

Modificationen existirt. Gegenwärtig bin ich mit dem Studium dieser interessanten Säuren und ihrer verschiedenen Derivate wie auch mit dem unter gewissen Bedingungen theoretisch möglichen Uebergange eines Isomeren in das andere beschäftigt.

Gleichzeitig erlaube ich mir noch hinzuzufügen, dass gemeinschaftlich mit Hrn. M. Feldmann uns die Synthese der symmetrischen Diphenylglutarsäure gelungen ist. Das Nitril dieser Säure entsteht in guter Ausbeute und bildet sehr schöne, messbare Krystalle, die dem rhombischen System angehören, wenn man zwei Moleküle Benzylcyanid auf ein Molekül Methylenjodid unter Anwendung von Victor Meyer's Natronmethode¹⁾ einwirken lässt. Ob die symmetrische Diphenylglutarsäure auch in zwei Modificationen existirt, soll weitere Untersuchung entscheiden.

Weiter ist Hr. A. Witschichin gegenwärtig auf meine Veranlassung mit der Synthese der symmetrischen Dimethyladipinsäure beschäftigt. Die bis jetzt erhaltenen Resultate sprechen durchaus dafür, dass diese Säure auch zwei Isomere ergibt. Ueber diese unsere Versuche hoffen wir demnächst eine ausführliche Mittheilung machen zu können.

Odessa. Organisches Laboratorium der Universität.

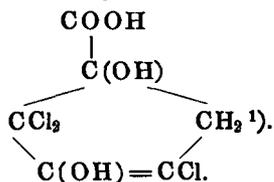
504. A. Hantzsch: Umwandlung von Derivaten des Pentamethylens in solche des Benzols, Pyridins und Thiophens.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Zusammenfassung der in Folgendem mitzutheilenden Reactionen unter dem obigen Titel könnte vielleicht die Erwartung hervorgerufen werden, dass drei allgemein gültige, innerhalb weiter Grenzen anwendbare Umsetzungen entdeckt worden seien; daher mag von vornherein bemerkt werden, dass es sich nur um drei vereinzelte Beobachtungen handelt. Dieselben stehen auch unter einander nur in losem Zusammenhang; gemeinsam ist ihnen eigentlich nur, dass sie noch weniger Analogien zu bekannten Reactionen aufweisen, daher gewissermaassen zufällig aufgefunden wurden, und dass sie sich ebenso leicht und glatt vollziehen, als sie sich schwierig und gezwungen auf rationelle Weise formuliren und erklären lassen.

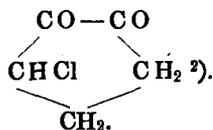
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 250, 123.

Von sämtlichen bisher bekannten Pentamethylenderivaten sind es nur zwei, welche in dem angedeuteten Sinne zu reagieren vermögen, und zwar gehören beide zu den Spaltungsproducten des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung. Das erste ist die ursprüngliche Säure $C_6H_5Cl_3O_4$, deren Constitution von mir unzweideutig bestimmt worden ist als Trichlor-*R*-pentendioxy-carbonsäure,



In derselben lässt sich das bei ihrer Bildung aus Phenol als Carboxyl abgesonderte Kohlenstoffatom des C_6 -Ringes dem C_5 -Ringe als Carbonyl wieder einfügen: sie liefert nämlich durch geeignete Behandlung erst ein bisher noch nicht bekanntes Hexamethylenderivat, und sodann vermittels des letzteren nicht anderes als Chlorbromanilsäure.

Das zweite Pentamethylenderivat ist das aus obiger Carbonsäure indirect zu erhaltende chlorirte 1,2-Diketopentamethylen,



Die Reactionsfähigkeit desselben ist fast noch auffallender; es wird nämlich durch Ammoniak in Chlorpyridin, und durch Schwefelwasserstoff in Thiophenaldehyd verwandelt.

1. Die Umwandlung der Trichlor-*R*-pentendioxy-carbonsäure in Chlorbromanilsäure

vollzieht sich, wie oben bereits angedeutet, in zwei Phasen; zuerst wird aus der Säure durch Brom eine bromhaltige Substanz erzeugt, welche man am einfachsten als ein Substitutionsproduct auffassen könnte, welche indess ganz anders constituirt ist. Dieses Bromderivat wird durch Erwärmen mit Natriumcarbonat ganz glatt in Chlorbromanilsäure übergeführt.

Die Einwirkung des Broms auf Trichlorpentendioxy-carbonsäure, $C_6H_5Cl_3O_4$, ist bereits früher oberflächlich studirt worden; es wurde gefunden, dass Brom und Wasser bei gewöhn-

1) Diese Berichte XXII, 1238.

