

109. Fritz Ernst: Ueber die Wasserstoffaddition des Thiophenkerns. II.

(Eingegangen am 13. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hm. F. Tieman n.)

Tetrahydrothiophenmonocarbonsäure.

Im Anschluss an die der Gesellschaft im Heft 18 des vorigen Jahrganges zugegangene Mittheilung über die Tetrahydrothiophendicarbonsäure lasse ich heute das Ergebniss weiterer Untersuchungen folgen. Wie die Thiophendicarbonsäure bei der Reduction befähigt ist, vier Wasserstoffatome aufzunehmen, so ist auch die Thiophenmonocarbonsäure durch Reduction mit Natriumamalgam leicht in die entsprechende Tetrahydroensäure überzuführen.

Darstellung der α -Thiophensäure (neue Nomenclatur).

Zur Darstellung der α -Thiophensäure ging man bisher stets vom Acetothiënon aus, welches aber bei der Oxydation stets erhebliche Mengen von Thiënylglyoxylsäure liefert und daher eine mühsame Trennung nöthig macht. Viel bequemer ist es, das Thiophen mittelst Propionylchlorid und Aluminiumchlorid in

Propiothiënon

zu verwandeln und dies zu oxydiren. So erhält man α -Thiophensäure fast ohne Nebenproducte.

Die Reduction der α -Thiophensäure wird mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung vorgenommen und durch Kochen auf dem Wasserbade gefördert. Nach dem Ansäuern der Flüssigkeit wird die Hydroensäure mit Aether extrahirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus kaltem Wasser im Exsiccator über Schwefelsäure ist sie vollständig rein. Die Krystalle wurden bei 30° getrocknet und der Analyse unterworfen.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

1) 0.1040 g Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben 0.1725 g Kohlensäure entsprechend 45.23 pCt. Kohlenstoff; 0.0563 g Wasser entsprechend 6.01 pCt. Wasserstoff.

2) 0.1218 g Substanz gaben 0.1996 g Kohlensäure entsprechend 44.69 pCt. Kohlenstoff; 0.0671 g Wasser entsprechend 6.12 pCt. Wasserstoff.

	Gefunden		Ber. für C_4H_7SCOOH
	I.	II.	
H	6.01	6.12	6.06 pCt.
C	45.23	44.69	45.45 „

Schwefelbestimmung nach Carius:

0.0520 g Substanz gaben 0.1437 Baryumulfat entsprechend 0.01973 g Schwefel.

Gefunden	Ber. für C_4H_7SCOOH
S 24.07	24.24 pCt.

Die Säure ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, etwas weniger in Aether. Aus Wasser krystallisirt sie in grossen, tafelförmigen, farblosen Blättern.

Unrein scheidet sie sich aus Wasser gern als Oel ab, rein aber in sehr schönen Drusen.

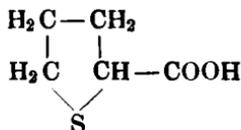
Die Säure ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Bei der Destillation wird sie grösstentheils zersetzt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 51° (corr.).

Wie die Hydrocarbonsäure so besitzt auch die Hydro- α -Thiophensäure einen äusserst heftig sauren Geschmack, ferner ist der Geruch beider Säuren ein eigenthümlich widerlicher, welcher auch den ganz reinen, oft umkrystallisirten Präparaten eigen ist.

Die Formel der Säure ist:



Hydro- α -Thiophensäuremethylester.

Der Ester entsteht durch Sättigung der alkoholische Säurelösung mit trockenem Salzsäuregas. Er bildet eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, die bei ca. $206^{\circ} C.$ (uncorr.) unzersetzt siedet.

Die Analyse ergab:

0.1067 g Substanz gaben nach Carius 0.1733 g Baryumsulfat entsprechend 0.0238 g Schwefel.

Gefunden	Ber. für $C_4H_7SCOOCH_3$
S 22.30	22.16 pCt.

Hydro- α -Thiophensäureäthylester.

Aus dem Silbersalz durch Zusatz und Kochen mit der berechneten Menge Jodmethyls erhalten, wurde der Ester mit Aether extrahirt und nach Verdunstung desselben im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es ist eine gelbliche Flüssigkeit, die destillirbar ist. Den Siedepunkt habe ich wegen Mangels an genügender Substanz nicht bestimmt.

Die Analyse ergab:

0.0886 g Substanz gaben nach Carius 0.1276 g Baryumsulfat entsprechend 0.01752 g Schwefel.

Gefunden	Ber. für $C_4H_7SCOO C_2H_5$
S 19.78	20 pCt.

Von den Salzen wurden zur Charakterisirung der Säure das Silber- und das Calciumsalz dargestellt.

Calciumsalz. Dasselbe bildet eine in Wasser lösliche, krystallinische, weisse Masse, welche beim Kochen der wässrigen Lösung der freien Säure mit reinem Calciumcarbonat entsteht.

Die Analyse ergab;

0.1594 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° C. 0.0247 g Wasser.

	Ber. für 3 H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	15.17	15.49 pCt.

0.1347 g der wasserfreien Substanz gaben 0.0621 g Calciumsulfat entsprechend 0.01823 g Calcium.

	Gefunden	Ber. für (C ₄ H ₇ SCOO) ₂ Ca
Ca	13.55	13.24 pCt.

Silbersalz. Aus der Lösung des Ammonsalzes fällt dasselbe auf Zusatz von Silbernitrat anfangs harzig aus, verwandelt sich aber über Nacht in schöne, harte Krystallkörner. Es bildet kleine, glänzend-weiße Krystalle, welche in Wasser etwas löslich sind. Ueber Schwefelsäure getrocknet wurde das Salz analysirt.

0.1505 g Substanz gaben 0.06756 g Silber.

	Gefunden	Ber. für C ₄ H ₇ SCOOAg
Ag	44.89	45.19 pCt.

Das Verhalten der Säure

ist ganz das eines Hydro-additionsproductes. Beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung giebt sie reichlich Silberabscheidung. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt sie Ströme von Kohlenoxyd, las, über Kali aufgesammelt, mit blauer Flamme verbrennt und von Kupferchlorid ganz absorbirt wird. Während aber die Tetrahydrodicarbonsäure (l. c.) hierbei stets genau 1 Molekül Kohlenoxyd liefert, verläuft die Reaction bei der Moncarbonsäure weniger glatt, und man erhielt bei verschiedenen Versuchen wechselnde Mengen Kohlenoxyd.

Mit Isatin und Schwefelsäure geben beide Hydrosäuren in der Hitze sehr schön die Indopheninreaction.

Göttingen, Universitätslaboratorium.