

wandeln. Durch saure Reduktionsmittel wird letzteres sofort in *o*-Tolidin vom Schmelzpunkt 129° übergeführt. Den Schmelzpunkt vom *o*-Tolidin gibt Schultz irrtümlich zu 112° an.

Merkwürdigerweise ist das Azoxytoluol gegen Reduktionsmittel ziemlich beständig. Es wird sowohl durch Zinkstaub in alkalischer, als auch durch Zinnchlorür in saurer Lösung nur langsam reduziert, und dieses ist wohl der Grund, dass dasselbe bei der Darstellung von Toluidin und in den folgenden Behandlungen theilweise unverändert geblieben war.

Basel. Universitätslaboratorium.

428. Nicolaus Zelinsky: Zur Kenntniss der Thiophengruppe.
(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trotz vielfacher Versuche hat es bis jetzt auf keine Weise gelingen wollen, eine zweite der vier denkbaren Thiophencarbonäsuren zu erhalten. Bei allen darauf abzielenden Versuchen wurde die bekannte α - α -Säure erhalten oder es trat totale Zerstörung ein. Vorliegende Arbeit sollte nun entscheiden, ob überhaupt eine isomere Thiophencarbonäsure existenzfähig ist. Um diese Frage zu lösen, musste ich zur Erhaltung einer Dicarbonsäure von solchen Biderivaten des Thiophens ausgehen, bei denen die Lage der Seitenketten bereits sicher festgestellt ist. Durch die Oxydation dieser Seitenketten wollte ich dann zu der betreffenden Dicarbonsäure gelangen. Ein solches Biderivat ist ein Thioxen, welches wahrscheinlich aus der α -Methyläkulinsäure in der Weise erhalten werden könnte, wie das von Paal¹⁾ aus Läkulinsäure dargestellte α -Thiotolen.

Ich musste also zuerst grössere Mengen eines solchen Thioxens darstellen. In Hinsicht auf die Stellung der Methylgruppen sei es mir gestattet dasselbe Metathioxen zu nennen.

Die α -Methyläkulinsäure, welche mir als Ausgangsmaterial diente, stellte ich im wesentlichen nach den Angaben von C. Bischoff²⁾ dar. Der durch Umsetzung von Natriumacetessigester und α -Brompropionsäureester erhaltene Methylacetsuccinsäureester wurde mit verdünnter Salzsäure so lange verseift, bis eine Probe mit Wasser versetzt sich nicht mehr trübe. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade

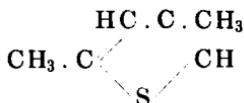
¹⁾ Diese Berichte XIX, 555.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 319.

eingeengt, mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid schnell getrocknet und der Aether abdestillirt. Die α -Methyläkulinsäure blieb als fast farbloser, dicker Syrup zurück. Was die Ausbeute betrifft, so erhielt ich aus 300 g Acetessigester und 416 g α -Brompropionsäurerester circa 250 g α -Methyläkulinsäure. Die Säure hat die Structur:



und das daraus zu erhaltende Thioxen ist demnach eine Metaverbindung:



Darstellung des Metathioxens.

Je 20 g α -Methyläkulinsäure wurden mit 30—35 g Phosphortrisulfid innig gemischt und vorsichtig aus geräumigen Retorten destillirt. Man hat nur nötig die Reaction durch gelindes Erwärmen einzuleiten. Es entweicht zunächst viel Schwefelwasserstoff, nachher geräth die Masse ins Sieden und es geht ein gelb gefärbtes Oel über. Aus 220 g α -Methyläkulinsäure erhielt ich 130 g Rohdestillat. Beim weiteren Fractioniren wurde das bis 160° (Siedepunkt der Hauptmasse 136 bis 142°) und das von 160—220° (Siedepunkt der Hauptmasse 205 bis 215°) Uebergehende getrennt aufgefangen. Der höher siedende Anteil ist phenolartig. Der bis 160° übergehende Theil wurde einige Stunden mit gepulvertem, festem Kali gekocht. Das auf diese Weise erhaltene, vollkommen farblose und mit Chlorcalcium getrocknete Oel wurde fractionirt, wobei fast alles bei 135—141° überging. Nach wiederholtem Fractioniren über metallischem Natrium war das Metathioxen absolut rein und besass den Siedepunkt 137—138° (corr.).