2) Diese Berichte XXII, 1262.

licher Temperatur nicht wirken, bei 130° dagegen die Säure in Kohlensäure, Oxalsäure und unsymmetrisches Dichlortetrabromaceton, $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_3$ spalten. Viel weniger tief eingreifend ist die Reaction, wenn man das Gemisch kurze Zeit bei $90-100^{\circ}$ im Einschmelzrohre digerirt; alsdann entsteht ein Körper $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrCl}_3\text{O}_6$, den man einfach als ein Dihydrat $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCl}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ vom Typus der ursprünglichen Säure betrachten könnte. Ein genaues Einhalten der Mengenverhältnisse von Säure, Brom und Wasser ist zu dessen Bildung nicht erforderlich; meist wurden die Röhren mit 1 Th. Säure, 5 Th. Brom und dem gleichen Volum Wasser beschickt, und einige Minuten lang in siedendem Wasser erhitzt. Aus dem erkalteten Rohrinhalt krystallisirt, nachdem das überflüssige Brom grösstentheils abgedunstet ist, und zwar, von einer ganz geringen Menge eines heftig riechenden Oeles, wohl eines halogenisirten Acetons, abgesehen, in quantitativer Ausbeute, die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{BrO}_6$.

Dieselbe krystallisirt in schön ausgebildeten, kurzen Säulen von quadratischem Querschnitte, welche sich durch grossen Glanz auszeichnen und bei 87° schmelzen; sie ist im Gegensatze zu der bromfreien Muttersubstanz in Wasser ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether.

Die Analyse des lufttrockenen Körpers ergab:

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{BrO}_6$	Gefunden	
C	19.9	20.2	— pCt.
H	2.2	1.9	— >
Cl	29.3	—	30.1 >
Br	22.1	—	22.2 >

Die Verbindung ist ein Hydrat; sie verliert über Schwefelsäure rasch 1 Mol. Wasser.

	Ber. für 1 Mol.	Gefunden
H_2O	5.0	4.9 pCt.

Ein zweites Wassermolekül wird sehr langsam, ebenfalls über Schwefelsäure ausgetrieben; ein drittes, welches man nach der später zu begründenden Structurformel noch annehmen könnte, ist dagegen nicht direct zu bestimmen.

Die entwässerte Substanz lässt sich auch durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform erhalten; sie bildet schiefe Säulen mit hexagonalem Querschnitte und schmilzt bei 136° .

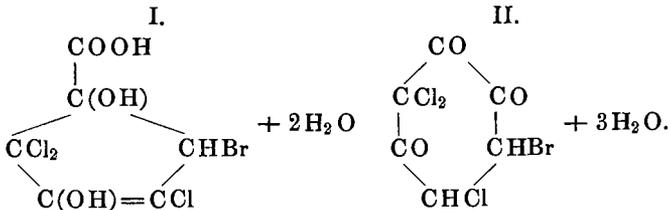
Die Ueberführung der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{BrO}_6$ in Chlorbromanilsäure lässt sich durch die empirische Gleichung $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{BrO}_6 = 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_2\text{ClBrO}_4$ darstellen; sie vollzieht sich beim Erwärmen mit überschüssiger Alkalilauge, indess nur unter vollständiger Zerstörung eines Theiles der Substanz; quantitativ erfolgt sie durch concentrirte Sodalösung. Das Bromderivat löst sich

in Alkali leicht, in concentrirtem Alkalicarbonat aber erst beim Erwärmen, und zwar anfangs vollständig farblos auf; erst beim Erhitzen färbt sich die Lösung, im ersteren Falle braunroth, im letzteren sogleich rein violett; sie wird schliesslich zum Sieden gebracht, und setzt alsdann in grossen Mengen die charakteristischen rothen Schuppen ab, in welchen die Alkalisalze der Halogendioxychinone erscheinen. Dieselben werden abfiltrirt, in reinem Wasser gelöst, durch Fällen mit Kochsalzlösung gereinigt, und mit Salzsäure zersetzt. Die so gewonnene, dem Natronsalz äusserlich sehr ähnliche Säure besitzt alle Eigenschaften und zufolge der mit lufttrockenen Substanz ausgeführten Halogenbestimmung auch die Zusammensetzung der mit 1 Mol. Wasser krystallisirenden Chlorbromanilsäure.

Ber. für $C_6ClBr(OH)_2O_2 + H_2O$	Gefunden
Cl 13.1	13.6 pCt.
Br 29.5	29.9 »

Hiermit ist also der Uebergang einer Carbonsäure mit einem fünfgliedrigen Ringe von bekannter Constitution in ein ebensolches Derivat eines sechsgliedrigen Kohlenstoffringes nachgewiesen; diese Reaction repräsentirt bisher die einzige Umkehrung der neuerdings in zahlreichen Fällen beobachteten Spaltung von Derivaten des Benzols in solche des Pentamethylens.

Dass hierbei das Carboxyl der ursprünglichen Säure als Carbonyl in den C_6 -Ring aufgenommen wird, ist selbstverständlich; fraglich ist aber, bei welcher Phase der Reaction dies geschieht; ob bereits bei der Bromirung der Trichlorsäure oder erst bei der Einwirkung des Alkalis auf das Bromderivat. Der letztere Fall wäre eigentlich für wahrscheinlicher zu erachten und die bromhaltige Substanz alsdann als einfaches Bromsubstitutionsproduct der Trichlor-*R*-pentendioxycarbonsäure (Formel I) anzusehen, während sie im letzteren Falle als Hexamethylderivat etwa die Formel II besitzen müsste, dessen Bildung aus I weiter unten formulirt werden wird.



