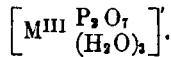


Eine Reihe der erhaltenen komplexen Pyrophosphatosalze und gerade die am schwersten löslichen enthalten 3 Mol. H_2O , die ohne Zersetzung der Verbindungen nicht entfernt werden können. Es sind dies z. B. die Verbindungen: $K[Mn(P_2O_7)] \cdot 3H_2O$, $NH_4[Mn(P_2O_7)] \cdot 3H_2O$, $Ag[MnP_2O_7] \cdot 3H_2O$, $Na[BiP_2O_7] \cdot 3H_2O$.

Es erscheint möglich, daß diese 3 Mol. H_2O koordinativ im komplexen Anion gebunden sind, und daß mithin diese Anione folgendermaßen konstituiert sind:



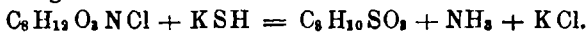
Berlin, Wissenschaftlich-chem. Laboratorium, 24. März 1915.

70. Erich Benary und A. Baravian¹⁾: Synthese von Oxy-thiophen-Derivaten aus Amino-crotonsäureester.

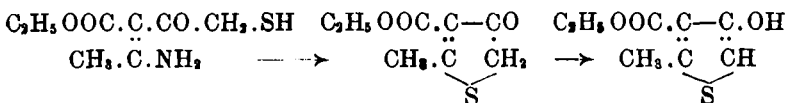
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. März 1915.)

Amino-crotonsäureester reagiert mit Chloracetylchlorid in Gegenwart von Pyridin, wie der eine von uns früher gezeigt hat²⁾, unter Bildung des α -Chloracetyl- β -amino-crotonsäureesters, $CH_3 \cdot C(NH_2) : C(COO C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 Cl$, indem sich der Säurerest an den Kohlenstoff des Aminoesters anlagert. Wir haben im weiteren Verlauf der Untersuchung auch das Verhalten der Chlorverbindung gegen Kaliumsulfhydrat geprüft. In alkoholischer Lösung erfolgt Umsetzung schon in der Kälte; dabei bildet sich eine schön krystallisierende, schwefelhaltige Substanz, die keinen Stickstoff enthielt und die empirische Formel $C_8H_{10}SO_3$ besaß. Die Reaktion verläuft demnach gemäß der Gleichung:



Das zunächst gebildete Mercaptan ist also nicht beständig, sondern spaltet sofort Ammoniak unter Ringschluß zu einem Thiophen-derivat ab:



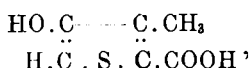
I.

¹⁾ Vergl. A. Baravian, Inaugural-Dissert., Berlin 1915.

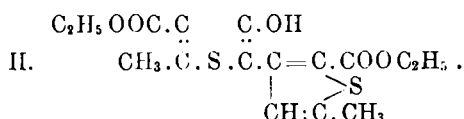
²⁾ E. Benary, B. 42, 3912 [1909].

Der Ester ist nicht als Keton, sondern als Oxy-thiophen-Derivat zu betrachten, da seine alkoholische Lösung durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt wird. Bei vorsichtiger Verseifung wird er in die entsprechende Oxsäure verwandelt.

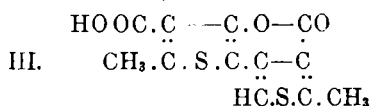
Die Säure ist isomer mit einer von Hinsberg¹⁾ beschriebenen 3-Oxy-4-methyl-thiophen-5-carbonsäure:



die aus dem Kondensationsprodukt aus Brenztraubensäureester und Thiodiglykolsäureester erhalten wurde. Während das Hinsbergsche Verfahren die Darstellung von Oxy-thiophen-carbonsäuren mit β -ständiger Hydroxyl- und α -ständiger Carboxylgruppe ermöglicht, gestattet das vorliegende speziell die Synthese von solchen mit Hydroxyl- und Carboxylgruppe in β -Stellung. Die mit sauren Agenzien ausgeführten Verseifungsversuche unseres Oxythiophenesters führten nicht zu der Carbonsäure, vielmehr gelangten wir dabei zu Kondensationsprodukten. Schon beim Stehen mit konzentrierter Salzsäure erleidet der Ester Selbstkondensation, indem 2 Mol. unter Wasserabspaltung sich vereinigen. Die leichte Kondensierbarkeit beruht auf der großen Beweglichkeit des α -ständigen Wasserstoffatoms, die auch bei anderen Reaktionen deutlich zutage tritt. Dem Kondensationsprodukt ist auf Grund der Entstehungsweise und seines Verhaltens folgende Formel zu erteilen:



