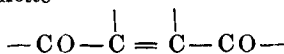


## 224. G. Ciamician und A. Angeli:

## Ueber die Oxydationsproducte gebromter Thiophene und die Constitution der Tetrolringe.

(Eingegangen am 27. April.)

Vor Kurzem haben wir gezeigt<sup>1)</sup>, dass bei der Oxydation gebromter Thiophene mit Salpetersäure Verbindungen entstehen, welche die gemeinsame Atomkette



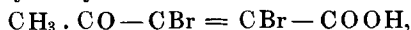
enthalten. In der vorliegenden Abhandlung möchten wir nun unsere damaligen Beobachtungen vervollständigen.

Zunächst ist zu bemerken, dass das aus dem Tetrabromthiophen erhaltene Dibrommaleinanhydrid trotz wiederholter Destillation im trockenen Kohlensäurestrom und Krystallisation aus Benzolligroin den Schmelzpunkt 117—118° zeigte, während der Schmelzpunkt des Anhydrids der Dibrommaleinsäure bisher allgemein zu 114—115° angegeben wurde.

Die Reinheit unseres Präparates wird durch die folgende Analyse verbürgt.

	Gefunden	Ber. für C <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Br	62.58	62.50 pCt.

Wir haben ferner weitere Versuche angestellt, um die Constitution der aus dem α-Tribromthiotolen erhaltenen Verbindung, die als Dibromacetylacrylsäure,



aufgefasst wurde, mit Sicherheit zu ermitteln.

Reducirt man diese Säure mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung, so erhält man durch Ausäthern eine ölige Flüssigkeit, welche noch bromhaltig ist. Um dieses Product in eine besser charakterisirte Verbindung überzuführen, haben wir es in Chloroformlösung bromirt, und es ist uns in der That gelungen, durch Verdampfung des Lösungsmittels ein rasch erstarrendes Oel zu bekommen. Die Reinigung der Verbindung bietet keine Schwierigkeiten, und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform bildet sie farblose Nadelchen, welche bei 114—115° schmelzen. Dieselben haben die Zusammensetzung und die Eigenschaften der gewöhnlichen Dibromlävulinsäure.

	Gefunden	Ber. f. C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Br	58.62	58.40 pCt.

Die Lage der Bromatome<sup>2)</sup> in derselben ist zwar noch nicht mit Sicherheit ermittelt, doch ist diese Frage für uns nicht von Belang,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV. 74.

<sup>2)</sup> Wolff, Ann. Chem. Pharm. 260, 85.

weil die Bildung eines Lävulinsäurederivates aus unserer Verbindung schon hinreicht, um ihre Constitution zu bestimmen.

Es schien uns von Interesse, auch die Wirkung anderer Oxydationsmittel auf gebromte Thiophene zu untersuchen, und haben wir zunächst das Tetrabromthiophen mit Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydirt. Die Reaction ist jedoch in diesem Falle keine einfache, und der dabei gebildete Körper entsteht in so kleiner Menge dass wir bis jetzt nur seine Zusammensetzung ermitteln konnten.

Kocht man Tetrabromthiophen in essigsaurer Lösung mit Chromsäureanhydrid (auf je 3 g Bromthiophen, in 50 ccm 90 procentiger Essigsäure gelöst, wurden 5 g Chromsäure verwendet) unter langsamer Zugabe des letzteren, so scheidet sich unter Entwicklung von Bromdämpfen gegen Ende der Operation ein rothgelbes, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich und konnte nur aus viel siedendem Xylol umkrystallisirt werden.

Wir haben sowohl das rohe als auch das gereinigte Präparat analysirt und dabei übereinstimmende Zahlen erhalten, welche die Formel



wahrscheinlich erscheinen lassen.

	Gefunden				Ber. für $\text{C}_9\text{Br}_4\text{S}_2\text{O}_2$
C	20.78	20.48	—	—	20.61 pCt.
H	0.89 <sup>1)</sup>	0.27	—	—	— »
Br	—	61.32	61.60	—	61.07 »
S	—	12.46	12.43	12.46	12.21 »

Dieser Körper, welcher beim Erhitzen im Röhrchen bei 310° noch nicht schmilzt, sublimirt auf dem Platinblech unter Zersetzung. Er löst sich in siedender Kalilauge unter Braunfärbung; beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entwickelt er Schwefelwasserstoff.

