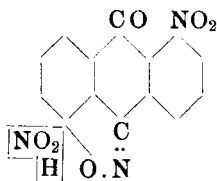


ausgeschieden hatte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Kochen mit Thierkohle bekommt man schöne, lange, rosafarbige Prismen. Es ist in Alkohol und Eisessig mit rother Farbe mässig löslich, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, in Alkalien mit gelbrother Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 253°, wo das Oxim sich plötzlich zersetzt.

Analyse: Ber. Procente: C 53.67, H 2.24, N 13.41.

Gef. » » 53.18, » 2.61, » 13.26.

Da bei diesem Monoxim eine Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Keto-  
gruppe stand,



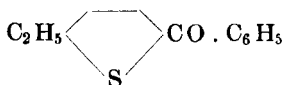
so versuchte ich, in der oben angegebenen Weise, eine Abspaltung der Nitrogruppe unter gleichzeitiger Ringbildung. Jedoch erwies sich die Nitrogruppe als sehr fest sitzend. Selbst eine concentrirte Lösung von Natriumäthylat vermochte dieselbe nicht abzuspalten.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

#### 472. Julius Marcusson: Ueber Spaltungen in der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer habe ich versucht, die bei den Orthoderivaten der Benzolreihe beobachtete Indoxazenreaction auch in der Thiophenreihe durchzuführen. Dazu war es nöthig, substituirte Thiophene darzustellen, welche den Rest CO neben einem Halogen oder einer Nitrogruppe enthalten. Hierbei machte ich die überraschende Beobachtung, dass es schlechterdings unmöglich ist, derartige Körper in der Thiophenreihe zu erhalten. Wie immer man versucht, Brom neben CO zu bringen, tritt vollkommene Spaltung ein. Dass hierbei aus Carboxyldderivaten leicht Kohlensäure, oder aus Benzoylthiophen Benzoylbromid abgespalten wird, war zwar nicht vorauszusehen, entbehrte aber nicht der Analogieen. Dass aber selbst aus dem Ketone



beim Versuch, dasselbe zu bromiren, glatt Tetrabromthiophen er-

halten wird, dass also nicht nur Benzoyl, sondern selbst Aethyl abgespalten wird, hat mich in hohem Maasse überrascht.

Im Folgenden lasse ich die Einzelheiten meiner Versuche folgen.

Versuche zur Darstellung von Orthobrombenzoylthiophen.

Das Phenylthiänylketon erhält man, wenn man nach Comey's<sup>1)</sup> Vorschrift mit unzureichenden Mengen Aluminiumchlorid arbeitet, nur in ungenügender Ausbeute. Auch lässt es sich nur sehr schwer mit Wasserdampf übertreiben. Viel besser kommt man zum Ziele, wenn man gleiche Moleküle Thiophen und Aluminiumchlorid und einen Ueberschuss von Benzoylchlorid anwendet. Um Verharzung zu vermeiden, empfiehlt es sich, statt auf dem Wasserbade zu erwärmen, durch mehrstündiges Stehenlassen im directen Sonnenlichte die Reaction zu Ende zu führen.

Die Reinigung des Ketons geschieht am besten durch Fractioniren. Bei ca. 300<sup>o</sup> geht es als schwach gelb gefärbtes Oel über, das schnell zu nadelförmigen Krystallen erstarrt.

#### Bromirung des Ketons.

Das Phenylthiänylketon lässt sich leicht in ein Dibromsubstitutionsproduct überführen, wenn man es mit etwas überschüssigem Brom eine Zeit lang stehen lässt, dann ein wenig auf dem Wasserbade erwärmt, mit Natron überschüssiges Brom fortnimmt und ausäthert. Schon beim Verdunsten des Aethers, in dem der Körper ziemlich schwer löslich ist, scheiden sich hübsche weisse Nadeln aus, die zwischen 75—76<sup>o</sup> schmelzen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein vom Schmelzpunkt 80<sup>o</sup> erhalten werden.

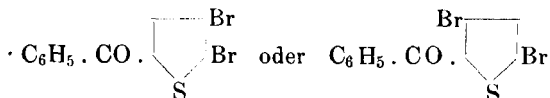
Analyse: Ber. Procente: Br 46.25.

Gef. » » 46.39.

Zweifellos sind beide Bromatome in den Thiophenkern getreten, da die Benzoylgruppe der Benzophenone nach Untersuchungen von V. Meyer und Ed. Hoffmann erst bei 150<sup>o</sup> im Rohr bromirt wird. Zudem wird weiter unten der exacte Beweis geführt werden.