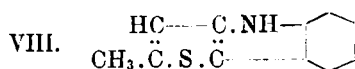
Daß es noch eine Hydroxylgruppe enthält, erkennt man daran, daß es noch eine Eisenchlorid-Reaktion gibt. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht die entsprechende Oxydicarbonsäure. Diese liefert beim Kochen mit Salzsäure, sowie auch der Ester unter Wasserverlust eine einbasische Säure, in der sich mit Eisenchlorid die Hydroxylgruppe nicht mehr nachweisen läßt. Es hat demnach Lactonbildung zwischen der Hydroxyl- und einer Carboxylgruppe stattgefunden. Die Lacton-carbonsäure, der danach die Formel:



zukommt, liefert beim Erwärmen mit Alkali die Oxy-dicarbonsäure

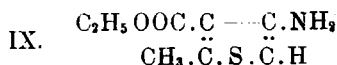
¹⁾ B. 43, 901 [1910].

läßt sich zur entsprechenden Carbonsäure verseifen, die bei der Destillation mit Kalk Kohlendioxyd verliert. Das Produkt von der Formel:

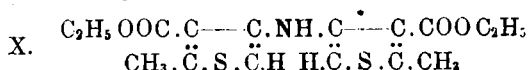


soll kurz als Indol-thiotolen bezeichnet werden.

Schließlich wurde versucht, die Hydroxylgruppe des Oxy-thiotolencarbonsäureesters durch die Aminogruppe zu ersetzen. Das gelingt leicht beim Erhitzen mit Ammoniumacetat. Dabei erhält man neben dem Aminoester:



in beträchtlicher Menge den entsprechenden Iminoester:



Die Bildung dieses Nebenproduktes nach dem von Bucherer angegebenen Verfahren hintanzubalten¹⁾, demzufolge ein Phenol, z. B. β -Naphthol, mit wäßrigem Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumsulfid erhitzt wird, gelang nicht. Die Reaktionen des Aminoesters verdienen Interesse, weil außer dem Thiophenin Aminoverbindungen der Thiophenreihe kaum bekannt sind²⁾. Thiophenin selbst liefert mit Natriumnitrit bekanntlich keine Diazoverbindung³⁾. Ebensowenig tut dies der vorliegende Ester, vielmehr gibt seine salzsaure Lösung damit sofort eine braune Fällung. Mit Diazobenzolchlorid tritt der Ester gleichfalls leicht in Reaktion, doch bedürfen die Umsetzungen des Aminoesters, sowie ähnlicher Aminoverbindungen noch des näheren Studiums.

Experimentelles.

5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureäthylester (Formel I).

100 g α -Chloracetyl- β -amino-crotonsäureäthylester werden mit 350 ccm Alkohol übergossen und 300 ccm 33-prozentiger Kaliumsulfhydrat-Lösung zugegeben. Es tritt von selbst unter Erwärmung Reaktion ein, dabei scheidet sich an Stelle der Halogenverbindung eine gelblichweiße Krystallmasse aus. Durch Zerdrücken der Masse sorgt man für völlige Umsetzung. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen; es ist so schon nahezu rein. Aus Alkohol gewinnt man die Substanz in weißen Nadeln, die bei

¹⁾ J. pr. [2] 69, 88 [1904]. ²⁾ Vergl. a. Steinkopf, A. 403, 17 [1913].

³⁾ Victor Meyer, Thiophengruppe, S. 110.

64.5—66° schmelzen. Ausbeute etwa 75 g. Mit Natriumsulphhydrat verläuft die Reaktion in gleicher Weise.

0.1799 g Sbst.: 0.3398 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1767 g Sbst.: 0.2170 g BaSO₄.

C₈H₁₀O₃S. Ber. C 51.61, H 5.37, S 17.20.

Gef. » 51.52, » 5.35, » 16.87.

Der Ester löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Solvenzien außer Petroläther und Ligroin, nicht in Wasser. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit intensiver, gelbgrüner Fluoreszenz. Ihr Geschmack ist bitter.

Der entsprechende Methylester bildet aus Holzgeist kristallisiert Blättchen, die bei 64—65° schmelzen. Er wird in analoger Weise aus dem α -Chloracetyl- β -amino-crotonsäuremethylester gewonnen, der, wie der entsprechende Äthylester¹⁾ hergestellt, aus Holzgeist in vierseitigen, körnigen Prismen herauskommt. Bei 136—137° geht die Substanz unter Aufschäumen in α -Acetyl-tetronsäureamid über

5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäure.