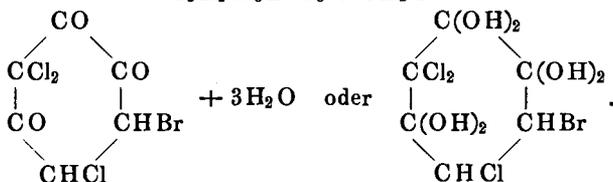
Auch schienen alle zuerst ausgeführten Versuche die erstere und einfachere Ansicht zu stützen.

Zuerst das Ausbleiben der Phenylhydrazin-Reaction. Allein man darf dieses negative Ergebnis als positiven Beweis gegen die Ketonatur im Allgemeinen, also hier gegen die zweite Formel im speciellen, bekanntlich nicht überschätzen; giebt es doch eben gewisse Polyketone,

sowohl offene als auch solche mit fünf- und mit sechsgliedrigen Ringen, welche keine Hydrazone zu bilden vermögen. Zweitens wurde aber auch durch besondere Versuche festgestellt, dass das Bromderivat genau wie die ursprüngliche Säure bei der Behandlung mit überschüssigem Brom und Wasser bei 130° in unsymmetrisches Dichlor-tetrabromaceton, $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_3$, übergeht; ein Spaltungsproduct, welches sich nur aus der ersteren Formel direct erklären lässt, also bei Annahme von Formel II eine vorherige Zurückverwandlung in die Pentamethylenverbindung verlangen müsste. Drittens verhielt sich das Bromproduct auch bei der Reduction wie ein Pentamethylenderivat der Formel I. Behandelte man es sehr vorsichtig mit Natriumamalgam so lange, bis eben Wasserstoffentwicklung bemerkt wurde, und zwar wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, in alkoholischer Lösung, so ging es wieder in die ursprüngliche bromfreie Trichlorpentendioxy-carbonsäure über; letztere wurde im Aetherextract der angesäuerten Lösung nach Verdunsten des Alkohols durch den Schmelzpunkt und ihr charakteristisches Ammonsalz nachgewiesen.

Und dennoch, obwohl die Bromverbindung sich wie ein C_5 -Derivat spaltet und zu dem ursprünglichen C_5 -Derivat reducirt wird, enthält sie trotzdem keinen Fünfring; sie ist vielmehr, wie sogleich gezeigt werden wird, im Sinne der zweiten Formel constituirt und aufzufassen als:

Hexahydrat des Trichlorbromtriketohexamethylens,
 $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{BrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.



Es war bereits auffallend, wenn auch nicht gerade als Beweis gegen die analoge Constitution der bromhaltigen und der bromfreien Substanz vorzubringen, dass sich erstere nicht wie letztere durch concentrirte Schwefelsäure unter Abspaltung von Salzsäure in eine ungesättigte offene Diketonsäure verwandeln liess¹⁾.

Viel bemerkenswerther war der Umstand, dass die bromirte Substanz der scharf ausgeprägten Eigenschaften ermangelte, welche allen echten Carbonsäuren, also auch der ursprünglichen bromfreien Säure, zukommen. Das Bromproduct reagirt nur schwach sauer, wird von wässrigem Alkalicarbonat nicht leichter als von Wasser und ohne Entwicklung von Kohlendioxyd gelöst, ja sogar der alkalisch reagirenden Sodalösung, falls letztere nur nicht in zu grossem Ueber-

¹⁾ l. c. p. 1249.

schusse vorhanden ist, durch Aether nahezu vollständig entzogen; ein Verhalten, welches sich, beiläufig bemerkt, auch zur Reindarstellung des Bromkörpers vortheilhaft verwerthen lässt: man sättigt den saueren Rohrinhalt nach Entfernung des freien Broms mit fester Soda bis zur deutlich alkalischen Reaction und extrahirt mit Aether; alsdann geht die Gesamtmenge des Bromderivates in den ätherischen Extract, während etwa unverändert gebliebene Trichlor-*R*-pentendioxy-carbonsäure in der wässerigen Schicht zurückgehalten wird.

In Uebereinstimmung mit diesen Beobachtungen lässt sich die »Säure« mit Barythydrat und Phenolphthalein nicht scharf titriren, was mit der bromfreien Muttersubstanz wie mit allen Carbonsäuren bekanntlich mit Leichtigkeit geschehen kann.

Machten diese Eigenschaften die Existenz des Carboxyls in der Substanz $C_6H_5BrCl_3O_6$ bereits höchst zweifelhaft, so wurde die Abwesenheit dieser Gruppe, und damit die Hexamethylenformel der Substanz, durch den Vergleich beider Verbindungen hinsichtlich ihres elektrischen Leitvermögens mit aller Schärfe festgestellt.

