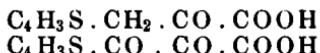


371. Hans Ruffi: Ueber Abkömmlinge des Normalpropylthiophens und über einige Glyoxylsäuren der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Eine eingehende Untersuchung über das leicht und in guter Ausbeute zu erhaltende Normalpropylthiophen erschien aus folgendem Grunde von grossem theoretischem Interesse:

Bekanntlich lässt sich das Aethylbenzol durch Kaliumpermanganat, Chromsäure u. s. w. nicht in Phenylglyoxylsäure verwandeln, sondern liefert direct Benzoësäure. Ganz anders das Aethylthiophen, welches viel leichter und reichlicher Thiäenylglyoxylsäure als Thiophensäure liefert. Es entstand nun die Frage, wie sich das Propylthiophen bei der Oxydation verhalten werde. Denn, ein analoges Verhalten der beiden Homologen vorausgesetzt, eröffnete sich die Aussicht auf Gewinnung von Säuren der Formel:



Um diese Verhältnisse genau untersuchen zu können, habe ich mir eine grösse Menge Propylthiophen bereitet, als bisher erhalten worden war. Ich habe die Oxydation auf alle möglichen Arten abgeändert, habe aber niemals eine andere charakteristische Substanz als reine  $\alpha$ -Thiophensäure erhalten. Diese Thatsache ist für die Darstellung carboxylirter Thiophene von Wichtigkeit. Die bisherige Methode bestand darin, dass man die Thiophene äthylirte oder acetylirte und die erhaltenen Producte oxydirte. Hierbei werden stets erhebliche Mengen von Glyoxylsäuren erhalten. In Zukunft wird man die Carboxylgruppe in das Thiophen in der Weise einführen, dass man zunächst Propyl oder besser Propionyl eintreten lässt und das erhaltene Product oxydirt.

Die erhaltene  $\alpha$ -Thiophensäure wurde als solche identifizirt durch folgende Analyse:

0.1015 g Substanz gaben 0.1868 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0256 g Schwefel.

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{COOH}$	Gefunden
S 25.00	25.27 pCt.

Den Schmelzpunkt fand ich zuerst bei  $86^\circ$ , so dass ich anfangs glaubte, eine Ketonsäure erhalten zu haben; aber nach öfterem Umkrystallisiren und mehrtägigem Stehen unter dem Exsiccator schmolz die Säure in normaler Weise bei  $126^\circ \text{C}$ .

Das mir nach diesen zeitraubenden und mühevollen Versuchen noch zur Verfügung stehende Normalpropylthiophen benutzte ich nun, um dasselbe näher zu charakterisiren. Die Derivate dieses Körpers waren bisher noch gar nicht bekannt.

### Monobrompropylthiophen.

Bekanntlich reagirt reines Brom sehr heftig auf Thiophen und seine Homologen, indem dabei sofort mehrere Wasserstoffatome des Kerns substituirt werden. Um zu einem Monobromproduct zu gelangen, musste ich entweder mit Bromdampf oder mit Bromwasser arbeiten. Ich schlug den letzteren Weg ein. Auf 1 Molekül Propylthiophen nahm ich 1 Molekül Brom, machte zunächst aus einem Theile des Broms gesättigtes Bromwasser und schüttelte damit das Propylthiophen bis zur völligen Entfärbung des Bromwassers. Die Absorption geht aufangs sehr leicht unter lebhafter Bromwasserstoffbildung vor sich. Das Wasser wurde von neuem mit dem Brom gesättigt und die ganze Operation so lange fortgesetzt, bis alles Brom aufgebraucht war. Das Rohproduct, ein braunes Oel, wurde mit alkoholischem Kali  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht und dann mit Wasserdampf destillirt. Es resultirt ein farbloses Oel von aromatischem Geruch, welches bei  $189^{\circ}$  siedet.