Die Verseifung des Äthylesters zur Säure gelingt nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln. Läßt man den Ester mit überschüssiger Natronlauge stehen, so tritt größtenteils Verharzung ein, dagegen führt folgendes Verfahren zum Ziele.

16 g Ester werden mit 220 ccm *n*-Natronlauge (ca. 2 Mol. auf 1 Mol. Substanz) 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt, dabei entsteht eine rotbraune Lösung, die man mit Kohlensäure sättigt, um etwas unverändert gebliebenen Ester auszufällen. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich die Säure als gelbbrauner, kristallinischer Niederschlag aus. Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert. Sie bildet Aggregate gelblich gefärbter Körnchen, die bei 135° schmelzen. Die Ausbeute betrug 12.7 g.

0.1743 g Sbst.: 0.2904 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1689 g Sbst.: 0.2435 g BaSO₄.

C₆H₆O₃S. Ber. C 45.56, H 3.79, S 20.25.

Gef. » 45.44, » 3.92, » 19.81.

Die Säure ist in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Ligroin leicht löslich; von Wasser wird sie in beträchtlicher Menge aufgenommen. Die Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung, die allmählich in eine braune umschlägt.

¹⁾ B. 42, 3916 [1909].

Das Silbersalz der Säure gewinnt man als schwer löslichen grauen Niederschlag, wenn ihre mit Ammoniak neutralisierte Lösung mit Silbernitrat versetzt wird.

0.1564 g Sbst.: 0.0642 g Ag.

$C_6H_5O_3SAg$. Ber. Ag 40.75. Gef. Ag 41.05.

2.3'-Bis-5.5'-thiolen-3-oxy-4.4'-dicarbonsäureester
(Formel II).

5-Thiolen-3-oxy-4-carbonsäureester wird mit der 20-fachen Menge rauchender Salzsäure übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Dabei wandelt sich der Ester ohne sichtbare Veränderung in eine neue Substanz um. Sie krystallisiert aus heißem Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 102—103° schmelzen.

0.1851 g Sbst.: 0.3686 g CO_2 , 0.0874 g H_2O . — 0.1722 g Sbst.: 0.2324 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}O_5S_2$. Ber. C 54.23, H 5.08, S 18.08.

Gef. » 54.31, » 5.28, » 18.54.

Die Verbindung ist in organischen Solvenzien, außer Ligroin und Petroläther, leicht löslich, nicht in Wasser. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit intensiver blaugrüner Fluoreszenz.

2.3-Bis-5.5'-thiolen-3-oxy-4.4'-dicarbonsäure.

Der Ester wird bei einstündigem Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Nach dem Eindampfen löst sich der Rückstand klar in Wasser, beim Ansäuern fällt die Dicarbonsäure als bräunlich gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus. Die Substanz scheidet sich aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in kleinen Körnchen ab, die sich bei 274—276° zersetzen.

0.1645 g Sbst.: 0.2906 g CO_2 , 0.0519 g H_2O . — 0.1787 g Sbst.: 0.2860 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{10}O_5S_2$. Ber. C 48.32, H 3.35, S 21.47.

Gef. » 48.18, » 3.53, » 21.76.

Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Eisessig und Wasser. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie wie ihr Ester eine intensive, gelbgrüne Fluoreszenz.

Die Säure gewinnt man auch, wenn man die vorher beschriebene 5-Thiolen-3-oxy-4-carbonsäure mit rauchender Salzsäure stehen läßt.

Das Kaliumsalz der Dicarbonsäure krystallisiert grobenteils aus, wenn man die bei der Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali erhaltene Lösung erkalten läßt.

0.1818 g Sbst.: 0.0870 g K_2SO_4 .

$C_{12}H_8O_5S_2K_2$. Ber. K 20.91. Gef. K 21.47.

Lacton der 2.3'-Bis-5.5'-thiotolen-3-oxy-4.4'-dicarbonsäure
(Formel III).

Erhitzt man die eben beschriebene Oxy-dicarbonsäure einige Zeit mit rauchender Salzsäure, so tritt keine sichtbare Veränderung ein. Die so gewonnene Substanz gibt indes keine Färbung mit Eisenchlorid mehr. Sie krystallisiert aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in kleinen, bräunlich gefärbten Nadelchen, die sich bei 273—275° zersetzen.

0.1735 g Sbst.: 0.3258 g CO_2 , 0.0460 g H_2O . — 0.1545 g Sbst.: 0.2587 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_4S_2$. Ber. C 51.42, H 2.85, S 22.85.
Gef. » 51.21, » 2.96, » 23.00.

