

Blättchen abscheidet. Nach Wiederholung dieser Operation schmilzt sie bei 303—304°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}O_2N$.

Procente: C 58.74, H 9.09, N 9.86.

Gef. » » 58.40, » 9.15, » 9.50.

Die Hexahydro-*p*-amidobenzoësäure reagirt wie die übrigen bisher dargestellten Amidohexamethylencarbonsäuren neutral und ist daher ebenfalls eine betaïnartige Verbindung.

In Alkohol, Aether, Essigäther und Ligroïn ist sie kaum löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure fällt mit Silbernitrat das Silbersalz als körniger Niederschlag aus, mit Kupfersulfat entsteht ein blaugrünes Kupfersalz.

Diese Arbeit wird fortgesetzt.

523. A. Töhl und K. Schultz:

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromthiophene.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock].

(Eingegangen am 6. October.)

Vor Kurzem ist von dem Einen von uns gezeigt worden¹⁾, dass die Art der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Thiophen besonders von der Concentration derselben abhängig ist. Während die gewöhnliche Schwefelsäure das Thiophen in eine unlösliche amorphe Masse verwandelt, giebt ganz schwach rauchende Säure neben Dithienyl glatt die Sulfosäure. Auch bei den Bromthiophenen giebt sich ein grosser Unterschied zu erkennen, je nachdem concentrirte oder rauchende Schwefelsäure angewandt wird.

Wir haben neben der directen Sulfonirung der angewandten Bromthiophene und neben der Bildung bromirter Dithienyle, wie solche ja nach den von Töhl und Eberhardt²⁾ beim Chlorthiophen gemachten Beobachtungen zu erwarten war, noch eine Uebertragung von Brom, also die Bildung von höher und niedriger bromirten Thiophenen beobachtet. Die Bromthiophene zeigen also neben der eigenthümlichen Dithienyl-Bildung auch die vielen aromatischen Verbindungen eigenthümliche Uebertragung des Halogens. Dass beim Chlorthiophen letztere Reaction nicht beobachtet wurde, steht in Einklang mit den bez. Beobachtungen in der aromatischen Reihe, z. B. wird beim Bromdurol das Brom durch die Schwefelsäure übertragen, während die analoge Chlorverbindung diese Reaction nicht zeigt³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 27, 665.

²⁾ Diese Berichte 26, 2947.

³⁾ Diese Berichte 20, 2837 und 25, 1527.

Monobromthiophen und concentrirte Schwefelsäure.

Zufriedenstellende Ausbeute an Monobromthiophen erzielten wir durch Anwendung von Eisessig als Verdünnungsmittel beim Bromiren. Zu einer abgekühlten Lösung von 30 g Thiophen in 150 ccm Eisessig wurden 60 g Brom, gelöst in 300 ccm Eisessig, allmählich unter Umschütteln hinzugegeben, nach dem Fällen mit Wasser das Oel mit alkoholischer Natronlauge gekocht und nach der Destillation mit Wasserdämpfen fractionirt. Es wurden so 17 g Monobromthiophen gewonnen, welches zwischen 149 und 153° überging. Die Reinheit wurde durch eine Brombestimmung bestätigt.

15 g Monobromthiophen wurden mit 75 g conc. Schwefelsäure geschüttelt; da die Einwirkung ziemlich heftig war, wurde die schwarze breiige Masse schon nach 5 Minuten in Eiswasser gegossen und die Flüssigkeit filtrirt. Aus dem Rückstand wurden durch Wasserdampfdestillation 4.8 g Oel erhalten, welches nach dem Trocknen fractionirt wurde. Bei der ersten Destillation gingen über

bei 165—200°	ca. 1.5 g
» 200—230°	» 2.5 »
» 230—250°	wenige Tropfen
» über 250°	» »