Die Analyse ergab:

0.1333 g Substanz gaben 0.1230 g Bromsilber und 0.1524 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_4H_9)S-Br$		Gefunden
Br	39.0	39.2 pCt.
S	15.6	15.7 ,

### Bibrompropylthiophen.

Es wurde ganz analog dem vorigen erhalten. Auf 1 Molekül Propylthiophen verwandte ich etwas mehr als 2 Moleküle Brom. (Ein kleiner Ueberschuss von Brom ist empfehlenswerth. Auch dieses Derivat ist flüssig und bildet in reinem Zustande ein hellgelbes Oel von angenehmem Geruch. Schmelzpunkt  $248^{\circ}$ .

Die Analyse ergab:

0.1178 g Substanz gaben 0.1548 g Bromsilber und 0.0943 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_4H_9S)Br_2$		Gefunden
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>		
Br	56.3	55.9 pCt.
S	11.2	11.0 ,

### Bildung von Tetrabromthiophen aus gebromtem Propylthiophen.

In der Erwartung, ein festes Tribromderivat zu erhalten, behandelte ich das Bibrompropylthiophen, welches aus Bromwasser kein Brom mehr absorbierte, direct mit reinem Brom. Nach einiger Zeit trat eine heftige Reaction ein, unter stromweisem Entweichen von Bromwasserstoffsäure. Schliesslich erstarrte das Product zu einer krystalli-

nischen Masse, die ich zuerst mit Schwefligsäurelösung behandelte und dann auf Thonplatten absaugte, wodurch ich sie fast farblos erhielt. Aus Aetheralkohol krystallisierte dieselbe sofort in blendend weissen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 113°. Die Analyse zeigte, dass sich unter Abspaltung der Propylgruppe das bekannte Tetrabromthiophen gebildet hatte.

0.1210 g Substanz gaben 0.2280 g Bromsilber und 0.0720 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_4Br_4S$		Gefunden
Br	80.00	80.16 pCt.
S	8.00	8.25 »

Als ich das Dibrompropylthiophen zur Reinigung mit Wasserdampf übertrieb, gingen zuletzt geringe Mengen eines gelbrothen Oeles über, die in der Vorlage oder auch schon im Kühlrohr erstarrten. Aus Alkohol umkrystallisiert, verwandelten sie sich in kurze, breite Spiesse, die wohl Tribrompropylthiophen sind; doch reichte die Menge zu einer Analyse nicht aus.

#### Dinitropropylthiophen.

Zur Nitrirung des Propylthiophens sog ich die Dämpfe des letzteren durch rauchende concentrirte Salpetersäure, genau in derselben Weise wie V. Meyer und O. Stadler zur Darstellung von Nitrothiophen verfahren. Die Salpetersäure färbt sich dabei tief blau und schliesslich ganz dunkel. Das Product wird in Wasser gegossen, das Oel mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser wiederholt gewaschen und so von Säure befreit. Durch Destillation mit Wasserdampf erhielt ich ein gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch. Dasselbe wurde aus dem wässrigen Destillat mittelst Aether extrahirt, die ätherische Lösung getrocknet, filtrirt und rasch in einem weiten Reagenzrohr der Aether vertrieben und das zurückbleibende Oel in einem Schälchen bis zum constanten Gewicht über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Es gelang mir nicht, das Oel zum Erstarren zu bringen, und doch ergab die Analyse, dass es sich hier um einen reinen Dinitrokörper handelt.

0.1616 g Substanz gaben bei 16.5° und 750.0 mm Barometerstand 18.0 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_4H(NO_2)_2S, C_3H_7$		Gefunden
N	12.9	12.8 pCt.

Die alkoholische Lösung des Körpers giebt mit einer Spur Kali die charakteristische Farbenreaction der nitirten Thiophene: eine glänzend schöne Blaufärbung, die durch mehr Kali zerstört wird. Mit Schwefelsäure färbt sich der Nitrokörper roth.

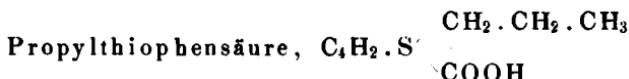
### Monojodpropylthiophen.

Die Jodirung geschieht genau wie beim Thiophen. Das Product ist mit Wasserdämpfen flüchtig, lässt sich aber nicht für sich destilliren. Es bildet ein gelbes, bald roth werdendes Oel von angenehmem Geruch.