Das Lacton löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther und Ligroin. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit intensiv gelbgrüner Fluorescenz aufgenommen.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird die Oxy-dicarbonsäure regeneriert.

Lacton der 2.3'-Bis-5.5'-thiotolen-3-oxy-4-monocarbonsäure
(Formel IV).

Wird die eben genannte Lactonsäure mit überschüssigem Kalk fein zerrieben trocken destilliert, so geht ein hellbraunes, übelriechendes Öl über, das beim Erkalten teilweise krystallinisch erstarrt. Die feste Substanz wird scharf abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Daraus scheidet sie sich in farblosen Nadeln ab, die bei 119.5° schmelzen.

0.1675 g Sbst.: 0.3427 g CO_2 , 0.0548 g H_2O . — 0.1437 g Sbst.: 0.2828 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_6O_5S_2$. Ber. C 55.93, H 3.35, S 27.11.
Gef. » 55.80, » 3.66, » 27.03.

Die Substanz ist in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigäther leicht, in Eisessig und Äther mäßig, in Petroläther und Wasser nicht löslich.

Das Lacton bildet sich auch, wenn man die oben beschriebene Oxy-dicarbonsäure mit Kalk destilliert, nur in schlechterer Ausbeute.

0.1946 g Sbst.: 0.3410 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1731 g Sbst.: 0.2511 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂O₆S₂. Ber. C 47.56, H 3.65, S 19.51.
Gef. » 47.79, » 3.91, » 19.92.

Die Säure ist in Alkohol, Äther, Aceton leicht, in Eisessig mäßig und in Wasser nicht löslich. Durch alkoholisches Eisenchlorid wird eine grüne Färbung erzeugt. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure zeigte die Substanz keine Neigung, Wasser abzuspalten.

2.2'-Benzal-bis-5.5'-thiotolen-3.3'-oxy-4.4'-dicarbonsäure-diäthylester.

Die Kondensation verläuft mit Benzaldehyd analog der mit Formaldehyd. Das Produkt scheidet sich in langen Nadeln aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 121—122° schmelzen.

0.1846 g Sbst.: 0.4068 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.1518 g Sbst.: 0.1617 g BaSO₄.

C₂₂H₂₄O₆S₂. Ber. C 60.00, H 5.21, S 13.91.
Gef. » 60.10, » 5.35, » 14.63.

Der Ester löst sich in Alkohol und Äther leicht, schwer in Petroläther, nicht in Wasser. Mit alkoholischem Eisenchlorid erhält man eine blaugrüne Färbung.

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali gelangt man zu der bei 161—162° schmelzenden Carbonsäure.

5-Thiotolen-3-phenylhydrazido-4-carbonsäureester
(Formel VI).

Erhitzt man molekulare Mengen 5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureester und Phenylhydrazin einige Zeit auf dem Wasserbade, so erstarrt das Gemisch beim Erkalten größtenteils. Die feste Substanz wird mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen; sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 109° schmelzen.

0.1883 g Sbst.: 16.8 ccm N (23°, 759 mm).

C₁₄H₁₆O₂SN₂. Ber. N 10.14. Gef. N 10.27.

Erwärmt man den Körper mit verdünnter Essigsäure, so wandelt er sich in die folgende Substanz um.

3-Indol-5-thiotolen-4-carbonsäureester (Formel VII).

5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureester wird mit der 10-fachen Menge 50-prozentiger Essigsäure und überschüssigem Phenylhydrazin so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis aus der klaren Lösung das Reaktionsprodukt als gelber, krystallinischer Niederschlag ausfällt.

Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Prismen, die bei 171—172° schmelzen.

0.1761 g Sbst.: 0.4191 g CO₂, 0.0824 g H₂O. — 0.1774 g Sbst.: 0.1668 g BaSO₄. — 0.2035 g Sbst.: 10 ccm N (20°, 753 mm).

C₁₄H₁₃O₂NS. Ber. C 64.85, H 5.02, S 12.35, N 5.40.
Gef. » 64.91, » 5.08, » 12.92, » 5.67.

Der Körper ist in Alkohol und Eisessig schwer, in Äther kaum und in Wasser nicht löslich. Die Substanz gibt, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, auf Zusatz von Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird der Ester zu der entsprechenden Carbonsäure verseift. Nach dem Eindampfen und Zusatz von Wasser fällt sie beim Ansäuern als farbloser Niederschlag aus. Sie scheidet sich aus Alkohol auf Zugabe von Wasser in kleinen Nadeln ab, die sich bei 275—276° zersetzen.

