

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.

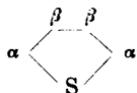
687. A. Damsky: Weitere Untersuchungen über die Isomerie der Thiophensäuren.

(Eingegangen am 27. December.)

Am Schlusse seiner Abhandlung über die sogenannte α -Thiophensäure¹⁾ (jetzt α -Thiophensäure¹⁾ 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 α - und β -Thiophensäuren (nach jetziger Bezeichnung) selbst sind ja in ihren Eigenschaften so verschieden, dass die Gleichheit aller

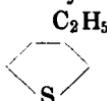
¹⁾ In Bezug auf die Nomenclatur der Thiophenderivate gebrauche ich die Bezeichnungen α und β im Sinne des Schema's



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

Eigenschaften, welche die Derivate der beiden Säuren zeigen, eine höchst auffallende Thatsache bleibt. Um dieselbe zu erklären, wäre es sehr wünschenswerth, die Abkömmlinge der β -Säure (Schmelzpunkt 136°), welche bis jetzt noch gar nicht bekannt sind, zu studiren, und zu diesem Zweck sind Versuche bereits in Angriff genommen. Sollte es sich zeigen, dass Amid, Amidoxim, Phenylharnstoffderivat u. s. w. der reinen β -Säure sehr ähnliche Eigenschaften haben, wie die entsprechenden Derivate der reinen α -Säure, so würde das die beobachteten Eigenthümlichkeiten in einem gewissen Grad verständlich machen*.

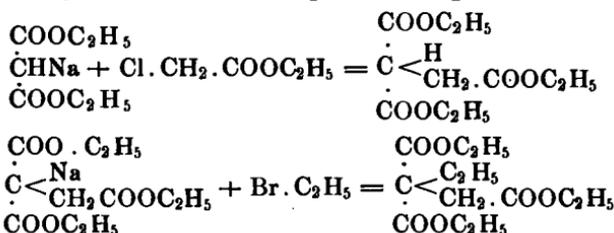
Die hier angedeuteten Versuche wurden mir von Herrn Prof. V. Meyer übertragen. Meine erste Aufgabe richtete sich auf die Gewinnung einer besseren Methode zur Darstellung der β -Thiophensäure, denn die bisher einzig bekannte Bildungsweise (Oxydation des β -Thiotolens) liefert nur äusserst geringe Mengen der Säure. Da nun die isomere α -Säure (126.5° Schmelzpunkt) ebenfalls aus α -Thiotolen nicht allzu reichlich entsteht, während sie aus substituirten Thiophenen, deren Seitenketten 2 Atome Kohlenstoff enthalten ($C_4H_3S \cdot C_2H_3O$, $C_4H_3S \cdot C_2H_5$) viel leichter zu erhalten ist, so versuchte ich zunächst das bisher noch unbekannte β -Aethylthiophen



zu erhalten.

Zu diesem Zwecke bereitete ich mir eine grössere Menge Aethylbernsteinsäure $COOH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$ und unterwarf diese gemäss dem Verfahren von Volhard und Erdmann der Destillation mit Phosphortrisulfid.

Die Darstellung der Aethylbernsteinsäure geschah durch successive Einwirkung je eines Moleküls Chloressigester und Bromäthyl auf den Malonsäureäthylester, zunächst entsprechend folgenden Gleichungen:



Der nach Bischoff¹⁾ erhaltene rohe mit Chlorcalcium getrocknete Aethenyltricarbonsäureester wurde mit der entsprechenden Menge Natriumalkoholat zusammengebracht und die äquivalente Menge Bromäthyl hinzugefügt. Das Gemisch erwärmte sich und gerieth unter Abscheidung von Bromnatrium ins Sieden. Zur Vollendung der Reaction

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 214, 1882.

wurde es noch so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis es neutrale Reaction zeigte. Dann wurde der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich der neue Ester als Oel abschied.

Dieser Ester wurde zur Verseifung mit überschüssigem, starkem alkoholischem Kali zusammengebracht, wobei eine sehr heftige Einwirkung eintrat.