Eine Analyse ergab:

0.1110 g Substanz gaben 0.1034 g Jodsilber und 0.1023 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_4H_2 \cdot J \cdot S \cdot C_3H_7$		Gefunden
J	50.4	50.3 pCt.
S	12.69	12.66 "



Um aus der Monojodverbindung des Normalpropylthiophens nach der Wurtz'schen Synthese eine Thiophencuminsäure zu erhalten, setzte ich unter Befolgung der ausführlichen Vorschrift von Wurtz die Synthese an, und zwar kamen folgende Mengenverhältnisse zur Anwendung:

20 g Jodpropylthiophen,  
10 g Chlorkohlensäureester,  
500 g (1 pCt.) Natriumamalgam.

Das Gemisch wurde nun im Kochsalzbald so lange erhitzt, bis das Reactionsproduct ein trockenes, erdiges Aussehen hatte (was mehrere Tage dauerte). Das Quecksilber wurde vorsichtig abgegossen und der Rückstand ohne weiteres mit Wasserdämpfen destillirt. Der Ester der neuen Säure findet sich als Oel in dem wässrigen Destillat, der Rückstand enthält noch etwas Säure als Natriumsalz, welches ihm durch Extraction mit heissem Wasser entzogen wurde. Die Harze werden durch Ausäthern der alkalischen Lösung weggenommen und nun durch Ansäuern die Säure ausgeschieden.

Der Ester wurde mit alkoholischem Kali verseift, dann mit Wasser versetzt, wobei sich eine nicht geringe Menge eines rothen Oeles ausschied, das durch einmalige Destillation farblos und rein erhalten wurde und sich als zurückgebildetes Propylthiophen erwies. Aus der alkalischen Lösung wurde durch Ansäuern und Ausäthern die Säure gewonnen; nach dem Verdunsten des Aethers bleibt sie als allmählich erstarrendes Oel zurück. Aus warmem Wasser krystallisiert sie in feinen Nadelchen. Aus verdünntem Alkohol erhält man sie in Lamellen vom Schmelzpunkt  $57^{\circ}$  (uncorrigirt). Sie gleicht also der 1,2 Normalpropylbenzoësäure, welche den Schmelzpunkt  $58^{\circ}$  hat.

0.1106 g Substanz ergaben 0.1520 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_4H_2S)C_3H_7COOH$	$C_3H_7$	Gefunden
S	18.82	17.87 pCt.

### Acetopropylthiēnon.

6 g Normalpropylthiophen werden gelöst in 60 g Ligroin, dem 4.5 g Acetylchlorid zugesetzt worden wird. Unter fortwährendem Umschütteln werden 10 g Aluminiumchlorid innerhalb  $\frac{1}{4}$  Stunde eingetragen. Unter stromweisem Entweichen von Salzsäure geht die Acetylierung vor sich. Auf dem Wasserbade wurde nun gelinde erwärmt, bis alle Salzsäure entwichen war, dann der Petroläther abgegossen und die zurückbleibende Doppelverbindung von Keton und Aluminiumchlorid mit Eis zersetzt. Durch Uebertreiben mit Wasserdampf erhält man ein gelbes Oel, das nur noch getrocknet wird und den Siedepunkt  $255^\circ$  (uncorrigirt) zeigt. Wie die meisten Ketone besitzt es einen fruchtartigen Geruch.

Die Analyse ergab:

0.1392 g Substanz gaben 0.1921 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_4H_2C_3H_7CO \cdot CH_3$	$C_3H_7$	Gefunden
S	19.04	18.95 pCt.

### Phenylhydrazid des Acetopropylthiēnons.

Erhitzt man 0.7 g Keton, 0.7 g salzaures Phenylhydrazin, 0.5 g Natriumacetat mit ca. 3 ccm Wasser kurze Zeit im Wasserbade, so scheidet sich eine braune, weiche Masse ab, die einige Stunden nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen, auf Thonplatten getrocknet und aus Aether umkristallisiert, zeigt sie einen Schmelzpunkt von  $60^\circ$ .