Hr. Ostwald, welchem ich die Ausführung dieser Versuche verdanke, äussert sich hierüber folgendermaassen:

»Die ursprüngliche, bromfreie Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ erwies sich als recht stark; ich erhielt nach der von mir eingeführten Bezeichnungsweise ¹⁾:

v	μ	100 m	100 k	
64	185.3	52.2	0.89	
128	226.5	63.6	0.87	K = 0.89.
256	267.0	75.2	0.89	

Dagegen war die Leitfähigkeit der bromhaltigen Substanz sehr gering:

v	μ
128	3.10
256	3.72
512	4.55

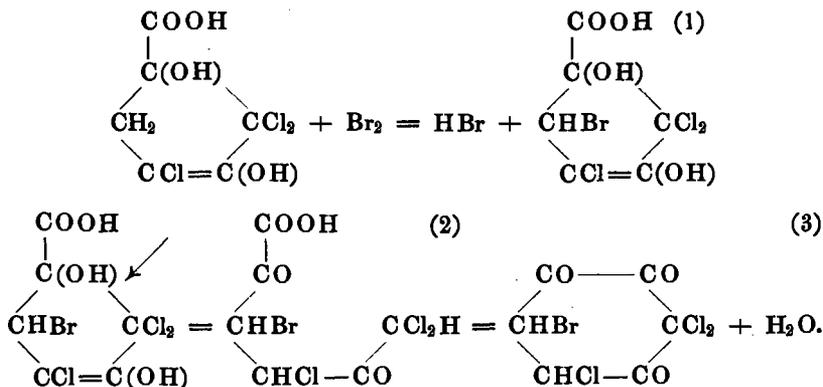
Sie leitet also etwa 70 mal so schlecht als die Ausgangssubstanz; ausserdem folgen die Zahlen nicht dem Verdünnungsgesetz.«

Hiernach ist es also unzweifelhaft, dass die bromhaltige Verbindung ganz anders constituirt ist, als die ursprüngliche Carbonsäure; denn bei analoger Constitution, bei einfacher Substitution von Wasserstoff durch Brom, müsste die saure Natur, d. i. die Leitungsfähigkeit, zugenommen haben. Da nun aber umgekehrt trotz des eingeführten Broms das Leitvermögen ausserordentlich abgenommen hat, so kann diese Abschwächung des sauren Charakters nur durch den Verlust des Carboxyls, durch seine Umwandlung in Carbonyl, erklärt werden;

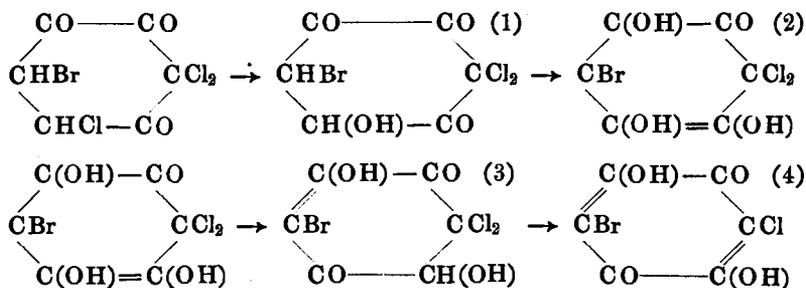
¹⁾ Ostwald, Affinitätsgrössen organischer Säuren.

d. i. der Körper $C_6H_8BrCl_3O_6$ muss ein Keton des Hexamethylens darstellen.

Um die Bildung dieses Triketons zu erklären, könnte man am einfachsten annehmen, dass zuerst wirklich eine bromirte Pentamethylen-carbonsäure (1) entstehe, diese aber sogleich, wohl durch die gleichzeitig gebildete Bromwasserstoffsäure, an derselben Stelle aufgespalten werde, an welcher sich die ursprüngliche Säure durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure öffnen lässt, und dass endlich die so gebildete hypothetische Fettsäure (2) unter Verlust des sauren Hydroxyls durch Wasseraustritt das Triketon des Hexamethylens erzeuge (3):



Die unter Austritt zweier Moleküle Salzsäure erfolgende Verwandlung des Trichlorbromtriketo-hexamethylens in Chlorbromanilsäure lässt sich in jedem Falle nur etwas gezwungen erklären: Man dürfte sich vorstellen, dass zuerst ein Hydroxyl an Stelle eines Chloratoms aufgenommen wird (1), dass hierauf die Wasserstoffatome, besonders auch zwischen der Gruppe CH(OH)-CO im Sinne der Formeln (2) und (3) verschoben werden, dass alsdann ein Chloratom mit einem benachbarten Wasserstoffatom als Salzsäure austreten kann, und so nach Formel (4) Chlorbromanilsäure resultirt:



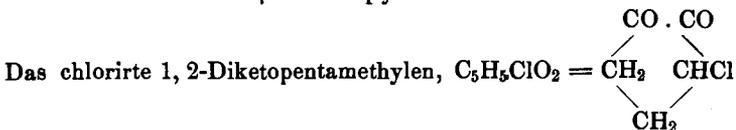
Beachte man schliesslich noch den durch diese Beobachtungen erwiesenen unerwartet innigen Zusammenhang zwischen gewissen Derivaten des fünfgliedrigen und solchen des sechsgliedrigen Kohlenstoffringes.