In den rothgefärbten Mutterlaugen, welche bei der Krystallisation aus Xylol zurückbleiben, ist ein anderer Körper in geringer Menge enthalten, der aus den eingeeengten Lösungen auf Zusatz von Petroläther in gelben Flocken herausfällt. Das  $\alpha$ -Tribromthiotolen giebt bei der Oxydation mit Chromsäure ebenfalls eine rothe, schwerlösliche Verbindung, welche mit der eben beschriebenen die grösste Aehnlichkeit zeigt.

In unserer oben erwähnten Mittheilung haben wir die Absicht ausgesprochen, die Oxydation der gebromten Thiophene mit Salpetersäure quantitativ zu verfolgen. Die Versuche, welche wir in dieser Hinsicht bis jetzt ausgeführt haben, lassen jedoch keine einfache

<sup>1)</sup> Diese Wasserstoffbestimmung ist durch einen Zufall zu hoch ausgefallen.

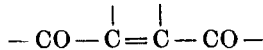
Deutung zu und enthalten wir uns daher, dieselben näher zu beschreiben.

Wir möchten noch erwähnen, dass die Oxydation des  $\alpha\alpha'$ -Dibromthioxens und des  $\alpha\alpha'$ -Methylphenyltribromthiophens keine günstigen Resultate ergeben hat. Bei der Behandlung mit Salpetersäure entstehen dabei halb feste oder amorphe Körper, deren Reinigung die grössten Schwierigkeiten darbietet.

Wir werden trotzdem unsere Untersuchungen über die Oxydation der Thiophenderivate fortsetzen und hoffen durch Abänderung der Versuchsbedingungen bessere Ergebnisse zu erzielen.

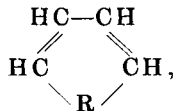
Zum Schlusse sei uns gestattet, die Frage nach der Constitution der Tetrolringe mit einigen Worten zu berühren, die wir einer ausführlicheren Abhandlung, welche demnächst in der Gazzetta chimica erscheinen wird, entlehnen.

Aus dem Verhalten der gebromten Tetrolkörper<sup>1)</sup> bei der Oxydation ergibt sich sowohl aus unseren als auch aus den Beobachtungen anderer Chemiker<sup>2)</sup>, dass alle diese Körper dabei ein übereinstimmendes Verhalten kundgeben, indem sie die Bildung von Verbindungen veranlassen, welche die gemeinsame Atomkette



enthalten. Die Annahme, dass die Thiophen-, Pyrrol- und Furfurankerne eine gleichartige Constitution besitzen, erscheint somit als sehr angemessen. Wenn man sich aber fragt, ob auch die Configuration dieser Ringe eine übereinstimmende sei, so muss man nach unserer Ansicht dies entschieden verneinen.

Zur Darstellung der Tetrolringe eignet sich am besten die Formel:



welche aber, wenn man sie glyptisch auffasst, sehr verschiedene Deutungen zulässt.

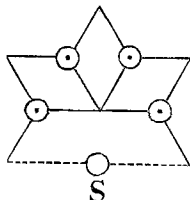
Zunächst ist hervorzuheben, dass die Verbindungen, welche der Tetrolgruppe angehören, ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen, welches den Eigenschaften verschiedener Körperklassen der Benzolreihe entspricht. Während bekanntlich das Thiophen und die meisten seiner Derivate sich enge an das Benzol und an die festesten Benzolabkömmlinge anschliessen, zeigen Pyrrol und Furfuran die Charaktere,

<sup>1)</sup> Unter dem Sammelnamen Tetrolkörper verstehe ich die Derivate des Thiophens, Pyrrols und Furfurans. Ciamician.

<sup>2)</sup> Siehe Ciamician und Silber, diese Berichte XX, 2594; Hill und Sanger, Ann. Chem. Pharm. 232, 42 und diese Berichte XXIII, 452.

welche den lockeren Benzolverbindungen eigen sind. Wie man sieht, lassen sich auf diese Weise auch für die Tetralkörper jene Ansichten verwerthen, welche kürzlich von Baeyer in seinem Vortrage <sup>1)</sup> über die Constitution des Benzols vertreten hat.