#### Constitution des Bromids.

Der neue Körper kann die Constitution haben:



Die dritte, noch möglich erscheinende Formel ist ausgeschlossen, da bei allen Substitutionen in der Thiophenreihe ausnahmslos zuerst die  $\alpha$ -Stellung [dem Schwefel benachbart] besetzt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 790.

Formel II enthält ein Bromatom in Orthostellung zur Ketogruppe. Es erschien daher möglich, dass das zugehörige Oxim die Indoxazenspaltung zeigen würde.

#### Oxim des Dibromthiänylphenylketons.

Das Oxim wurde dargestellt durch 8-stündiges Erhitzen des Ketons mit 3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und der doppelten Menge Alkohol im Rohr bei 120°. Es resultirt eine schwach bräunlich gefärbte Lösung, die, in Wasser gegossen, schnell zu einem Krystallkuchen erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet das Oxim feine Nadeln, die bei 176° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 4.00.  
Gef. » 4.17.

In verdünntem Aetznatron ist das Oxim wenig löslich, leichter in concentrirtem, doch scheidet sich dann sehr rasch das schwer lösliche Natriumsalz aus, das auf Zusatz von wenig Wasser wieder in Lösung geht.

#### Prüfung auf Abspaltung von Bromwasserstoff.

0.2 g des Oxims wurden mit der 5-fachen Menge chemisch reinen Natrons in concentrirter Lösung drei Stunden lang gekocht. Bromwasserstoffabspaltung konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Auf Zusatz von Säure schied sich wieder das unveränderte Oxim ab. Es steht also offenbar keins der beiden Bromatome in Orthostellung zur Ketogruppe, der Körper entspricht mithin wahrscheinlich der oben gegebenen Formel I, wenn man, wie ich es ohne Bedenken thue, die in der Benzolreihe so vielfach bestätigte Regelmässigkeit der Indoxazenebildung als Mittel zur Stellungsbestimmung verwerthet.

Das Oxim bildet eine schön krystallisirende Acetylverbindung, die man durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, Eingiessen in Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol in Form feiner Nadelchen vom Schmelzpunkt 109° erhält. Durch Kochen mit alkoholischem Kali geht die Acetylverbindung wieder in das gleiche Oxim über.

#### Weitere Einwirkung von Brom auf das Dibromid.

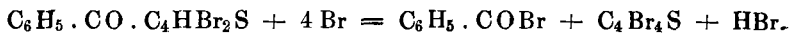
Ich bemühte mich nun, ein Tribromid zu erhalten. In diesem musste ja die Orthostellung besetzt sein und es war daher das Eintreten der Reaction zu erwarten. Ich liess deshalb reines Bromketon 8 Tage im zugeschmolzenen Rohr mit überschüssigem Brom bei Zimmertemperatur stehen. Es zeigte sich dann, dass ein geringer Theil in einen Körper vom Schmelzpunkt 115° übergeführt war, während das Meiste unverändert blieb.

Denselben Körper erhielt ich in guter Ausbeute, als ich das Dibromid einige Stunden mit Brom im Rohr auf 100° erhitze. Er krystallisirte jetzt schon aus heisser alkoholischer Lösung in langen, glänzenden Spiessen.

Der Körper erwies sich zu meiner Ueberraschung als

T e t r a b r o m t h i o p h e n .

Die Reaction verläuft folgendermaassen:



Analyse: Ber. Procente: Br 80.00, S 8.00.

Gef. » » 80.10, » 8.04.

Die Spaltung ist um so bemerkenswerther, als sie in directem Widerspruch zu stehen scheint mit den bisherigen Beobachtungen, wonach aus Dibromthiophen durch Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Bromatom eliminirt wird unter Bildung des auch aus Monobromthiophen entstehenden Monobromacetothienons. Hier haben wir also gerade den umgekehrten Fall, die Verdrängung der Benzoylgruppe durch Brom.

N i t r i r u n g d e s D i b r o m t h i e n y l p h e n y l k e t o n s .

Es schien nun noch möglich, durch Nitriren des Dibromids die noch freie Orthostellung zu besetzen, um dann die Abspaltung der Nitrogruppe zu versuchen, die ja nach den Versuchen von List noch weit leichter als diejenige des Broms erfolgt.

