebten Ziele zu gelangen, habe ich eine Anzahl von Synthesen, welche in der Benzolreihe zur Bildung von Anthracen und Anthrachinon führen, in der Thiophenreihe zu wiederholen versucht.

In erster Linie richtete ich mein Augenmerk auf die Synthese des Anthracens aus Benzyltoluol. Dieser Kohlenwasserstoff, durch eine glühende Röhre geleitet, verwandelt sich bekanntlich in Anthracen. Ich habe nun das Thiophen mittelst Chlorbenzyl und Chloraluminium benzylirt und den so erhaltenen, schon von Peter beschriebenen Körper der Glühhitze ausgesetzt. Es trat aber vollständige Zerstörung ohne Bildung eines definirbaren Körpers ein.

Im weiteren ist bekannt, dass die 1.2-Benzoylbenzoësäure mit Phosphorsäureanhydrid in Anthrachinon übergeht. Ich versuchte daher Phtalsäure mit Thiophen zu einer Säure der Formel  $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot C_4H_3S \\ COOH \end{matrix}$  zu verbinden, aber es gelang mir nicht, diese Säure zu erhalten, obwohl ich genau unter denselben Bedingungen arbeitete, welche in der Benzolreihe zur Benzoylbenzoësäure führen. Ich wandte mich daher anderen Wegen zu.

Wie man weiss, geben eine Anzahl aromatischer Ketone beim längeren Sieden Wasser ab und liefern Anthracen. Die Analoga dieser Ketone suchte ich in der Thiophenreihe zu gewinnen, und das gelang in der That. Allein die weitere Condensation nach dem in der aromatischen Reihe geltenden Gesetz trat nicht ein. Durch Einwirkung des Chlorids der Orthotoluylsäure auf Thiophen (in zehnfacher Verdünnung mit Ligroin) und Chloraluminium erhielt ich leicht das Keton  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CO \cdot C_4H_3S \end{matrix}$ , von welchem ich erwarten konnte, dass es beim Kochen in  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} > C_4H_3S$  übergeben werde. Das Keton

bildet ein farbloses Oel, welches nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig ist und dessen Analyse daher keine ganz vollständig genauen Zahlen geben konnte.

I. 0.2212 g Substanz gaben nach Carius 0.2629 g Baryumsulfat entsprechend 0.0361 g Schwefel.

II. 0.2496 g Substanz gaben 0.2964 g Baryumsulfat entsprechend 0.0406 g Schwefel.

Gefunden.		Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ C \\ \end{matrix} \begin{matrix} CH_3 \\ CO \end{matrix} . C_4H_3S$
I.	II.	
S	16.34    16.30	15.84 pCt.

Um die Natur desselben als Keton sicher zu stellen, führte ich es mittelst Hydroxylamin in sein Acetoxim über, ein ebenfalls nicht flüchtiges Oel, dessen Analyse ergab:

0.3271 g Substanz gaben bei 742 mm Barometerstand und 17° C. 17.5 ccm Stickstoff.

Gefunden		Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ C \\ \end{matrix} \begin{matrix} CH_3 \\ C(NO H) \end{matrix} C_4H_3S$
N	6.14	
		6.45 pCt.

Beim Kochen giebt das Keton, wie ich es erwartete, Wasser ab, aber es liefert keinen anthracenartigen Körper, sondern verharzt voll-vollkommen. Ich habe deshalb noch folgenden Versuch angestellt.

Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Theerthiolen bei Gegenwart von Chloraluminium konnte ich ohne Schwierigkeit ein Keton von der Formel  $C_6H_5CO . C_4H_2S . CH_3$  gewinnen. Auch von diesem Körper, falls er, wenigstens theilweise, der Orthoreihe (mit Bezug auf das Thiophen gesprochen) angehörte, war der Uebergang in ein Anthracen beim Kochen zu erwarten. Das Keton bildet einen Syrup, dessen Analyse ergab.

I. 0.1073 g Substanz gaben nach Carius 0.1233 g Baryumsulfat entsprechend 0.01693 g Schwefel.

II. 0.1091 g Substanz gaben 0.1251 g Baryumsulfat entsprechend 0.01718 g Schwefel.

Gefunden		Berechnet für $C_6H_5 . CO . C_4H_2S . CH_3$
I.	II.	
S	15.86    15.75	15.84 pCt.

Mit Hydroxylamin lieferte es ein Acetoxim von der Formel:  $C_6H_5 . C(NO H) . C_4H_2S . CH_3$ .

0.2980 g Substanz gaben bei 746 mm Barometerstand und 18° C. 16.5 ccm Stickstoff.

Gefunden		Ber. f. $C_6H_5C(NO H)C_4H_2S . CH_3$
N	6.27	
		6.45 pCt.

Auch dieses Keton giebt beim Kochen Wasser ab, aber es verharzt ebenfalls, ohne eine krystallisirende oder überhaupt definirbare Verbindung zu geben.

Im Anschluss an diese Versuche erlaube ich mir noch über die Gewinnung zweier nicht uninteressanter Säuren der Thiophenreihe zu berichten, welche mir gelungen ist.