Die Hauptmenge erwies sich als Dibromthiophen, und die Menge desselben konnte bei einem zweiten Versuch mit ebenfalls 15 g Monobromthiophen noch erhöht werden, indem wir die Schwefelsäure 15 Minuten einwirken liessen; die Destillation ergab hier

von 165—200°	ca. 1 g
» 200—230°	» 4.3 g

Der nach dem Uebertreiben des Dibromthiophens mit Wasserdämpfen im Kolben gebliebene ziegelrothe Rückstand wurde nach dem Trocknen mit siedendem Eisessig ausgezogen und die Lösung mit Wasser gefällt; es gelang nicht, einen krystallisirenden Körper zu isoliren, aber dass die so erhaltene ölige Masse ein Dithienylderivat enthielt, wurde bewiesen durch Behandeln derselben mit Brom. Wir erhielten das Hexabromdithienyl vom Schmp. 257°.

Da die Vermuthung nahe lag, dass ein Theil des bromirten Dithienyls bei der Destillation im Dampfstrom mit dem Dibromthiophen übergegangen war, bromirten wir auch die bei der Fractionirung des rohen Dibromthiophens über 230° überdestillirten wenigen Tropfen, die sich an der Luft grün gefärbt hatten und dadurch schon an das von Töhl beschriebene Dithienyl erinnerten. Es wurde ein bei 190—200° schmelzendes Product erhalten, aus welchem durch Auskochen mit Alkohol und Krystallisation des Rückstandes aus heissem Benzol das bei 257° schmelzende Perbromdithienyl gewonnen

wurde, während die alkoholische Lösung das Tetrabromthiophen in Nadeln vom Schmp. 114^o ergab.

Die bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Monobromthiophen gebildeten Sulfosäuren wurden durch Sättigung der schwefelsauren Lösung mit Baryumcarbonat in der gewöhnlichen Weise auf die Baryumsalze verarbeitet. Es wurden durch Krystallisation zwei Fractionen erhalten, die erste aus drusenförmigen Aggregaten, die zweite aus glänzenden Blättchen bestehend.

Die Brombestimmung zeigte, dass beide Salze sich vom Monobromthiophen ableiteten.

I. Krystallisation.

Analyse: Ber. für wasserfreies Salz Procente: Br 25.76.
Gef. » » 25.70.

II. Krystallisation.

Analyse: Ber. für wasserfreies Salz Procente: Br 25.76, Ba 22.06.
Gef. » » 25.40, » 21.43.

Ein Versuch der Wasserbestimmung missglückte, da schon bei 110^o Zersetzung eintrat.

Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Bromthiophen ist also ein Theil des letzteren direct sulfonirt zu anscheinend zwei isomeren Sulfosäuren, während ein anderer Theil in ein Dithienyl-derivat verwandelt wurde und ein dritter Theil durch Uebertragung von Brom Dibromthiophen lieferte. Die letztere Reaction könnte bromfreie Thiophensulfosäure erwarten lassen, jedoch war eine solche nicht aufzufinden, was ja erklärlich ist durch die »zerstörende« Einwirkung, die die gewöhnliche Schwefelsäure auf das Thiophen ausübt.

Monobromthiophen und rauchende Schwefelsäure.

5 g reines Monobromthiophen wurden mit der 10fachen Menge schwach rauchender Schwefelsäure, welche in Eiswasser gekühlt war, geschüttelt. Als unter Erwärmung Entwicklung von schwefliger Säure und Bromwasserstoff eintrat, wurde das Reaktionsgemisch schnell in Eiswasser gegossen und der grünlich gefärbte Niederschlag abfiltrirt. Bei der Behandlung desselben mit Wasserdämpfen färbte er sich hellblau und mit dem Wasser ging langsam ein Körper über, der in 4 Fractionen aufgefangen wurde. Die ersten beiden waren ölig, konnten aber leicht durch Eiswasser zum Erstarren gebracht werden; die beiden letzteren waren fest und zeigten nach der Krystallisation aus Alkohol die Schmelzpunkte 68—72^o resp. 80^o. Dass diese Körper bromirte Dithienyle waren, zeigte sich dadurch, dass sie beim Bromiren das bei 257^o schmelzende Perbromderivat lieferten.