Die aus einem C_6 -Derivat (Phenol) durch Chloriren in alkalischer Lösung entstandene Carbonsäure mit einem C_5 -Ringe liefert beim Bromiren wieder ein Derivat des C_6 -Ringes, das Trichlorbromtriketohexamethylen, und dieses ist ebenso leicht in einen andern C_6 -Körper (Chlorbromanilensäure) wie in einen C_5 -Körper (die ursprüngliche Oxycarbonsäure) zu verwandeln, dass man schwanken müsste, zu welcher Körperklasse man es zu rechnen habe, und dass eigentlich nur indirect, d. i. durch die Abwesenheit des Carboxyls, seine Natur als C_6 -Derivat bewiesen wird.

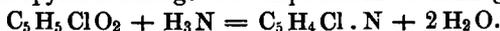
Allem Anscheine nach besitzt übrigens das Hydrat des Trichlorbromdiketohexamethylens bereits in wässriger Lösung eine gewisse Neigung, partiell in die isomere Trichlorbrom-R-pentendioxycarbonsäure überzugehen; denn nach Ostwald's Beobachtungen nimmt das Leitvermögen des Bromkörpers mit der Zeit langsam zu, und war z. B. in einer Stunde von 4.5 auf 10 gestiegen. Da ich im Anschlusse hieran feststellte, dass diese allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur sich bildende besser leitende Substanz, d. i. diese stärkere Säure weder Salzsäure, noch Bromwasserstoff, noch Chlorbromanilensäure ist, so muss dieselbe wohl die an sich nicht isolirbare bromirte Oxycarbonsäure darstellen.

Jedenfalls bieten die hier mitgetheilten Vorgänge wohl die treffendsten Beispiele dafür dar, dass, entgegen dem früheren Dogma von der Beständigkeit der Kohlenstoffbindung in Ringen, auch die Kohlenstoffatome eines Ringes unter Umständen, d. i. durch den Einfluss der an den Ring gebundenen negativen Radicale, mit grösster Leichtigkeit von einander gelöst, aber auch wieder verbunden werden können, sei es zu demselben, sei es zu einem anderen Kohlenstoffringe.

2) Umwandlung des chlorirten Orthodiketopentamethylens in β -Chlorpyridin.



entsteht bekanntlich aus Dichlor-R-pentendioxycarbonsäure beim Erhitzen mit Natronlauge. Kocht man die Lösung des freien Diketons mit Ammoniak, oder, was zweckmässiger ist, diejenige seines direct entstehenden Natriumsalzes mit irgend einem Ammonsalz, so entsteht ein Chlorpyridin zufolge der empirischen Gleichung:



Am besten vollzieht sich diese merkwürdige Umsetzung mit Ammonacetat. Man bereitet sich eine warm gesättigte Lösung der Natriumverbindung des Diketons, fügt derselben festes Ammonacetat im Ueberschusse hinzu, und erhitzt zum Sieden. Hierbei entweicht mit den Wasserdämpfen ein pyridinähnlich riechendes Oel. Das Destillat wird bis zum Verschwinden des Geruches aufgefangen. Der Rückstand ist zwar in jedem Falle dunkelbraun gefärbt, aber, falls nur die Lösung nicht zu concentrirt gewesen ist, kaum verharzt. Die Reaction vollzieht sich also ziemlich glatt.

Die empirische Zusammensetzung der Base wurde festgestellt durch die Analyse ihres

Platindoppelsalzes, $(C_5H_4ClN)_2H_2PtCl_6$.

Dasselbe ist ziemlich schwer löslich; es wurde durch Umkrystallisiren aus Salzsäure unter Zusatz von etwas Platinchlorid gereinigt und erwies sich alsdann als wasserfrei:

Ber. für $C_{10}H_{10}Cl_2N_2PtCl_6$	Gefunden
C 18.9	18.4 pCt.
H 1.6	1.8 »
Pt 30.6	30.5 »

Dass in dieser Base ein Chlorpyridin vorlag, konnte hiernach nicht zweifelhaft sein; es konnte aber auch nachgewiesen werden, dass dasselbe mit dem von Ciamician aus Pyrrolkalium und Chloroform erhaltenen β -Chlorpyridin¹⁾ identisch ist; eine Entscheidung, welche durch die Freundlichkeit des Hrn. Ciamician sehr erleichtert wurde, da mir derselbe eine Probe seines Präparates zur Verfügung stellte.

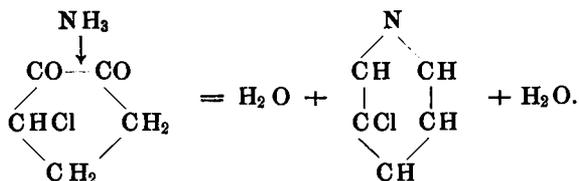
Geruch und Löslichkeitsverhältnisse waren bei beiden Basen dieselben; die aus dem Diketopentamethylen gewonnene siedete nach scharfem Trocknen über geglühtem Kaliumcarbonat corr. bei 147 bis 148°, also genau so hoch, wie die Substanz aus Pyrrol. Die Reaction dieses Chlorpyridins ist, wie zu erwarten, neutral, die basische Natur desselben so schwach, dass es sich selbst aus stark sauren Lösungen beim Kochen verflüchtigt.