Zur Nitrirung wird das Keton in mit Kältemischung umgebene rauchende Salpetersäure eingetragen. Die erhaltene Flüssigkeit wird auf Eis gegossen, wobei sich eine stark harzige Masse ausscheidet; man äthert aus und verdunstet den Aether. Durch starke Kühlung kann man den Rückstand, der stark nach Brompikrin riecht, halb fest bekommen; durch wiederholtes Abpressen auf Thon und mehrfaches Auskochen mit Wasser gewinnt man dann daraus eine kleine Menge schöner weisser Krystallnadelchen, die, falls ein grösserer Ueberschuss von Salpetersäure angewandt war, bei 140° schmolzen, im andern Falle bei 120—121°. Beide Körper waren frei von Halogen und Schwefel und erwiesen sich bei der Behandlung mit Soda als echte Säuren. Der niedrig schmelzende Körper sublimirt sehr leicht, schon auf dem Wasserbade, und erwies sich hierdurch, sowie durch den Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften als Benzoësäure.

Der hochschmelzende Körper war Metanitrobenzoësäure, deren Schmelzpunkt bei 140—141° liegt.

Es ist also der Thiophenkern durch die Salpetersäure vollständig zerstört, was mich zunächst überraschte, da sich Acetothienon glatt in ein Mono- und Dinitroproduct überführen lässt.

S t e l l u n g d e r B r o m a t o m e .

Durch den Nachweis der Benzoësäure, bezw. Nitrobenzoësäure ist nun auch der exacte Beweis geführt, dass beide Bromatome des

Dibromthiénylphenylketons in den Thiophenkern und nicht in den Benzolkern getreten sind.

Beide Spaltungen, sowohl die durch Brom, wie die durch Salpetersäure hervorgerufene, weisen darauf hin, dass ein dritter negativer Substituent nicht neben eine CO-Gruppe in den Thiophenkern einzutreten vermag. Die Ursache der Spaltung kann eine doppelte sein. Entweder sie wird hervorgerufen durch die Häufung der negativen Radicale, oder sie beruht auf der Unfähigkeit einer negativen Gruppe, in die Orthostellung zur Ketogruppe zu treten.

Um dies zu entscheiden, musste ich von einem im Thiophenkern alkylirten Keton ausgehen. Dies enthält nur noch zwei Wasserstoffatome im Thiophenkern. Zeigte es ebenfalls dieselbe eigenthümliche Spaltung, so konnte diese nicht an der Häufung negativer Radicale, liegen, sondern musste ihren Grund darin haben, dass das Brom nicht die Orthostellung neben Carbonyl einzunehmen vermag.

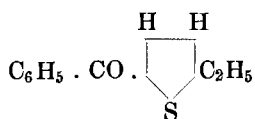
#### Synthese des Benzoyläthylthiophens.

Da grössere Mengen  $\alpha$ -Methylthiophen schwer zu beschaffen sind, wählte ich als Ausgangsproduct das  $\alpha$ -Aethylthiophen.

Das Benzoyläthylthiophen erhält man daraus in derselben Weise, welche ich oben beim Phenylthienylketon beschrieben habe. Es stellt im unreinen Zustande ein dunkelbraunes Oel dar. Man reinigt es am besten durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf, wodurch man es hellgelb erhält. Aus 13 g Aethylthiophen erhielt ich 16 g Keton.

Analyse: Ber. Procente: S 14.81.  
Gef. » » 15.10.

Der Körper hat die Formel



#### Einwirkung von Brom.

Um bei der Bromirung Verharzung zu vermeiden, schüttelt man zuerst mit Bromwasser und lässt dann unter Eiskühlung Brom hinzufliessen. Nach etwa einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Masse zu einem Krystallkuchen erstarrt, den man auf Thon abpresst und aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Körper ist in heissem Alkohol schwer löslich und schießt in langen seidenglänzenden Nadeln an. Diese Eigenschaften, sowie der Schmelzpunkt von 115—116° erwiesen die Substanz wiederum als Tetrabromthiophen.

Analyse: Ber. Procente: Br 80.00.  
Gef. » » 80.12.

Dieses Resultat ist im hohen Maasse überraschend. Ich hatte allerdings Abspaltung der Benzoylgruppe und Bildung von Tribromäthylthiophen erwartet; dass aber auch die Aethylgruppe, zumal in der Kälte, eliminirt würde, war nicht vorauszusehen.

#### Einwirkung von Bromwasser.

Ich versuchte jetzt noch, durch Bromirung unter möglichst gelinden Reactionsbedingungen zu dem gebromten Keton zu gelangen. Schüttelt man das Benzoyläthylthiophen mit Bromwasser, so resultirt ein Oel, das durch Behandeln mit Wasserdampf von unangegriffenem Keton befreit und durch Kochen seiner ätherischen Lösung mit Thierkohle von hellgelber Farbe erhalten werden kann. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: Br 27.11, S 10.85.  
Gef. » » 29.81, » 10.65.