0.2101 g Substanz ergaben bei  $12^\circ$  und 749.5 mm Barometerstand 19.2 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $(C_4H_2S)(C_3H_7)C_6H_5N_2H$	$C_3H_7$	Gefunden
N	10.8	10.7 pCt.

### Hydroxylamin und Acetopropylthiēnon.

Zur Darstellung des Acetoxims werden 0.7 g salzaures Hydroxylamin, 0.4 g Natron, 0.7 g Keton in alkoholischer Lösung einen Tag am Rückflusskühler erhitzt und hierauf das Reactionsprodukt in Wasser gegossen, wobei sich die neue Verbindung in feinen Nadelchen ausscheidet. Dieselben werden abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen,

um alles überschüssige Hydroxylamin zu entfernen, und zeigen dann, aus Aether umkristallisiert, den Schmelzpunkt 55°. Vorher tritt Erweichung ein.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1093 g Substanz ergaben bei 19° 749.0 mm 7.6 ccm Stickstoff.

Berechnet

für $(C_4H_2S)(C_3H_7)C$	$CH_3$	Gefunden
	$\sim NOH$	
N	7.6	7.8 pCt.



Zur Oxydation des Acetopropylthienons wurden folgende Mengenverhältnisse in Anwendung gebracht.

In eine Lösung von 15 g Kaliumpermanganat, 6 g Kali in 2 L Wasser wurden 8 g Keton eingetragen und das Gemisch so lange geschüttelt, bis die Lösung völlig entfärbt war, was in einigen Stunden ohne Wärmezufuhr geschah.

Die nach dem Abfiltriren des Mangandioxyds angesäuerte Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt die Säure, mit unangegriffenem Keton verunreinigt, zurück. Letzteres wird entfernt durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und Extraction mit Aether. Aus der wässrigen Lösung wird durch Salzsäure die Glyoxylsäure freigemacht. Aus der ätherischen Lösung erhält man die Säure als allmählig erstarrendes Oel. Sie liefert ein gut krystallinisches, schwerlösliches Ammoniaksalz, das leicht gereinigt und ins Silberosalz umgewandelt wird. Eine Silberbestimmung zeigte, dass sich Propylthienylglyoxylsäure gebildet hatte.

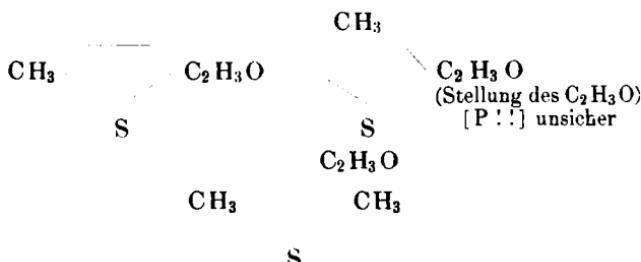
0.2029 g Substanz ergaben 0.0714 g Silber.

Ber. für $(C_4H_2S) < CO \cdot COOAg$	$C_3H_7$	Gefunden
Ag	35.4	35.2 pCt.

#### Ueber einige Glyoxylsäuren der Thiophenreihe.

Der letztgenannte Versuch zeigt, dass sich das propylirte Acetothienon durch Kaliumpermanganat mit derselben Leichtigkeit in eine Glyoxylsäure verwandeln lässt, wie Acetothienon selbst, während bekanntlich beim Acetophenon der entsprechende Versuch nicht gelingt. Nach gewissen, von Claus bei Anlass seiner Arbeiten über Oxydation substituierter Acetophenone gemachten Beobachtungen schien es mir nicht ohne Interesse zu prüfen, ob alle substituierten Acetothienone der Umwandlung in Glyoxylsäuren fähig seien, oder ob dazu

eine gewisse Stellung der substituirten Gruppen erforderlich ist. Um diese Frage zu prüfen, beschloss ich, die beiden isomeren Thiotolene und das 1.4 Thioxen zu acetyliren, und so Ketone von folgenden Formeln zu bereiten:



Nach den Claus'schen Beobachtungen wäre es nämlich denkbar, dass nur diejenigen Ketone, bei welchen die Acetylgruppe neben dem Schwefelatom steht, Glyoxylsäuren geben. Wäre das der Fall, so müssten die beiden ersten Ketone Glyoxylsäuren liefern, das dritte aber direct zu einer Dimethylthiophensäure umgewandelt werden. Der Versuch ergab, dass eine solche Verschiedenheit nicht besteht, sondern dass alle 3 Ketone Glyoxylsäuren geben, — ein Resultat, das mich übrigens jetzt nicht mehr überrascht, nachdem Hr. Dr. Buchka bierselbst soeben gezeigt hat, dass, wenigstens wenn man mit Ferricyankalium — anstatt mit Permanganat — oxydirt, die Claus'sche Regel auch für die aromatische Reihe keine durchgreifende Gültigkeit besitzt<sup>1)</sup>.

Die für die Versuche erforderlichen Thiotolene wurden auf die bekannte Weise erhalten. Eine grosse Schwierigkeit aber bot sich mir bei der

#### Beschaffung von 1.4 Thioxen.

Dieser Körper wurde bisher aus Theer erhalten und ist Hrn. Prof. V. Meyer wiederholt durch die Güte chemischer Fabrikanten in grosser Menge zur Verfügung gestellt worden. Neuerdings aber ist diese Quelle versiegt, da jetzt — aus nicht bekannten Ursachen — an Stelle des früheren, an Thioxen sehr reichen Rohmaterials in der Fabrik immer nur ein ganz schwefelarmes Rohtioxen erhalten wird, welches bei äusserst mühsamer Aufbereitung im Laboratorium schliesslich nur winzige Mengen von reinem Thioxen liefert. Ich habe daher auf alle mögliche Weise versucht, 1.4 Thioxen künstlich darzustellen. Die Paal'sche Synthese aus Acetonylacetone habe ich durchgeführt, aber zu mühsam befunden, um so grössere Mengen Thioxen zu erhalten. Auch andere Versuche führten nicht zum Ziele. Dasselbe

<sup>1)</sup> Chem. Jbr. 1887, pag. 306.

wurde endlich auf einem unerwarteten Wege erreicht. Bekanntlich gelingt die Fittig'sche Synthese in der Thiophenreihe mit Aethyl und seinen Homologen meist sehr gut, während beim Methyl die Reaction sehr lange auf sich warten lässt, oder garnicht eintritt. Bisher war es noch nicht gelungen, das 1. 4 Jodthiotoles:



nach Fittig zu methyliren. Trotzdem wiederholte ich den Versuch, fand aber, dass die Mischung des Jodids mit Aether, Jodmethyl und Natrium wochenlang unverändert blieb. Ich hatte die Hoffnung auf das Eintreten der Reaction schon ganz aufgegeben, als endlich zu meiner Ueberraschung nach ungefähr vierwochenlangem Stehen der Mischung eine lebhafte Reaction eintrat, die dann in wenigen Stunden zu Ende geführt wurde und mir das solange vergeblich gesuchte Material, ein Quantum 1. 4 Thioxen lieferte, das durch einige Fractionirungen leicht ganz rein erhalten wird.

#### $\alpha$ - $\alpha$ -Methyl-thienylglyoxylsäure.

$\alpha$ -Thiotoles (aus Lävulinsäure erhalten) wurde in der üblichen Weise acetylirt und das Keton  $\text{C}_4\text{H}_2\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}_3$  oxydirt.

Zu einer Lösung von 15 g Kali, 31 g Kaliumpermanganat in 4 L Wasser wurden 14 g Keton gegeben.

Das Oxydationsproduct bildet ein allmählig erstarrendes Oel.

Die rohe Säure kann zweckmässig durch das schwerlösliche Ammoniaksalz gereinigt werden.

Zur Analyse verwandte ich das ausgefällte Silbersalz:

Ber. für $(\text{C}_4\text{H}_2\text{S}) < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot \text{COOAg}$	Gefunden
Ag 38.98	39.2 pCt.

Die  $\alpha$ - $\alpha$ -Methylthienylglyoxylsäure schmilzt bei 80°.

