

Das Dibromthiophen, weil aus dem β -Monobromide entstehend, muss wenigstens ein Bromatom in der β -Stellung enthalten, während für sein zweites Bromatom die Stellung noch zu ermitteln ist.

Das von Paal dargestellte Thioxen ist nach seiner Bildungsweise, wie vom Entdecker hervorgehoben, eine β ,- β -Verbindung und durch die Formel



auszudrücken.

Noch bleiben unter den einfacheren Derivaten des Thiophens etliche, über deren Natur bestimmtes vorläufig nicht ausgesagt werden kann.

Die beiden physikalisch isomeren Dinitroderivate, welche Stadler und der Eine von uns beschrieben haben und von denen sich das eine in das andere verwandeln lässt, bleiben, ebenso wie die α -Thiophensäure, in ihrer Natur noch unaufgeklärt. Ebenso wenig ist es bis jetzt verständlich, wieso sich durch die Cyankaliumreaction immer nur α -, niemals aber β - oder γ -Thiophensäure hat erhalten lassen. Die Versuche von Hrn. Pendleton, über welche schon vor längerer Zeit¹⁾ andeutungsweise berichtet ist, haben diese Thatsache wiederholt bestätigt, werden indessen, um womöglich endgültige Aufklärung dieser Frage zu erzielen, noch weiter fortgesetzt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

587. L. Gattermann: Ueber α - und β -Thiënon.

(Eingegangen am 17. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Ketonen, welche der Thiophenreihe angehören, waren bislang das von Peter (diese Berichte XVII, 2643) beschriebene Acetothiënon, Messinger's Acetylthioxen, sowie das von Comey (diese Berichte XVII, 790) dargestellte Phenyl-Thiënyl-Keton bekannt. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer unternahm ich es, die noch fehlenden α - und β -Dithiënylketone darzustellen, zugleich hoffend, dadurch vielleicht die Lösung der Frage nach der Ursache der Verschiedenheit der α - und β -Thiophensäure fördern zu können.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1771.

Phosgen und Thiophen.

Leitet man in Thiophen Phosgen ein, so wird dies unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und unter starker Volumenvermehrung absorbiert. So hatten 20 g Thiophen nach 3—4stündigem Durchleiten 50 g Phosgen aufgenommen, wodurch das Volumen sich auf mehr als das Doppelte vergrößert hatte. In diese Lösung, welche mit dem gleichen Volumen Ligoïn verdünnt war, wurden unter Kühlung mit Wasser allmählich 25 g Aluminiumchlorid eingetragen. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung verwandelte sich das letztere in eine dunkle, voluminöse Masse. Nachdem das Reaktionsgemisch einige Stunden sich selbst überlassen war, wurde das Ligoïn sowie das nicht angegriffene Thiophen auf dem Wasserbade abdestillirt, wonach ein schwarzer, voluminöser Rückstand hinterblieb. Derselbe wurde zur Entfernung des Aluminiumchlorids mit Wasser behandelt und dann nach dem Trocknen mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb eine bräunlich gefärbte, krystallinische Masse, welche, von etwas öligter Flüssigkeit durch Abpressen auf einer Thonplatte getrennt, durch Destillation fast farblos erhalten wurde. Der Körper ist das gesuchte Keton.

Eine Schwefelbestimmung ergab:

Ber. für $C_4H_3S \cdot CO \cdot C_4H_3S$	Gefunden	0.0896 g gaben nach
S 32.99	33.14 pCt.	Carius 0.2160 g $BaSO_4$.

Das Dithiënylketon (Thiënon) ist in der Wärme in Alkohol leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten meist erst nach längerer Zeit in derben, farblosen Nadeln oder langen, schmalen Tafeln, welche an den beiden Enden zugespitzt sind und, wenn sie von grösseren Dimensionen sind, meistens schwach gelb gefärbt erscheinen.

Der Schmelzpunkt des Ketons liegt bei $87-88^\circ$, sein Siedepunkt bei 326° (uncorr.). Die Ausbeute lässt bei dieser Methode viel zu wünschen übrig, da aus 20 g Thiophen nur 3 g reines Thiënon erhalten wurden. Zur näheren Charakterisirung wurde dann das Thiënon nach der Methode von E. Fischer (diese Berichte XVII, 573) in sein Hydrazid übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in warzenförmigen Gebilden, welche bei 137° schmelzen¹⁾.

¹⁾ In Betreff der optischen Eigenschaften des Thiëmons verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Klein die folgenden Mittheilungen:

Lange, schmale, gelbe Blättchen mit etwas geschwungenen Seitenlinien, oben und unten wie abgebrochen erscheinend. Aulöschung des Lichtes parallel und senkrecht zur langen Erstreckung. Pleochroitisch: gelb, wenn die lange Erstreckung der Blättchen parallel der Polarisationsenebene des einfallenden Lichtes ist, senkrecht dazu weisslich. Optisch zweiaxig. I. Mittellinie senkrecht auf der Ebene der Blättchen. Axenebene für Roth. Gelb, Grün parallel

Was nun die Constitution des Thiënons anbelangt, so war es angesichts der Thatsache, dass negative Gruppen im Thiophen zunächst die β -Wasserstoffatome substituiren, sehr wahrscheinlich, dass dasselbe zwei β -Thiënylreste mit Carbonyl verbunden enthält, eine Annahme, die durch die folgende Synthese desselben Ketons aus β -thiophensaurem Kalk bestätigt wurde:

Trockne Destillation des β -thiophensauren Kalks.