Schwefelbestimmung:

0.1075 g Substanz gaben 0.2216 g Baryumsulfat entsprechend 0.03043 g = 2837 pCt. Schwefel.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$
S 28.37	28.57 pCt.

Damfdichtebestimmung:

~ 0.0348 g Substanz verdrängten 7.6 ccm Luft bei 24° C. und 753 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$
Dichte 4.02	3.9

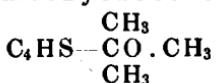
Das Metathioxen bildet ein farbloses, wasserhelles und stark lichtbrechendes Oel von petroleumartigen Geruch. Sein spec. Gewicht bei 20° C. beträgt 0.9956 g. Was die Ausbeute anbetrifft, so habe

ich aus je 100 g α -Methyläkulinsäure etwas über 20 g reines Metathioxen bekommen.

Farbenreactionen giebt der Körper in ganz ähnlicher Weise wie das Thiophen und andere seiner Homologen. Löst man eine Spur des Metathioxens in concentrirter Schwefelsäure, fügt dann ein Körnchen Isatin hinzu, so erhält man nach wenigen Secunden eine intensiv smaragdgrüne Färbung. Die Laubenheimer'sche Reaction in Eisessiglösung liefert eine dunkelviolette Färbung. In Wasser ist der so entstehende Farbstoff unlöslich, in Aether aber mit rothvioletter Farbe löslich.

Von den Derivaten des Metathioxens habe ich noch folgende dargestellt:

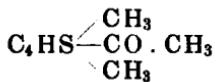
Metadimethylacetothiänon,



Eine Mischung von 6 g Metathioxen, 6 g Acetylchlorid und 15 g Petroleumäther wurde langsam vermittelst eines Tropftrichters in einen Kolben fliessen gelassen, welcher circa 20 g Petroleumäther und darin suspendirt, 8 g Aluminiumchlorid enthielt. Unter lebhafter Salzsäureentwickelung scheidet sich am Boden des Gefäßes die Doppelverbindung von Acetothioxen und Aluminiumchlorid ab. Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, und giesst den Petroläther von der Reactionsmasse ab. Die festen Reactionsproducte werden mit kaltem Wasser versetzt und das Acetothioxen daraus mit Wasserdampf übergetrieben. Es schied sich ein schweres Oel auf dem Boden ab, welches ohne weiteres destillirt wurde.

Das Metadimethylacetothiänon ist eine wasserklare Flüssigkeit vom Siedepunkt 226—228° (uncorr.), besitzt acetophenonartigen Geruch und färbt sich nach einiger Zeit an der Luft dunkel.

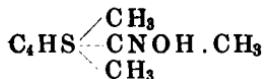
Die Analyse bewies die Formel:



0.1972 g Substanz gaben 0.2968 g Baryumsulfat entsprechend 0.04076 g Schwefel.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{SO}$
S 20.67	20.78 pCt.

Wird eine Spur dieses Acetothioxens mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, so tritt eine rothe Färbung ein, ebenso erhält man mit Phenantrenchinon in Eisessig gelöst, die Laubenheimer'sche Reaction.

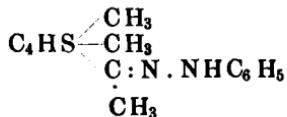
Metadimethylacetothiēnon und Hydroxylamin.**Metadimethylthiēnylacetoxim,**

1.5 g Acetylthioxen wurden in wenig Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge salzaurem Hydroxylamin und Natriumalkoholat unter Rückfluss einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die alkoholische Lösung in Wasser gegossen, ergiebt eine Ausscheidung eines Krystallbreies. Er wird aus wässrigem Alkohol umkristallisiert. So erhielt ich weisse, dicke Nadeln vom Schmelzpunkt circa 70° unter vorherigem Erweichen.

Die Analyse bestätigte die obige Formel:

0.1174 g Substanz gaben 9.3 ccm feuchten Stickstoff bei 26° C. und 748 mm Barometerstand.