Die genaue Identificirung musste durch den Vergleich von Salzen geschehen. Vom β -Chlorpyridin ist bisher nur beschrieben das Chlorplatinat. Das oben analysirte Platindoppelsalz besass genau das Aussehen dieses zum Vergleich dargestellten Salzes der Base aus Pyrrol, von welchem Ciamician auch angiebt, dass es seine beiden Moleküle Krystallwasser beim Umkrystallisiren aus Salzsäure verliere. Beide Salze schmolzen bei raschem Erhitzen, allerdings wohl in Folge vorheriger Zersetzung, nicht ganz scharf gegen 168°.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1175 und XXII, 656.

Auch die übrigen, bisher noch nicht dargestellten Salze des β -Chlorpyridins verhielten sich vollständig wie die entsprechenden der Base aus dem Diketopentamethylen. Aus den salzsauren Lösungen beider Basen wurde durch wässrige Pikrinsäure das Pikrat in feinen, gelben Nadeln gefällt, welche unscharf bei 135° schmolzen; Quecksilberchlorid erzeugte das Quecksilberdoppelsalz in weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt circa 180° und das analog dargestellte, in verfilzten Nadeln ausfallende Goldsalz zersetzte sich gegen 200° . Dass alle Salze des Chlorpyridins unscharfe Schmelz- resp. Zersetzungsproducte zeigen, ist wohl darauf zurückzuführen, dass sich bereits vorher ein Theil der Base verflüchtigt.

Die hiermit bewiesene Thatsache, dass das aus Chlordiketopentamethylen gebildete Chlorpyridin das β -Derivat ist, bestätigt auch ungezwungen die von vornherein wahrscheinliche Annahme, dass bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Orthodiketon die Bindung zwischen den beiden Nachbarcarbonylen gelöst und der Stickstoff zwischen diese beiden Kohlenstoffatome eingeschoben werde; alsdann ergibt sich ohne weiteres, dass in dem neu gebildeten Pyridinringe das Chloratom die β -Stellung zum Stickstoff einnimmt:



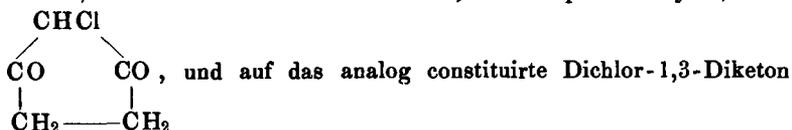
Freilich muss man darauf verzichten, diese Reaction in ihren einzelnen Stadien zu verfolgen. Man könnte sich wohl denken, dass zuerst das Amid einer offenen Aldehydsäure: $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ und aus diesem ein chlorirtes Ketotetrahydropyridin, etwa von der Form $\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}$ entstände; allein experimentell begründet ist diese Annahme nicht; ebenso fehlt auch eine bestimmte Vorstellung, in welcher Weise der Austritt von Wasser und die Reduction von CO zu CH in dem hypothetischen Ketohydroderivat bei seiner Verwandlung in Chlorpyridin erfolgt.

Die Bildung dieses Pyridinderivates stellt in gewissem Sinne eine Ergänzung dar der oben erwähnten Synthese des Chlorpyridins aus Pyrrol nach Ciamician und derjenigen von Chinolinderivaten durch Alkylierung von Indolen nach E. Fischer. Denn wie sich in den beiden letzteren Fällen der Ring C_5N aus dem Ringe C_4N durch Einschlebung eines Kohlenstoffatoms bildet, so entsteht derselbe hier aus dem Ringe C_5 durch Einschlebung eines Stickstoffatoms.

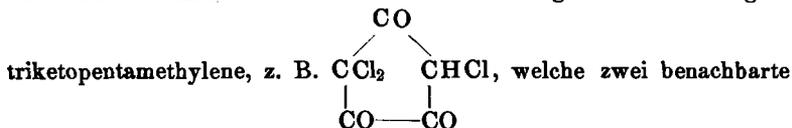
Versuche, diese vereinzelt Reaction zu verallgemeinern und zu modificiren, lagen nahe.

Zunächst wurde die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf das Chlordiketopentamethylen untersucht; man hätte durch dieselbe zu einem pyridinähnlichen Körper gelangen können, in welchem der Stickstoff des Ringes durch Phosphor vertreten wäre. Allein weder beim Durchleiten von Phosphin durch eine mit Essigsäure entfärbte Lösung des gelben Natriumsalzes des Diketons, noch beim directen Erhitzen des Natriumsalzes mit Phosphoniumjodid konnte ein chlorirtes »Phosphopyridin«, $C_5H_4Cl.P$, aufgefunden werden; das Diketon war in allen Fällen nur in ein sprödes Harz verwandelt worden.