Eine Brombestimmung der bei 80^o schmelzenden Fraction ergab 45.5 pCt. Br, während sich für Monobromdithienyl 32.2 pCt. und für Dibromdithienyl 49.4 pCt. Br berechnen. Es lag also vorwiegend

letzteres in dieser Fraction vor. Dibromthiophen war durch die nur kurz dauernde Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure nicht gebildet.

Die schwefelsaure Lösung ergab, verarbeitet wie oben angegeben, nur das in Blättern krystallisierende

monobromthiophensulfosaure Baryum

in reichlicher Ausbeute.

Analyse: Ber. für wasserfreies Salz Procente: Br 25.76, Ba 22.06.
Gef. » » 25.35, » 21.90.

Dibromthiophen und concentrirte Schwefelsäure.

Reines Dibromthiophen wurde mit der 5fachen Menge conc. Schwefelsäure geschüttelt, wobei erst nach einiger Zeit Bräunung und Entwicklung von schwefliger Säure eintrat. Die Reaction ist nicht so stürmisch wie beim Monobromthiophen und erst nach 7 Stunden wurde die dickliche Flüssigkeit in Eiswasser gegossen. Die Verarbeitung geschah in derselben Weise wie beim Monobromthiophen; wir begnügen uns deshalb mit der einfachen Angabe der isolirten Producte.

Durch Destillation mit Wasserdampf wurde in ziemlich grosser Menge das bei 29° schmelzende

Tribromthiophen

erhalten, welches aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirte.

Analyse: Ber. Procente: Br 74.76, S 9.96.
Gef. » » 74.34, » 10.31.

Aus dem mit Wasserdämpfen nicht übergegangenen, rothbraun gefärbten Product konnte ein krystallisirender, ungefähr bei 115° schmelzender Körper isolirt werden, jedoch genügte die Menge zur Reindarstellung nicht, und wir begnügten uns mit dem Nachweise, dass beim Bromiren desselben das bei 257° schmelzende Perbromdithienyl gebildet wurde.

Bei der Verarbeitung der gebildeten Sulfosäuren wurden 3 verschiedene Fractionen erhalten. Das schwerst lösliche, nur in geringer Menge vorhandene Salz bildete Drusen und erwies sich als

Dibromthiophensulfosaures Baryum.

Analyse: Ber. für wasserfreies Salz Procente: Br 41.08, S 16.43, Ba 17.6.
Gef. » » 39.74, » 16.42, » 17.6.

Die zweite Fraction bestand aus glänzenden Blättchen und erwies sich ebenfalls als

Dibromthiophensulfosaures Baryum.

Es ist wahrscheinlich isomer mit dem vorigen.

Analyse: Ber. Procente: Br 41.08, Ba 17.6.
Gef. » » 40.01, » 17.7.

Eine Wasserbestimmung konnte bei beiden Salzen wegen der Zersetzlichkeit nicht ausgeführt werden. Der bei beiden Salzen zu niedrig gefundene Bromgehalt rührt wahrscheinlich von einer Verunreinigung mit dem Salz der 3. Fraction her, nämlich dem

monobromthiophensulfosauren Baryum,
welches in Form von warzenförmigen Aggregaten erhalten wurde.

Analyse: Berechnet für wasserfreies Salz Procente: Br 25.76, Ba 22.06.
Gefunden » » 24.73, » 21.39.

Neben directer Sulfonirung ist also bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Dibromthiophen Dithienylbildung und Spaltung in Tribrom- und Monobromthiophen erfolgt.

Dibromthiophen und rauchende Schwefelsäure ¹⁾.