Gefunden	Ber. für C ₈ H ₁₁ SNO
N 8.64	8.28 pCt.

Metadimethylacetothiēnon und Phenylhydrazin.**Metadimethylacetothiēnonphenylhydrazid,**

1 g Metadimethylacetothiēnon und 2.5 g salzaures Phenylhydrazin und essigsäures Natron werden in wässriger Lösung zusammengebracht, öfters umgeschüttelt und auf dem Wasserbade erwärmt. Auf dem Boden des Gefäßes befindet sich ein Oel, welches beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt. Aus wässrigem Alkohol umkristallisiert, bildet das Dimethylacetothiēnonphenylhydrazid hellgelb gefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkt 70° C.

Eine Analyse ergab:

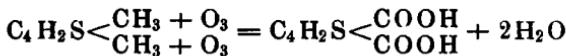
0.1506 g Substanz gaben 15.2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 741 mm Barometerstand.

Gefunden	Ber. für C ₁₄ H ₁₆ SN
N 11.13	11.47 pCt.

Dimethylacetothiēnonphenylhydrazin ist wenig beständig, färbt sich und zersetzt sich nach kurzer Zeit vollständig. Das Metathioxen lässt sich leicht bromiren, da ich aber die Bromsubstitutionsprodukte nicht krystallinisch erhalten konnte, so unterliess ich die nähere Untersuchung derselben.

Oxydation des Metathioxens.

Zur Oxydation des Thioxens setzte ich je 1 g dieses Körpers zu einer Auflösung von 12 g Aetznatron und 5.7 g Kaliumpermanganat in 800 g Wasser, entsprechend der Gleichung:



und liess das Gemisch unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur 2—3 Tage stehen. Nach dieser Zeit waren fast alle Oeltröpfchen verschwunden und die gebildete Säure wurde alsdann auf dem üblichen Wege isolirt.

Aus 9 g Thioxen erhielt ich 2.5 g eines krystallinischen Säuregemenges, welches theils bei 120°, theils unter Zersetzung über 200° schmolz. Dasselbe wurde aus heissem Wasser umkristallisiert, wodurch sich die Schmelzpunkte nicht änderten, und vorläufig ohne eine weitere Trennung der einzelnen Körper zu versuchen analysirt.

Schwefelbestimmung:

0.0864 g Substanz gaben 0.1328 g Baryumsulfat entsprechend 0.0182 g = 21.06 pCt. Schwefel.

	Gefunden
S	21.06 pCt.

Thiophendicarbonsäure würde aber 18.6 pCt. erfordern.

Die Analyse, sowie der nicht einheitliche Schmelzpunkt zeigte, dass ich es hier mit einem Gemisch der Mono- und Dicarbonsäure zu thun hatte. Zur Trennung der beiden Säuren behandelte ich das Product mit Wasserdämpfen, wobei Methylthiophencarbonsäure überging. Letztere wurde aus der wässerigen Lösung mit Aether extrahirt, aus heissem Wasser umkristallisiert und ihr Schwefelgehalt bestimmt.

0.081 g Substanz gaben 0.1342 g Baryumsulfat entsprechend 0.01843 g = 22.75 pCt. Schwefel.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$
S	22.75

Die Säure krystallisiert in dünnen Nadeln, ist sublimirbar und in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 118—119°.

Von ihren Salzen stellte ich in üblicher Weise das Silber- und Calciumsalz dar.

Analyse des Silbersalzes:

0.1170 g Substanz gaben 0.0670 g Chlorsilber entsprechend 0.0504 g = 43.07 pCt. Silber.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOAg} \end{matrix}$
Ag	43.07

Das Calciumsalz bildet hübsche Krystallblättchen mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser.

0.1604 g lufttrockenes Salz verloren im Xyolkocher 0.0198 g Wasser.
0.1406 g wasserfreies Salz gaben 0.0586 g CaSO_4 entsprechend 0.0172 g = 12.25 pCt. Metall.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{CH}_3)\cdot\text{COO}-\text{Ca}$
Ca 12.25	12.42 pCt.