Durch Reduction der Thiënylglyoxylsäure mit Natriumamalgame ich in der Kälte gewann die

**Thiënylglycolsäure**  
(Mandelsäure der Thiophenreihe).

Dieselbe ist in Wasser leicht löslich, ebenfalls in Aether und Alkohol, krystallisirt am besten aus Benzol und zwar in weissen Nadeln und schmilzt bei 115° C. Ihre Analyse ergab:

I. 0.0762 g Substanz gaben nach Carius 0.1133 g Baryumsulfat entsprechend 0.01556 g Schwefel.

II. 0.1050 g Substanz gaben 0.1582 g Baryumsulfat entsprechend 0.02172 g Schwefel.

	Gefunden		Ber. für $C_4H_3S \cdot CH(OH)COOH$
S	20.43	20.67	20.25 pCt.

Durch Oxydation (Kochen mit Braunstein) entsteht Thiophen- aldehyd, jedoch in sehr geringer Menge. Bei der Destillation tritt Zersetzung ein.

Das Baryumsalz und Calciumsalz sind in Wasser leicht löslich und wurden, nachdem sie bei 130° getrocknet waren, analysirt:

0.0609 g Substanz gaben 0.0312 g Baryumsulfat entsprechend 0.0183 g Baryum.

	Gefunden		Ber. für $C_4H_3S \cdot CH(OH)COO > Ba$
Ba	30.11		30.37 pCt.

I. 0.1269 g Substanz gaben 0.0496 g Calciumsulfat entsprechend 0.01458 g Calcium.

II. 0.1507 g Substanz gaben 0.0574 g Calciumsulfat entsprechend 0.01639 g Calcium.

	Gefunden		Ber. für $C_4H_3S \cdot CH(OH)COO > Ca$
	I.	II.	
Ca	11.48	11.21	11.28 pCt.

Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, dessen Analyse ergab: Silberbestimmung.

0.1487 g Substanz gaben 0.0604 g Silber.

	Gefunden		Ber. für $C_4H_3S \cdot CH(OH)COOAg$
Ag	40.62		40.75 pCt.

Durch Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor geht die Säure in

**Thiënylessigsäure,**

$C_4H_3S \cdot CH_2COOH$ , über. Die Einwirkung beginnt schon in der Kälte, muss jedoch durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade gefördert werden. Die letzten Spuren von freiem Jod werden durch schweflige Säure entfernt und die Säure durch Lösen in Natriumcarbonat und Wiederausfällen mit Salzsäure, endlich durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Sie bildet farblose, in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösliche, bei 76° C. schmelzende Kry- stalle, deren Analyse ergab:

0.1337 g Substanz gaben nach Carius 0.2273 g Baryumsulfat entsprechend 0.02992 g Schwefel.

Gefunden	Ber. für $C_4H_3S \cdot CH_2COOH$
S 22.39	22.53 pCt.

Von den Salzen der Thiénylessigsäure wurden das Baryum- und das Silbersalz analysirt.

Das Baryumsalz ist in Wasser löslich und bildet weisse Krystalle, die zur Analyse bei  $130^0$  getrocknet wurden:

0.2642 g Substanz gaben 0.1458 g Baryumsulfat entsprechend 0.08574 g Baryum.

Gefunden	Ber. für $C_4H_3S \cdot CH_2COO > Ba$
Ba 32.45	$C_4H_3S \cdot CH_2COO > Ba$ 32.69 pCt.

Das Silbersalz, ein weisser Niederschlag, ergab bei der Analyse:

0.1068 g Substanz gaben 0.0351 g Chlorsilber und 0.0197 g Silber.

Gefunden	Ber. für $C_4H_3S \cdot CH_2COO Ag$
Ag 43.18	43.37 pCt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

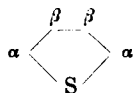
### 687. A. Damsky: Weitere Untersuchungen über die Isomerie der Thiophensäuren.

(Eingegangen am 27. December.)

Am Schlusse seiner Abhandlung über die sogenannte  $\alpha$ -Thiophensäure<sup>1)</sup> (jetzt  $\alpha$ -Thiophensäure<sup>1)</sup> zu nennen) und ihre Beziehungen zu den beiden normalen Carbonsäuren des Thiophens (Ann. Chem. Pharm., Bd. 236, S. 222) spricht V. Meyer sich über einen noch der Aufklärung bedürftigen Punkt folgendermassen aus:

»Unverständlich ist ferner die völlige Uebereinstimmung aller Derivate der Säuren; denn die reinen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thiophensäuren (nach jetziger Bezeichnung) selbst sind ja in ihren Eigenschaften so verschieden, dass die Gleichheit aller

<sup>1)</sup> In Bezug auf die Nomenclatur der Thiophenderivate gebrauche ich die Bezeichnungen  $\alpha$  und  $\beta$  im Sinne des Schema's



sowie das Präfix  $\alpha$  gemäss dem Vorschlage von V. Meyer, Diese Berichte XIX, 289 1.