Sodann wurde die Einwirkung des Ammoniaks auf andere Ketone des Pentamethylens untersucht; vor allem auf das dem 1,2-Diketon isomere Monochlor 1,3-Diketopentamethylen,

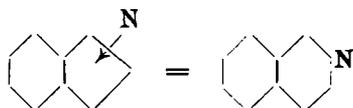


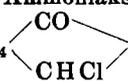
$C_5H_4Cl_2O_2$, Körper, welche bekanntlich auch als indirecte Spaltungsproducte des Phenols erhalten werden; dieselben verkohlen aber beim Erwärmen mit Ammoniak oder Ammonacetat vollständig, ohne eine Spur einer pyridinähnlich riechenden Base zu geben. Zum Gelingen der Reaction scheint also die Gruppe $CO-CO$ erforderlich zu sein. Allein auch die aus Chlor- und Bromanilinsäure hervorgehenden Trihalogen-

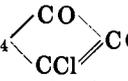


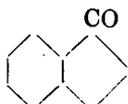
Carbonyle enthalten, reagirten nicht; dieselben blieben selbst beim Zusammenschmelzen mit Ammonacetat unverändert; sie wurden einfach in die Ammonsalze übergeführt, welche letztere sich aus der concentrirten wässrigen Lösung langsam ausschieden. Hier widerstrebt wohl die stärker ausgeprägte saure Natur des Triketons einer Spaltung durch Ammoniak.

Endlich hätte die Durchführbarkeit dieser Reaction ein besonderes Interesse bei Indenderivaten gehabt. Hätte sich der Stickstoff in derselben Weise in den Indenring einschieben lassen, wie in den Pentamethylenring, so würde eine neue Synthese von Isochinolin-derivaten vorgelegen haben:



In dieser Absicht wurden eine ganze Reihe, vor allem der von Zincke aus Naphtalinkörpern dargestellten Indenabkömmlinge der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt, so z. B. das Trichlorketohydrinden, C_6H_4 , das Phenylendichloracetylenketon,

C_6H_5  u. s. w.; desgleichen auch einige Derivate des Tetrahydronaphtalins, welche leicht in solche der Indenreihe übergehen — allein bisher ohne jeden Erfolg, was wohl hier dadurch zu erklären ist, dass keine der bisher bekannten Verbindungen ein Orthodiketon

mit der Gruppe  darstellt.

3. Die Umwandlung des chlorirten Orthodiketopentamethylens in α -Thiophenaldehyd,

welche sich durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nach der empirischen Gleichung



bereits weit unter 100° und zwar sehr glatt vollzieht, steht wohl als Reaction an sich und als Thiophensynthese besonders isolirt da.

Obleich der Process oben mit dem freien Diketon formulirt worden ist, so vollzieht er sich doch viel glatter, d. i. nur unter ganz geringer Verharzung, wenn man statt der durch Essigsäure neutralisirten, d. i. entfärbten Lösung des Natronsalzes, das letztere als solches anwendet, weil hierbei die frei werdende Salzsäure sofort gebunden wird. Man leitet einfach einen Strom von Schwefelwasserstoff in die nicht zu concentrirte Lösung des Natronsalzes und erwärmt vorsichtig. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich dabei dunkelbraun, bleibt aber zunächst noch klar; plötzlich trübt sie sich zwischen 30 und 40° und scheidet viel Oel ab. Schliesslich erhitzt man im Schwefelwasserstrom bis zum Sieden; hierbei geht das Oel leicht mit den Wasserdämpfen über; zurück bleibt nur eine kleine Menge eines spröden Harzes, desselben, welches sich auch beim Kochen der wässrigen Lösung des Diketons allein bildet.

Das Uebergegangene wurde zur Reinigung nochmals destillirt und in ätherischer Verdünnung über Kaliumcarbonat getrocknet. Die rückständige Flüssigkeit roch täuschend wie Bittermandelöl, und enthielt kein Chlor, wohl aber grosse Mengen von Schwefel, konnte also nur ein Thiophenaldehyd darstellen. Dass die α -Verbindung vorlag, zeigte sich zunächst durch das Eintreten aller charakteristischen Farbenreactionen. Das Oel färbte sich durch fuchsinachweifige Säure und durch verdünnte salpetrige Säure roth, beim Erhitzen mit Dimethyl-