Die Lösung der mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sie als fast farblose Krystallmasse zurückbleibt. Von den 2.4 g Säuregemisch gehörten nur 0.4 g dieser letzteren Säure an. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat geht also nicht regelmässig vor sich, und zur Erhaltung grösserer Mengen der Dicarbonsäuren musste ich die Methylmonocarbonsäure einer nochmaligen Oxydation unterwerfen.

Ich will hier bemerken, dass eine vollständige Oxydation der zweiten Methylgruppe auch jetzt nicht gelang, immer blieb ein Theil als Methylmonocarbonsäure zurück.

Die nicht flüchtige Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert; sie stellt wie eine Schwefelbestimmung zeigte, die Dicarbonsäure dar.

0.0821 g Substanz gaben 0.1132 g Baryumsulfat entsprechend 0.01554 g = 18.92 pCt. Schwefel.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}<\text{COOH}$
S 18.92	18.6 pCt.

Diese neue Dicarbonsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem dagegen leicht löslich. Beim Erhitzen auf 260° schmilzt sie noch nicht, bei 280° zersetzt sie sich und sublimirt zum Theil. Die bekannte Parathiophendicarbonsäure schmilzt noch nicht bei 350°). Zur weiteren Charakterisirung stellte ich das Silbersalz dar.

Thiophendicarbonsaures Silber.

Die Säure wurde in wenig verdünntem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade verjagt, und die Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat gefällt. Das Silbersalz fällt als weisser, käsiger Niederschlag aus; es wurde gut gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0.1390 g gaben 0.0776 g = 55.82 pCt.
0.1248 g gaben 0.0925 g Chlorsilber entsprechend 0.0696 g = 55.76 pCt. Silber.

Ag	Gefunden		Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}<\text{COOAg}$
	I.	II.	
Ag 55.82	55.76		55.96 pCt.

Das Ammoniumsalz dieser Thiophendicarbonsäure giebt mit folgenden Metallsalzlösungen Fällungen:

- Mit Calciumchlorid einen weissen Niederschlag,
- » Baryumchlorid » » »
- » Kupfersulfat einen grünen Niederschlag,
- » Bleinitrat eine weisse voluminöse Fällung,
- » Eisenchlorid einen gelben Niederschlag,
- » Uranylchlorid einen hellgelben Niederschlag.

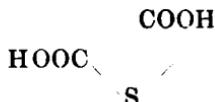
Von besonderer Wichtigkeit war es, die Methyl- und Aethylester dieser Thiophendicarbonsäure darzustellen, um so durch ihre Schmelzpunkte noch sicherer die Verschiedenheit dieser Säure von den bereits bekannten zu erweisen.

Die Ester wurden in üblicher Weise aus dem Silbersalze mittelst der betreffenden Jodalkyle dargestellt, wobei durch verdünnte Natronlauge die etwa nebenher entstehenden primären Ester entfernt wurden.

Der Methylester krystallisierte gleich nach dem Verdunsten des Aethers in kleinen Blättchen, welche nach mehrfachem Umkrystallisieren aus 60 pCt. Alkohol den constanten Schmelzpunkt $120 - 121^{\circ}$ besasssen. (Der entsprechende Aether der Parathiophendicarbonsäure schmilzt bei 151°).

Den Aethylester erhält man zunächst als schweres Oel, welches erst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure krystallisierte. Sein Schmelzpunkt liegt bei $35 - 36^{\circ}$. (Der Aethylester der Dicarbonsäure schmilzt bei 50°).

Aus der Structur des Metathioxens, aus welchem diese Dicarbonsäure erhalten wurde, ergiebt sich, dass dasselbe folgende Constitution besitzt:



und es also die Metathiophendicarbonsäure ist.

Die geringe Ausbeute an Dicarbonsäure glaubte ich zu vermehren, wenn ich die beiden Methylgruppen successive oxydierte. Allein der Versuch ergab, dass nach der Oxydation des Thioxens zu Monomethylcarbonsäure die letztere durch weitere Oxydation nicht vollkommen oxydiert werden kann. Die eine der Methylgruppen scheint viel widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel zu sein als die andere. Die beständigere Methylgruppe ist natürlich diejenige, welche in der Monomethylcarbonsäure enthalten ist.