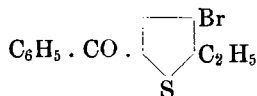
Es liegt also zweifellos das Monobromid



vor. Der etwas zu hohe Bromgehalt weist darauf hin, dass schon ein Theil gespalten war, und in der That lässt sich das Monobromid durch weiteres Schütteln mit Bromwasser in Tetrabromthiophen überführen. Das dibromirte Keton lässt sich also nicht darstellen.

#### Constitution des Monobromids.

Um die Stellung des einen Bromatoms festzustellen, kochte ich das Monobromid vier Stunden mit salpetersaurem Hydroxylamin und chemisch reinem Natron, konnte jedoch keine Abspaltung constatiren. Der Körper enthält also das Brom in Metastellung zur Ketogruppe entsprechend der Formel:

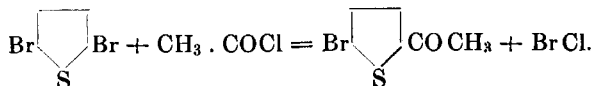


Nach diesen Versuchen kann es wohl kaum mehr zweifelhaft sein, dass in der That eine Gesetzmässigkeit vorliegt, wonach im Thiophen Brom nicht die Orthostellung zur Carbonylgruppe einzunehmen vermag. Denn durch die letzten Versuche ist auch nachgewiesen, dass die Anhäufung negativer Gruppen nicht die Ursache der Spaltung sein kann.

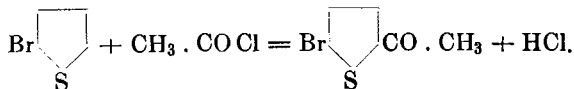
Dies Gesetz findet eine Stütze und giebt zugleich eine Erklärung für eine Reihe von Reactionen, die früher nicht recht verständlich waren.

Lässt man auf Dibromthiophen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Acetylchlorid einwirken, so wird, wie Gattermann und

Römer s. Z. nachwies, ein Bromatom eliminirt und die Acetylgruppe tritt an dessen Stelle. Der Vorgang ist folgender:



Aus Monobromthiophen dagegen wird kein Brom abgespalten, sondern es bildet sich glatt das gleiche Keton wie aus Dibromthiophen.

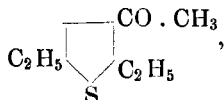


Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass die Abspaltung im ersteren Falle auf derselben Ursache beruht, wie die oben von mir beobachteten Spaltungen. Die Acetylgruppe müsste ja, falls sie ohne Abspaltung in das Dibromthiophen einträte, die Orthostellung zu einem der beiden Bromatome einnehmen, was sie nach meinen Beobachtungen nicht vermag.

Die gleichen Reactionen treten nach Gattermann und Römer auch mit Dijod- und Dichlorthiophen ein.

Tribromthiophen ist dementsprechend überhaupt nicht im Stande, eine Acetylverbindung zu bilden. Denn wenn hier auch ein Bromatom verdrängt würde, müsste die Ketogruppe doch noch immer zu einem der beiden übrigen in Nachbarstellung treten. Auch die älteren Beobachtungen stehen also in guter Uebereinstimmung mit meinen Befunden.

Wollte man einwenden, der Grund für die Eliminirung des Broms aus Dibromthiophen beruhe nur auf der grossen Neigung der Ketogruppe, die  $\alpha$ -Stellung einzunehmen, so stände dem die Thatsache entgegen, dass man ganz glatt aus  $\alpha$ - $\alpha$ -Diäthylthiophen ein in  $\beta$ -Stellung acetylirtes Diäthylthiophen,



erhalten kann, obwohl doch die Aethylgruppe, wie viele Fälle aus der Benzolreihe erweisen, durch das Aluminiumchlorid weit leichter abzuspalten wäre als Brom. Zu den positiven Alkylgruppen kann die Carbonylgruppe eben jede Stellung einnehmen.

Durch dies Gesetz finden die beiden scheinbar einander widersprechenden Reactionen, Abspaltung von Brom aus Dibromthiophen durch die Acetylgruppe und die Eliminirung der Benzoylgruppe aus Benzyläthylthiophen durch Brom eine einheitliche Erklärung.

Sicher wirkt Brom energischer als Acetylchlorid; dass dennoch Brom durch die Acetylgruppe verdrängt wird, ist auf den Einfluss des Aluminiumchlorids zurückzuführen.

#### Nitrirung des Benzoyläthylthiophens.

Zum Schluss versuchte ich noch, eine Nitrogruppe in das Benzoyläthylthiophen einzuführen. Da hier die Ortho- und Metastellung zur Ketogruppe frei ist, musste es möglich sein, zu einem Mononitroproduct zu gelangen, was beim Dibromthionylphenylketon, das die Metastellung besetzt hat, ja nicht möglich war.