Während concentrirte Schwefelsäure immerhin noch stark auf Dibromthiophen reagirt, wirkt schwach rauchende Säure bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht ein. Es wurde deshalb Dibromthiophen mit der rauchenden Schwefelsäure im Wasserbade unter Umschütteln erwärmt, wobei erst Grün-, dann Blaufärbung eintrat. Erst bei 80° begann Entwicklung von schwefliger Säure und nach 3stündigem Erwärmen im siedenden Wasserbad war die Masse breiig geworden, während der Kolbenbals mit glänzenden Krystallen von dem bei 114° schmelzenden

Tetrabromthiophen

ausgekleidet war.

Aus der breiigen Masse konnte letzteres ebenfalls in reichlicher Menge isolirt werden, dagegen war es nicht möglich, die Bildung eines Dithienylderivates nachzuweisen.

Durch fractionirte Krystallisation des aus den gebildeten Sulfosäuren erhaltenen Baryumsalz-Gemenges und Brombestimmungen wurde constatirt, dass sowohl Mono- und Di- als auch Tribromsulfosäure vorlag.

Baryumsalz I ergab 44.3 pCt. Brom, während für Tribromthiophensulfosaures Salz sich 50.25 pCt. und für Dibromthiophensulfosaures 40.15 pCt. Brom berechnen. Es war also wohl ein Gemenge von beiden.

Baryumsalz II war nicht ganz reines Dibromthiophensulfos. Baryum.

Analyse: Ber. Procente: Br 41.08 (für wasserfreies Salz).
Gef. » » 39.80.

Baryumsalz III zeigte einen dem Monobromsulfosauren Salz annähernd entsprechenden Bromgehalt.

Analyse: Ber. Procente: Br 25.76 (für wasserfreies Salz).
Gef. » » 24.52.

¹⁾ Ueber die Einwirkung von geschmolzener Pyroschwefelsäure auf Dibromthiophen vergl. diese Berichte 17, 1569.

Tribromthiophen und rauchende Schwefelsäure.

Schwach rauchende Schwefelsäure wirkt auf Tribromthiophen nur ausserordentlich träge ein. Beim Erhitzen im Wasserbade geht letzteres langsam mit blauer Farbe in Lösung und erst nach etwa 3 Stunden ist Entwicklung von schwefeliger Säure bemerkbar. Dann beginnt die Flüssigkeit allmählich dickflüssig zu werden, bis sie nach ungefähr 7 Stunden zu einem Brei erstarrt, aus dem reichlich glänzende Krystalle von dem bei 114° schmelzenden Tetrabromthiophen sublimirt sind. Letzteres kann in grosser Menge leicht aus dem Brei gewonnen werden, der auch Tribrom- und Dibromthiophensulfosäure, allerdings in nur geringer Menge, enthält. Das Vorhandensein eines Dithienylderivates war nicht nachzuweisen.

Die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf das Tribromthiophen verläuft also analog der Reaction auf Dibromthiophen; ohne Bildung eines Dithienylderivates findet eine Bromübertragung statt.

Tribromthiophen und concentrirte Schwefelsäure¹⁾.

Tribromthiophen ist gegen conc. Schwefelsäure ausserordentlich beständig; selbst nach 7tägiger Einwirkung war dasselbe kaum angegriffen, auch längeres Erwärmen im Wasserbade hatte wenig Erfolg. Wir erhitzen daher Tribromthiophen mit conc. Schwefelsäure im Oelbade längere Zeit auf 170° . Nach 10 Stunden hatte sich in dem Kolbenhals wieder reichlich Tetrabromthiophen angesetzt, und aus dem dunklen aus der Schwefelsäure abgeschiedenen Product wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen derselbe Körper gewonnen.

Die Vermuthung, in dem Destillationsrückstand direct das Perbromdithienyl zu finden, bestätigte sich nicht, indessen konnten wir durch Bromiren des in heissem Eisessig löslichen Antheils ein krystallisirendes, zunächst bei ca. 200° schmelzendes Product gewinnen, welches sich als mit Tetrabromthiophen verunreinigtes Perbromdithienyl erwies.

¹⁾ Ueber die Einwirkung von geschmolzener Pyroschwefelsäure auf Tribromthiophen vgl. Rosenberg, diese Berichte 18, 1774.