Zur näheren Charakterisirung der Säure stellte ich das Kalk- und das Barytsalz dar, welche beide aus heissem Wasser in warzenförmigen Aggregaten von glänzenden Nadelchen krystallisiren.

#### Analyse des Kalksalzes.

##### Wasserbestimmung:

0.1664 g lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0.0139 g Wasser.

Berechnet auf 2 aq	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$ 8.69	8.35 pCt.

Die Calciumbestimmung im entwässerten Salze ergab:

0.1625 g Substanz mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht gaben 0.0525 g Calciumsulfat.

Ber. für $(C_4H_2 \cdot S \cdot CH_3 \cdot CO \cdot COO)_2 Ca$	Gefunden
Ca 10.58	10.12 pCt.

### Analyse des Barytsalzes.

Wasserbestimmung:

0.2897 g lufttrockenes Salz verloren bei  $120^{\circ}$  0.0026 g Wasser.

Berechnet für $\frac{1}{4}$ aq	Gefunden
$H_2O$ 0.93	0.90 pCt.

Die Baryumbestimmung im entwässerten Salz ergab:

0.2871 g wasserfreies Salz mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht gab 0.1397 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_4H_2 \cdot S \cdot CH_3 \cdot CO \cdot COO)_2 Ba$	Gefunden
Ba 28.89	28.61 pCt.

### $\alpha$ - $\beta$ -Methylthienylglyoxylsäure.

$\beta$ -Thiotolen (aus Brenzweinsäure) wurde acetyliert und das erhaltene Keton oxydiert.

Zu einer Lösung von 7 g Kali, 15.8 g Kaliumpermanganat in 2 L Wasser wurden 7 g Keton gegeben und nun das Gemisch bis zur Entfärbung geschüttelt.

Die daraus erhaltene neue Säure wird aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure sofort fest ausgeschieden und bildet kein schwerlösliches Ammoniaksalz. Sie ist also von ganz anderem Habitus als ihr Isomeres. Aus heissem Wasser krystallisiert sie in langen Nadeln. Sie schmilzt bei  $142^{\circ}$  und sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Zunächst wurde auch wieder das Silbersalz dargestellt und analysiert.

Ber. für $(C_4H_2S) \cdot \overset{CH_3}{CO} \cdot COO Ag$	Gefunden
Ag 38.98	38.80 pCt.

Eine Schwefelbestimmung der freien Säure ergab:

0.2162 g Substanz gaben 0.2999 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0411 g Schwefel.

Ber. für $(C_4H_2S) \cdot \overset{CH_3}{CO} \cdot COOH$	Gefunden
S 18.82	19.05 pCt.

### $\alpha$ - $\beta$ -Methylthienylglyoxylsäure und Hydroxylamin.

Nach der Vorschrift von Bradley durch blosses Zusammengiessen einer wässerigen Lösung der freien Säure mit salzaurem Hydroxyl-

amin erhielt ich keine Reaction. Dagegen entsteht eine gut kry-  
stallisierte Nitrososäure auf folgendem Wege:

0.5 g Säure, 0.5 g Hydroxylamin werden mit 0.6 g Kalihydrat in alkoholischer Lösung einen Tag am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und angesäuert. Nun wird mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung getrocknet und rasch verdunstet.

Es hinterblieben farblose Nadeln vom Schmp. 104°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.2100 g Substanz ergaben bei 22 ccm und 752 mm, 14.8° feuchten Stickstoff.

Berechnet

für $(C_4H_2S)(CH_3) \cdot C_6H_5$	$\begin{matrix} COOH \\ NOH \end{matrix}$	Gefunden
N	7.56	7.89 pCt.

$\alpha$ - $\beta$ -Methylthienylglyoxylsäure und Phenylhydrazin.

Wird eine kalt gesättigte, wässrige Lösung der Säure mit einer wässrigen Lösung von salzaurem Phenylhydrazin zusammengebracht, so findet nach kurzer Zeit reichliche Ausscheidung eines schönen, zeisiggelben Niederschlages statt, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen zwischen Filtrirpapier gut abgepresst und im Exsiccator getrocknet wird. Aus Alkohol umkristallisiert schmilzt der Körper bei 141°.