Man verfährt folgendermaassen: Zu dem Keton lässt man unter Wasserkühlung tropfenweise rauchende Salpetersäure fliessen, giesst in Wasser und lässt einige Zeit stehen. Das anfangs gebildete Oel ist dann zu einem Krystallkuchen erstarrt, der auf Thon abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $117^{\circ}$ .

Analyse: Ber. Procente: N 5.36, S 12.26.

Gef. » » 5.40, » 12.21.

Der Körper hat also die Formel:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_4H \cdot NO_2(C_2H_5)S$ .

#### Verhalten des Körpers.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Körpers mit einer Spur Natriumhydroxyd, so erhält man eine prächtig violette Färbung, die durch Verdünnen mit Wasser in Roth übergeht, während Alkoholzusatz sie erhält. Gegen überschüssiges Alkali ist sie beständig. Diese schöne Farbenreaction entspricht durchaus dem von Victor Meyer studirten Verhalten des Dinitrothiophens gegen Alkalien, wobei die prachtvollere Rothfärbung auf Bildung eines Alkalisalzes beruht.

Nach längerem Kochen mit Hydroxylamin und alkoholischem Kali konnte jedoch keine Abspaltung von salpetriger Säure nachgewiesen werden. Das gebildete Oxim bleibt auch nach dem Verdampfen des Alkohols vollkommen gelöst und kann durch Säure wieder ausgefällt werden. Die Nitrogruppe hat also entsprechend dem vorher beschriebenen Versuche mit Brom die Metastellung zur Ketogruppe eingenommen.

Verhalten des Broms gegenüber einer Carboxylgruppe.

$\alpha$ -Thiophensäure lässt sich bekanntlich leicht dibromiren. Nach meinen Erfahrungen musste ich annehmen, dass es unmöglich sei, sie zu tribromiren, dass vielmehr Spaltung in Kohlensäure und Tetrabromthiophen eintreten werde. Diese Annahme hat sich durchaus bestätigt.



### Einwirkung von Brom auf Dibromthiophensäure.

Dibromthiophensäure ist nach den Angaben von Bonz<sup>1)</sup> leicht darzustellen. Ein  $\frac{1}{2}$  g derselben erhitze ich im Rohr mit überschüssigem Brom mehrere Stunden auf 100°. Dann wurde das Brom verdampft und der Rückstand mit wässrigem Ammoniak gekocht, wodurch etwas unangegriffene Dibromthiophensäure, die durch ihren Schmelzpunkt leicht identificirt werden konnte, ausgezogen wurde. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt und so in prächtigen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 116° erhalten, die alle charakteristischen Eigenschaften des Tetrabromthiophens zeigten.

So ist auch für die im Thiophenkern enthaltene Carboxylgruppe der Nachweis geführt, dass sie Halogen in Orthostellung nicht aufzunehmen vermag.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

### 478. F. W. Schlieper: Ueber Halogenentziehung bei substituirten Phenolen.

(Eingegangen am 5. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Jahren constatirte Pfaff im Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer in Zürich, dass das gebromte *m*-Nitrophenol durch Zinnchlorür mit der grössten Leichtigkeit entbromt und in Amidophenol verwandelt wird. Ich habe vor  $1\frac{1}{2}$  Jahren das Studium dieser Erscheinung auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer aufgenommen und über meine Versuche bereits in einer ersten Mittheilung im vorigen Jahre berichtet (diese Berichte 25, 552).

Ich zeigte, dass die Angabe Pfaff's richtig ist und dass auch der Methyläther des Phenols, entgegen seither erschienenen anderweitigen Angaben, das gleiche Verhalten zeigt. Er wird durch Zinnchlorür entbromt und in *m*-Anisidin übergeführt. Im Gegensatz zu diesem eigenthümlichen Verhalten des gebromten Meta-nitrophenols steht dasjenige seiner Stellungsisomeren. Gebromtes Ortho- und Para-nitrophenol sowie deren Aether werden durch Zinnchlorür nicht entbromt, sondern in die entsprechenden, bromhaltigen Amidkörper übergeführt.

Da es sich also um ein abnormes Verhalten gerade der Derivate des Meta-nitrophenols handelt, schien es von Interesse, die Erscheinung weiter zu verfolgen und wenn möglich ihre Ursache zu ermitteln. Ich habe daher zunächst geprüft, wie sich die entsprechenden Chlor- und Jodverbindungen verhalten, ferner die Stellung des

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 548.