Der Alkohol wurde verjagt und die Flüssigkeit nach dem genauen Neutralisiren mit Salpetersäure durch Bleiacetat gefällt. Es schied sich dabei das Bleisalz der Tricarbonsäure als weisser, amorpher Niederschlag ab.

Durch oftmaliges Decantiren wurde das Bleisalz gereinigt, dann in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Der syrupöse Verdampfungsrückstand der vom Schwefelblei filtrirten Lösung erstarrte beim Erkalten zu einer Krystallmasse, die die Butenyltricarbonsäure darstellte. Ohne diese Säure einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen, habe ich sie im Oelbade erhitzt, wobei sich schon bei 120° eine reichliche Kohlensäureentwicklung zeigte, die erst bei 170° aufhörte, als sich schon stechende Dämpfe zu entwickeln begannen. Nach dem Erkalten hat sich die dabei entstandene Aethylbernsteinsäure in Krystallen ausgeschieden.

Diese neue Bildungsweise scheint mir die bequemste Methode zur Darstellung der Säure zu sein.

Zur Darstellung des β -Aethylthiophens verfähre ich in der bekannten Weise (Volhard & Erdmann, Berichte XVIII, 454) und erhielt ein dem α -Aethylthiophen gleichendes Oel, dessen Analyse ergab:

0.1928 g β -Aethylthiophen gaben	0.4038 g Baryumsulfat
Ber. für $C_4H_3S.C_2H_5$	Gefunden
S 28.5	28.77 pCt.

[] Das β -Aethylthiophen zeigt die Laubenheimer'sche Reaction in etwas abweichender Weise. die Nuance der ätherischen Lösung ist blaugrün.

Die Oxydation des β -Aethylthiophens wurde in üblicher Weise mit Kaliumpermanganat ausgeführt. Es resultirten Krystalle, die bei 136° schmolzen und sich in jeder Hinsicht identisch mit der β -Thiophensäure erwiesen.

Die erzielte Ausbeute zeigte indessen, dass dieser Weg zur Gewinnung der β -Thiophensäure vor der Oxydation des β -Thiotolens keine Vorzüge hat. Einen Theil der zu den folgenden Versuchen verwendeten Säure stellte ich mir daher aus β -Thiotolen dar und benutzte dazu das folgende, etwas modificirte Verfahren.

Ich oxydirte β -Thiotolen in Portionen von je 1 g, indem ich auf jede derselben eine Lösung von 6.7 g Aetznatron und 3.3 g Kaliumpermanganat in 333 g Wasser anwandte. Nach einiger Zeit färbte

sich die Lösung grün, und nach 4 bis 5 Stunden waren die Oeltropfen beinahe ganz, nach einem Tage vollständig verschwunden.

Die Säure wurde dann in üblicher Weise isolirt. Die Ausbeute war auch bei dieser Art des Arbeitens — wie bisher immer bei der Gewinnung gerade der β -Säure — gering, aber doch besser, als beim Arbeiten mit grösseren Mengen. Ich gewann 8 pCt. der theoretischen Menge.

Nachdem ich somit in den Besitz einer etwas grösseren Menge β -Säure gelangt war, habe ich das Amid und Phenylharnstoffderivat der Säure dargestellt, um sie mit den entsprechenden von V. Meyer untersuchten Derivaten der α - und α -Säure vergleichen zu können.

Ich habe ferner die Löslichkeit der β -Säure bestimmt, da diese Constante bei den Untersuchungen der α - und α -Säuren eine so wesentliche Rolle gespielt hat. Um endlich die räthselhafte Thatsache, die absolut gleiche Löslichkeit der Salze der α - und α -Säuren weiter zu beleuchten, habe ich es für nöthig gefunden, auch einige Salze der β -Säure auf ihre Löslichkeit zu untersuchen.

Darstellung des β -Thiophensäureamids.