Die Structur dieser Monomethylcarbonsäure kann durch folgende zwei Formeln ausgedrückt werden:



Um zu entscheiden, welche von ihnen die richtige ist, liess ich auf β -Thiotolen Harnstoffchlorid¹⁾ bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken.

β -Thiotolen und Harnstoffchlorid.

3 g β -Thiotolen wurden in etwa 10 g Schwefelkohlenstoff gelöst, dazu 5 g Harnstoffchlorid zugesetzt, und in dies Gemisch allmählich 5 g fein zerriebenes Aluminiumchlorid eingetragen. Es beginnt sofort eine starke Salzsäureentwicklung; nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbade, giesst die Schwefelkohlenstofflösung ab und zersetzt die festen Reactionsprodukte mit kaltem Wasser, wobei sich das entstandene Amid in Krystallen abscheidet. Da dieses Amid in Wasser ziemlich löslich ist, so wurde die Lösung mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten desselben wurden die Krystalle aus heissem Wasser umkristallisiert; sie bilden sehr schöne Nadeln mit dem Schmelzpunkt 119°. Bei der Verseifung des Amides mit concentrirtem alkoholischem Kali bildet sich eine Säure, welche aus 60 procentigem Alkohol in sehr schönen dünnen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 143° krystallisiert und durch ihre äusserst leichte Sublimation (schon bei Wasserbadtemperatur) sich auszeichnet.

Schwefelbestimmung:

0.1109 g Substanz gaben 0.1856 g Baryumsulfat entsprechend 0.02544 g = 22.93 pCt. Schwefel.

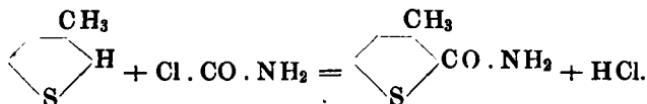
Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-\text{COOH}$
S 22.93	22.53 pCt.

Diese Säure ist wahrscheinlich identisch mit derjenigen, welche L. Levi²⁾ aus Volhard'schem Thiotolen vermittelst der Würtz'schen Synthese erhalten hat; Levi gibt den Schmelzpunkt seiner Säure zu 144° an.

¹⁾ Die Gattermann'sche Synthese organischer Säuren mittelst Harnstoffchlorid $\text{CO}-\text{NH}_2$ hat sich als eine äusserst fruchtbare Reaction erwiesen, die in aromatische Kohlenwasserstoffe, Thiophene, Anisole u. s. w. die Carboxylgruppe mit grosser Leichtigkeit einzuführen erlaubt. Victor Meyer.

²⁾ Diese Berichte XIX, 658.

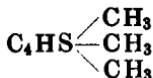
Die Reaction von Harnstoffchlorid auf β -Thiotolen verläuft demnach folgendermaassen:



Diese Thatsache wurde noch dadurch bestätigt, dass ich durch Oxydation dieser Thiotolenmonocarbonsäure eine Dicarbonsäure von hohem Schmelzpunkt bekommen habe, welche nicht identisch mit meiner aus Metathioxen erhaltenen Säure ist, was sich aus ihrem Verhalten gegen Resorcin ergiebt. Eine Spur dieser Säure mit etwas Resorcin geschmolzen und mit Ammoniak versetzt giebt sehr schön die Fluoresceinreaction. Man darf daher annehmen, dass diese Säure ein Orthoderivat ist. Meine Metathiophendicarbonsäure giebt die Fluoresceinreaction nicht.

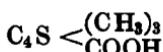
Ich habe ferner eine Dimethyläkulinsäure dargestellt und aus ihr das

Trimethylthiophen



erhalten.

Ich gedenke es demnächst ausführlicher zu beschreiben. Mittelst der Gattermann'schen Synthese, d. h. durch Einwirkung von Harnstoffchlorid lässt es sich in das Amid der Säure



überführen, aus welcher ich durch Oxydation die Tetracarbonsäure $\text{C}_4\text{S}(\text{COOH})_4$ (Thiophenmellithsäure) zu erhalten denke.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Victor Meyer, für die mir bei diesen Versuchen gütigst gewährte Unterstützung auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.