Das Thiophen würde sich in seiner Configuration dem »idealen Benzol« nähern, und wenn man die Kekulé'schen Modelle verwendet, würde seine Molekel folgendermaassen zu construiren sein <sup>2)</sup>:



Die Rolle des Schwefelatoms kann darin verschieden sein, je nachdem man dasselbe als zwei- oder mehrwerthig auffasst; wir glauben jedoch, dass die Annahme eines zweiwerthigen Schwefels vorzuziehen ist. Jedenfalls müssen die Dimensionen des Schwefelatoms derartige sein, dass sie den Schluss der ringförmigen Kette in der Parastellung gestatten.

Wenn man diese Configuration durch Formeln ausdrücken will, so sieht man, dass beide Schemata:



zugleich derselben gerecht werden.

Anders beim Pyrrol und Furfuran. — Hier haben die Doppelbindungen eine andere Lage, entsprechend der Form des Benzolringes bei den losen Benzolderivaten.

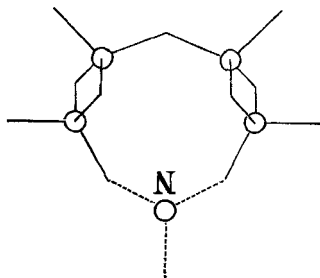
Wenn man den Pyrrolring mit dem Kekulé'schen Modelle construiren will, so muss man die Dimensionen des Stickstoffatoms berücksichtigen. Dieselben lassen sich aber aus dem Pyridinring herleiten. Im Pyridin ist ein Stickstoffatom an die Stelle eines Kohlenstoffatoms des Benzolringes getreten, ohne die wesentlichen Merkmale des Gebildes zu zerstören <sup>3)</sup>. Die Annahme, dass die Wirkungssphäre des Stickstoffatoms von jener eines Kohlenstoffatoms nicht sehr verschieden sei, erscheint daher als die einfachste und angemessenste. »Giebt man aber dieses zu, so genügt ein Blick auf das Modell, um ofort zu erkennen, dass die Dimensionen des Stickstoffatoms nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1285.

<sup>2)</sup> Siehe auch von Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 245, 123.

<sup>3)</sup> Siehe auch Guthzeit und Dressel: Ann. Chem. Pharm. 262, 104.

ausreichen, den Schluss des Tetrolringes zu bewirken, wenn die Doppelbindungen im Pyrrolring dieselbe Lage behalten, die sie im Thio-phenring besitzen. Die centriscbe Form muss aufgegeben werden, und die Configuration des Pyrrolringes wird eine andere, entsprechend der folgenden Figur:



Im Pyrrolring sind daher zwei doppelte Bindungen anzunehmen. Aehnlich liegen die Verhältnisse im Furfuranring, die doppelten Bindungen tragen hier den Charakter, den sie in der Fettreihe besitzen. Die Brenzschleimsäure addirt leicht Halogene und wird durch Permanganat<sup>1)</sup> in der Kälte oxydirt. Es ist daher anzunehmen, dass die Doppelbindungen, wie in den hydrirten Phtalsäuren in Ebenen liegen, die senkrecht zur Ebene des Ringes stehen. Die Configuration des Furfurans wird sich daher jener des Pyrrols anschliessen.

Bologna, den 25 April 1891.

## 225. A. Fock und K. Klüss: Zur Kenntniss der thioschwefelsauren Salze.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. April.)

### Kalium - Quecksilbersalze.

Trägt man frisch gefälltes Quecksilberoxyd in eine Lösung von thioschwefelsaurem Kalium, so löst sich dasselbe unter Erwärmung auf und es bilden sich Doppelverbindungen der Thiosulfate des Kaliums und Quecksilbers. Beim Verdunsten einer solchen stark alkalisch gewordenen Lösung auf dem Wasserbade wurde zunächst ein recht beständiges Salz erhalten, das sich aus Wasser unverändert umkrystallisiren lässt und sich am Lichte nicht schwärzt.

Die Analyse ergab für dieses Salz die Zusammensetzung  
 $5 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3, 3 \text{HgS}_2\text{O}_3.$

<sup>1)</sup> Siehe auch von Baeyer: Ann. Chem. Pharm. 245, 149.