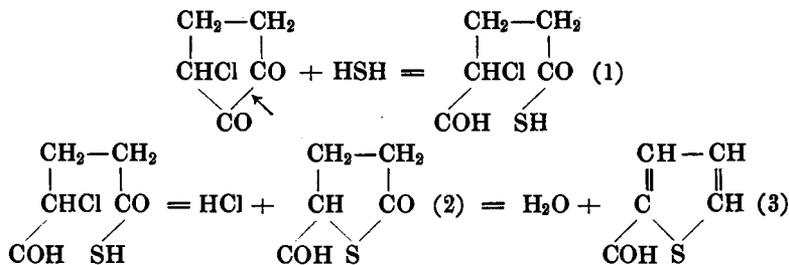
anilin, Chlorpikrin und Zinkchlorid erst grün, dann violett, und gab selbst in Spuren mit Phenol zusammen in Eisessig gelöst, durch Zusatz concentrirter Schwefelsäure zuerst eine grüne, beim Stehen tief dunkel blaugrün werdende Flüssigkeit. Auch oxydirte sich das Oel an der Luft zu α -Thiophensäure, und erzeugte mit Hydroxylamin das bei 128° schmelzende Thiophenaldoxim. Nur das Phenylhydrazon schien sich in einem Punkte abweichend zu verhalten. Die wässrig-alkoholische Lösung des aus Chlordiketopentamethylen gewonnenen Aldehyds erzeugte mit Phenylhydrazinacetat sofort eine dicke, gelblich weisse Fällung; dieselbe schmolz aber schon nach dem Auswaschen und Trocknen über 130° , und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 134.5° , während die bisherige Schmelzpunktsangabe 119° ist. Die Schwefelbestimmung bestätigte, dass reines Thiophenaldehydrazon, $C_4H_3S \cdot CH : N_2HC_6H_5$ vorlag.

Ber. für $C_{10}H_{11}NS$	Gefunden
S 15.9	16.1 pCt.

Um diese abweichende Angabe aufzuklären, wurde nach Biedermann aus Acetothiënon Thiënylglyoxylsäure, aus letzterer Thiophenaldehyd dargestellt¹⁾ und dieses in Hydrazon verwandelt. Allein auch das so erhaltene Product schmolz roh bereits über 130° , rein bei 134.5° . Die Angabe seines Schmelzpunktes zu 119° kann daher wohl nur auf einen Druck- oder Schreibfehler zurückgeführt werden.

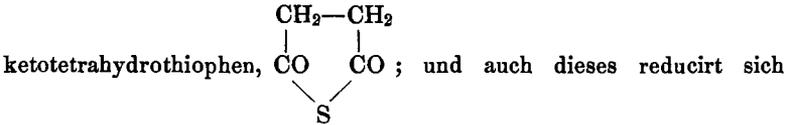
Auch der Process der Verwandlung des Chlordiketopentamethylens in α -Thiophenaldehyd lässt sich, gleich derjenigen in Chlorpyridin, nur im Allgemeinen andeuten.

Sicher ist, dass auch hier durch den Schwefelwasserstoff, wie dort durch das Ammoniak, der Pentamethylenring zwischen den beiden benachbarten Carbonylen geöffnet werden muss; alsdann könnte man eine offene Aldehydthiosäure (1) als Zwischenproduct annehmen; diese würde durch Abspaltung von Salzsäure den C_4S -Ring schliessen, und das so gebildete Ketotetrahydrothiophenaldehyd (2) unter Ausstossung von Wasser und intermoleculare Reduction des CO zu CH zu α -Thiophenaldehyd (3) umgewandelt werden:



¹⁾ Diese Berichte XIX, 636.

Uebrigens lässt sich hiernach wenigstens eine gewisse Analogie dieser Synthese des Thiophenlaldehyds mit derjenigen des Thiophens aus Bernsteinsäure nach Volhard erkennen; denn wie bei ersterer noch obiger Formulirung durch intermoleculare Atomverschiebung der Ring des Ketotetrahydrothiophens in den des Thiophens umgewandelt wird, so bildet sich bei der letzteren auch zuerst ein Derivat des tetrahydrirten Ringes; denn das sogen. Succinylsulfid ist eben $\alpha\alpha'$ -Di-



unter Verwandlung beider Hydroxylgruppen zu CH, d. i. es bildet Thiophen.

Auch diese Synthese hat sich bisher nicht verallgemeinern lassen; insbesondere gelang es nicht, durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf das Chlordiketopentamethylen Selenophenlaldehyd zu erhalten.

Immerhin sind nunmehr Repräsentanten der verschiedensten Körperklassen durch eine Reihe von Uebergängen mit einander verbunden worden. Es lassen sich, wie früher ermittelt worden ist (vergleiche die Spaltungsproducte des Phenols und der Chloranilsäure) Benzolderivate in Carbonsäuren des Pentamethylens, und diese wieder in Fettkörper mit 6 Kohlenstoffatomen verwandeln. Die hier mitgetheilten Thatsachen erweisen ferner die Möglichkeit, Körper der Reihe des Pentamethylens zu der des Benzols zurückzuverwandeln, aber auch in diejenige des Pyridins und Thiophens überzuführen; die beiden letzterwähnten Reactionen stellen natürlich auch, da das betr. Pentamethylenderivat aus Phenol erhalten wird, eine indirecte Umwandlung dar von Benzol in Pyridin und in Thiophen.

Bei Ausarbeitung der Synthese der Chlorbromanilsäure bin ich durch Hrn. C. Hoffmann, bei derjenigen des Pyridin- und Thiophenkörpers durch Hrn. Dr. E. Hagenbach aufs erfolgreichste unterstützt worden. Beiden Herren statue ich hierdurch meinen besten Dank ab.

Zürich, im October 1889.