Wird β -thiophensaurer Kalk in Portionen von 2 g vorsichtig in einer Knieröhre erhitzt, so destillirt ein roth gefärbtes Oel über, welches bald zu schönen Nadeln erstarrt. Von etwas anhaftender Flüssigkeit durch Abpressen befreit, wurde es aus Alkohol umkrystallisirt und erwies sich nun in allen seinen Eigenschaften als vollständig mit dem oben beschriebenen Thiënon übereinstimmend, so dass kein Zweifel darüber herrschen kann, dass in diesem, wie vermuthet, ebenfalls β -Thiënon vorlag. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren eine bessere als die obige, da aus 2 g Kalksalz 0.5 g Thiënon erhalten wurden.

Trockne Destillation des α -thiophensauren Kalks.

Ich versuchte dann auch das α -Thiënon durch Destillation des α -thiophensauren Calciums darzustellen. Bei meinen ersten Versuchen wandte ich ein Kalksalz an, welches fast farblos, aber aus einer Säure dargestellt war, welche nicht durch häufiges Umkrystallisiren gereinigt war. Ich erhielt hieraus nur minime Mengen eines Oeles, welches nicht zum Erstarren zu bringen war. Destillation im Vacuum sowie Verdünnung des trocknen Salzes mit den verschiedenartigsten Körpern führten zu keinem andern Resultate, so dass ich aus diesem verschiedenartigen Verhalten des α - und β -thiophensauren Calciums anfangs geneigt war, eine chemische Verschiedenheit der α - und β -Thiophensäure zu folgern.

Zum Zwecke anderer Versuche führte ich nun aber den mir noch gebliebenen Vorrath an α -thiophensaurem Calcium wieder in die freie Säure über und reinigte diese durch häufige Krystallisation aus Wasser. Als ich dann behufs eines letzten Versuches die so gereinigte Säure wieder in ihr Calciumsalz verwandelte und dies der trockenen Destillation unterwarf, erhielt ich zu meinem grossen Erstaunen in ebenso

der langen Erstreckung der Blättchen, für Blau senkrecht darauf. Axenwinkel in Luft für Roth (Li-licht) = 83° , für Gelb (Na-licht) = $66\frac{1}{2}^\circ$, für Grün (Ti-licht) = 45° . Curvensystem bisweilen nicht ganz normal. Doppelbrechung für Roth, Gelb. Grün negativ.

Krystallsystem demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit rhombisch.

reichlicher Menge, wie bei der β -Thiophensäure, ein rothes Oel, welches genau zu den charakteristischen Nadeln des β -Ketons erstarrte. Durch häufige Krystallisation gereinigt, zeigte das Keton den Schmelzpunkt 87° und erwies sich in allen seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen identisch. Die auffallenden optischen Eigenschaften desselben stimmten, nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Prof. Klein, ebenfalls mit denen des β -Thiënons überein. Die Consequenzen dieser auffallenden Thatsachen sind in der Arbeit über die Constitutionsformel des Thiophens (siehe die vorstehende Abhandlung) gezogen. Die auffallende Thatsache indessen, dass das α -thiophensaure Calcium, wenn nicht ganz rein, nur Spuren eines Ketons liefert, im völlig reinen Zustande aber dasselbe in reichlicher Menge giebt, möchte ich hier besonders betonen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

588. E. Schleicher: Zur Kenntniss des Monobromthiophens und Aethylthiophens.

(Eingegangen am 17. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Während die Monojod- und die Dibromverbindung des Thiophens leicht zu erhalten und daher ausführlich studirt sind, fehlte es bisher ganz an Untersuchungen über das Monobromthiophen. V. Meyer¹⁾ hat dasselbe erhalten, analysirt, auch sein specifisches Gewicht und seinen Siedepunkt bestimmt, aber er konnte nur so kleine Mengen davon isoliren, dass ein näheres Studium desselben unmöglich war.

Schon vor längerer Zeit hat Hr. Prof. V. Meyer²⁾ mitgetheilt, dass in dem für ihn in den Farbwerken Höchst im Grossen hergestellten rohen Dibromthiophen erhebliche Mengen von Monobromthiophen enthalten sind. Er übergab mir das zur Isolirung dieses Körpers erforderliche Material und konnte ich aus demselben leicht ein grösseres Quantum Monobromthiophen darstellen.

Gewinnung des Monobromthiophens.

Die niedrig siedenden Fractionen aus mehreren Kilo Rohproduct wurden zur Zersetzung von Additionsproducten mehrere Stunden

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1472.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1489.