0.63 g β -Säure wurden mit 1.5 g Phosphorpentachlorid im Fractionirkölbchen erwärmt, das Phosphoroxychlorid abdestillirt und das rückständige Oel auf fein zertheiltes, festes kohlen-saures Ammoniak gegossen und verrieben. Nach Zusatz von Wasser fiel das Amid in reichlicher Menge aus. In Aether löst sich das Amid sehr schwer auf. Nur nach andauerndem Kochen am Rückflusskühler mit einer verhältnissmässig sehr grossen Menge Aether konnte es in Lösung gebracht werden. Nach dem Abkühlen krystallisirt es in feinen, farblosen Nadeln. Nach dreimaligem Umkrystallisiren schmolz das Amid constant bei $177\frac{1}{2}$ bis 178° .

Darstellung des Phenylharnstoffderivats.

0.21 g β -Thiophensäureamid wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylcyanat gelinde erwärmt. Nach dem Abkühlen erstarrte die ganze Masse zu Krystallen.

Die Krystallmasse wurde andauernd mit Aether gewaschen, um sie vom überschüssigen Phenylcyanat zu befreien, auf Fliesspapier getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle des Harnstoffderivats erscheinen in concentrisch gruppirten Nadeln. Es ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt constant bei 206° .

Löslichkeit der β -Thiophensäure in Wasser.

1. 9.4 ccm bei 18° gesättigter Lösung der Säure erforderten bei der Titration 3.26 ccm einer $\frac{1}{10}$ normalen Kalilösung oder 10 ccm der Säure erfordern 3.46 ccm von derselben Kalilösung.

2. 5 ccm bei 15° gesättigter Lösung der Säure erforderten 1.73 ccm von der $\frac{1}{10}$ normalen Kalilauge oder 10 ccm der Säure entsprechen 3.46 ccm von der Kalilauge.

Löslichkeit des Baryumsalzes der β -Thiophensäure.

0.319 g bei 17° gesättigter Lösung des Salzes gaben 0.033 g bei 140° getrockneten Rückstandes. 100 g Wasser lösen also 11.54 g Baryumsalz auf, oder Löslichkeit = 11.54.

Löslichkeit des Calciumsalzes der β -Thiophensäure.

0.5208 g bei 14.5°-gesättigter Lösung des Salzes gaben 0.0382 g bei 140° getrockneten Rückstandes. 100 g Wasser lösen also 7.92 g Calciumsalz auf. Die Löslichkeit ist gleich 7.92.

Durch diese Versuche sind nun in der That die noch unaufgeklärten Punkte — aber nur zum Theil — verständlich gemacht. Völlig klar ist es jetzt, wesshalb die Phenylharnstoffderivate der α - und α -Säure denselben Schmelzpunkt haben, obwohl das eine ein reines α -Derivat, das andere ein Gemisch von α - und β -Derivat ist. Denn das reine α - und β -Derivat haben, wie nun gezeigt, zufällig genau denselben Schmelzpunkt.

Auch das absolute Zusammenfallen der Schmelzpunkte beim α - und α -Amid erscheint, wenn auch nicht so vollkommen verständlich wie bei den Phenylharnstoffderivaten, so doch weniger auffallend als früher, da α - und β -Amid zwar nicht identische, aber sehr nahe liegende Schmelzpunkte haben (α : 174°; β : 177.5—178°).

Ebenso räthselhaft als früher und bisher völlig unverständlich aber bleibt bis jetzt die Thatsache, dass die reinen Salze der α -Säure und Gemische von α - und β -Salzen absolut gleiche Löslichkeit zeigen, während doch nun erwiesen ist, dass die reinen α - und die reinen β -Salze ganz verschiedene Löslichkeit haben.

	β	α	α und β gemischt
Löslichkeit des Calciumsalzes . .	7.92	18.49	18.66
» » Baryumsalzes . .	11.54	22.19	22.45

Dass die freien Säuren und ihre Derivate, wenn gemischt, sich, trotz so sehr verschiedener Löslichkeit, auf keine Weise wieder trennen lassen, wird man nach wie vor auf die besondere Neigung der Thiophenverbindungen, zu Krystallverbindungen zusammenzutreten, zurückführen müssen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.