0.1773 g Sbst.: 0.4041 g CO₂, 0.0641 g H₂O. — 0.1732 g Sbst.: 9.20 ccm N (22.5°, 764 mm).

C₁₂H₁₉O₂SN. Ber. C 62.33, H 3.89, N 6.06.
Gef. » 62.16, » 4.04, » 6.15.

Die Säure ist in Alkohol und Äther leicht, in Eisessig schwer, in Wasser nicht löslich.

Sie entsteht auch aus der 5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäure, wenn man diese mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt.

3-Indol-5-thiotolen (Formel VIII).

Wird die eben beschriebene Säure mit Kalk fein zerrieben, trocken destilliert, so geht ein gelbbraun gefärbtes Öl von widrigem Geruch über, das allmählich erstarrt. Die feste Substanz wurde scharf abgesaugt und mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen. Sie krystallisiert aus Alkohol in fast farblosen, zusammengewachsenen Nadelchen, die bei 154—155° schmelzen.

0.1082 g Sbst.: 0.2811 g CO₂, 0.0485 g H₂O. — 0.1367 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 740 mm).

C₁₁H₉SN. Ber. C 70.59, H 4.81, N 7.49.
Gef. » 70.85, » 5.01, » 7.65.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Solvenzien, außer Petroläther leicht löslich, nicht in Wasser. Beim Liegen an der Luft verändert sie sich bald. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan färbt sie schwach rot.

N-Nitroso-3-indol-5-thiotolen.

Versetzt man eine Eisessiglösung des Indols mit der nötigen Menge Natriumnitrit, so fällt das Nitrosoderivat aus. Es krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 84—85° schmelzen.

0.1220 g Sbst.: 14.10 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{11}H_8OSN_2$. Ber. N 12.96. Gef. N 13.02.

3-Amino-5-thiotolen-4-carbonsäure-äthylester (Formel IX).

5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureester wird in Portionen von je 1 g (bei Verarbeitung größerer Mengen verringert sich die Ausbeute) mit der 10-fachen Menge Ammoniumacetat in weiten Reagensgläsern über freier Flamme bis zum Sieden erhitzt. Nach einigen Minuten ist das anfangs in der Flüssigkeit suspendierte Öl verschwunden und eine klare Lösung entstanden; die Reaktion ist dann beendet. Nach dem Erkalten fällt auf Zusatz von verdünnter Natronlauge ein Öl aus, das beim Abkühlen fest wird. Die Masse wird abgesaugt und zur Isolierung des Amins mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Macht man die Lösung alkalisch, so scheidet es sich als bräunlich gefärbtes Öl ab, das beim Abkühlen erstarrt. Aus wenig Alkohol krystallisiert die Substanz bei vorsichtigem Zusatz von Wasser in farblosen Blättern, die bei 47° schmelzen. Ausbeute etwa 50%.

0.1801 g Sbst.: 0.3425 g CO_2 , 0.0973 g H_2O . — 0.1385 g Sbst.: 9.30 ccm N (21°, 748 mm).

$C_8H_{11}O_2SN$. Ber. C 51.89, H 5.94, N 7.56.

Gef. » 51.90, » 6.05, » 7.66.

Der Aminoester löst sich in organischen Solvenzien außer Petroläther leicht, nicht in Wasser. Mit Platinchlorid bildet er ein Doppelsalz, das in gelben Nadeln vom Schmp. 188—189° krystallisiert. An der Luft zersetzt sich die Substanz allmählich unter Braunfärbung.

Bei dem Versuch, den Ester in salzsaurer Lösung zu diazotieren, entstand sofort ein rotbrauner Niederschlag, dessen Analysen annähernd auf die Formel $C_{16}H_{21}N_5S_2O_8$ paßten, so daß die Substanz aus 2 Mol. Ester und 3 Mol. HNO_3 unter Austritt von 2 Mol. H_2O gebildet wäre, indes war ihre Einheitlichkeit nicht sicher.

Bringt man den Aminoester in salzsaurer Lösung mit einer Diazobenzolchloridlösung zusammen, so fällt nach kurzer Zeit ein dunkelrotes Produkt aus, das nach Zugabe von Natriumacetat abgesaugt, getrocknet und mit Äther gewaschen wurde. Es schmolz dann bei 145—146°. Die Einheitlichkeit der Substanz ist jedoch noch zweifelhaft, da die Analysen keine passenden Zahlen ergaben.

3.3'-Imino-bis-5.5'-thiotolen-4.4'-dicarbonsäureester
(Formel X).

Die Iminoverbindung gewinnt man als Nebenprodukt bei der Darstellung des oben beschriebenen Aminoesters. Beim Behandeln des