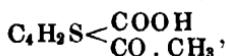
Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1236 g Substanz ergaben bei 24° und 753 mm 12.0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet

für $(C_4H_2S)(CH_3)C_6H_5$	$\begin{matrix} COOH \\ N - NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$	Gefunden
N	10.76	10.78 pCt.

Die äusseren Eigenschaften dieser  $\alpha$ - $\beta$ -Methylthienylglyoxylsäure sind so auffallend verschieden von denen der bis jetzt bekannten Glyoxylsäuren, dass ich anfangs im Zweifel war, ob ich es nicht vielleicht mit einer der Glyoxylsäure isomeren Acetylcarbonsäure,



zu thun habe. Die Frage wurde zunächst geprüft durch Untersuchung des Verhaltens der Säure gegen Brom. Brom reagirt sehr lebhaft substituierend auf die Acetylgruppe aller Körper vom Typus des Acetophenons. Meine Säure verhielt sich Brom gegenüber ganz indifferent. Ja sogar in der Hitze war keine Spur von Bromwasserstoffbildung wahrzunehmen, und ich konnte die Säure unverändert wiedergewinnen.

Was sicher für die Auffassung der Säure als Glyoxylsäure spricht, ist die Bildung von Thiophengrün beim Erwärmen der Säure mit Chlorzink und Dimethylanilin. Durch Auflösen der Schmelze in Alkohol entsteht jene prachtvoll grün gefärbte Lösung. Dies beruht auf der Abspaltung von Kohlensäure und Bildung eines Thiophenaldehyds; solcher kann sich aber nicht aus der Acetylcarbonsäure bilden.

$\alpha$ - $\alpha$ -Dimethylthiénylglyoxylsäure.

Das aus 1, 4-Thioxen erhaltene Keton siedet bei 224°; es ist schon von Messinger aus dem Theerthioxen dargestellt.

Die Oxydation des Ketons verläuft sehr rasch. Die Permanganatlösung war in  $\frac{1}{2}$  Stunde entfärbt. Das Oxydationsproduct erwies sich als ein Gemisch von zwei Säuren, von denen die eine in feinen Nadelchen krystallisiert und bei 106° schmilzt, während die Hauptmenge ein äusserst langsam erstarrendes Öl bildet. Durch vorsichtiges, fractoniertes Ausfällen gelingt es, zuerst die feste Säure für sich auszuscheiden, worauf nach dem Abfiltriren aus dem Filtrat der Rest durch vollständiges Ansäuern als Öl ausfällt. Setzt man gleich anfangs viel Salzsäure zu, so erhält man keine feste Säure, indem die geringen Mengen im Öl gelöst bleiben.

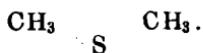
Vor Allem interessirte mich natürlich das Öl, dessen physikalische Eigenschaften unzweideutig auf eine Glyoxylsäure hinwiesen. Es erstarrt allmählich im Exsiccator und giebt mit Chlorzink und Dimethylanilin Thiophengrün.

Die Säure wurde mittelst des Kalksalzes gereinigt und dann in das Silbersalz übergeführt, dessen Analyse denn auch ergab, dass auch hier eine Glyoxylsäure entsteht, obwohl beide Plätze neben dem Schwefelatom besetzt sind.

0.3133 g Substanz ergaben 0.1537 g Chlorsilber; entsprechend 0.1157 g Silber.

Ber. für $C_4H_8S(CH_3)_2 \cdot CO \cdot COOAg$	Gefunden
Ag 37.11	36.92 pCt.

Die Constitution der Säure ist:



Sonach ist erwiesen, dass die acetylirten Thiophene, gleichgültig, ob sich die Acetylgruppe neben dem Schwefel befindet oder nicht, bei der Oxydation zuerst Glyoxylsäuren liefern, die erst bei weiterer Sauerstoffzufuhr in Thiophencarbonsäuren übergehen.

Göttingen. Universitätslaboratorium.