

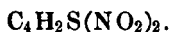
106. Otto Stadler: Zur Kenntniss der Nitrothiophene.

(Eingegangen am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Folgenden erlaube ich mir einige Ergänzungen zu früheren Mittheilungen¹⁾ betreffs der Nitrokörper des Thiophens folgen zu lassen.

Isomeres Dinitrothiophen.

Wie daselbst mitgetheilt, machte ich öfters die Beobachtung, dass beim Destilliren von bei 52° schmelzendem Dinitrothiophen mit Wasserdampf ein Körper resultirt, der höher als bei 52° schmolz. Durch nähere Untersuchung und weitere Versuche erhielt ich nun eine Substanz, die den unveränderlichen Schmelzpunkt 78° zeigte und in schönen, gelben Nadeln, sowohl aus Wasser als auch aus Alkohol, krystallisirte. Das Resultat der Analyse, die, um sicher zu sein, mehrmals wiederholt wurde, stimmt vollkommen auf die Formel:



Die Analyse ergab:

Stickstoffbestimmung:

I. 0.0716 g Substanz geben bei 730 mm Barometerstand und 16° Temperatur 10.3 ccm Stickstoff;

II. 0.1307 g Substanz gaben bei 730 mm Barometerstand und 20° Temperatur 19.1 ccm Stickstoff.

Schwefelbestimmung:

0.1334 g Substanz gaben 0.1786 g BaSO_4 , entsprechend 0.02455 g Schwefel.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{NO}_2)_2$
N	16.09	16.04	16.09 pCt.
S	18.40	—	18.38 „

Ueberführung des niedrig- (52°) schmelzenden in den hoch- (78°) schmelzenden Dinitrokörper.

Durch mehrmaliges Destilliren mit Wasserdampf kann der bei 52° schmelzende Körper in den höher schmelzenden übergeführt werden. Das Produkt der ersten Destillation, welche man in einem recht lebhaften Wasserdampfstrom vor sich gehen lässt, fängt man, ohne die Vorlage zu wechseln, auf, da beim erstmaligen Destilliren fast ausschliesslich der niedrigschmelzende Körper übergeht. Das aus der wässerigen Flüssigkeit abgeschiedene Dinitrothiophen wird nun für sich

¹⁾ V. Meyer und Otto Stadler, diese Berichte XVII, 2648, 2778.

wieder der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, diesmal aber mässig langsam und unter Wechseln der Vorlage von ca. 150 zu 150 ccm. Schon bei dieser zweiten Destillation scheidet sich in den ersten Vorlagen meistens hochschmelzendes Produkt aus, welches man daran erkennt, dass es in feinen, prismatischen Nadelchen ausgeschieden wird, während das niedrigschmelzende entweder in Blättchen oder in ganz flachgedrückten Nadeln erscheint. Die wässrige Flüssigkeit, in welcher noch erhebliche Mengen Dinitrothiophen gelöst sind, enthält ausschliesslich niedrigschmelzenden Körper. Durch häufiges Destilliren ist es mir gelungen, eine Probe von bei 52° schmelzendem Dinitrothiophen vollständig in bei 78° schmelzendes überzuführen. Da Dinitrothiophen mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig ist und es nicht immer gelingt, schon bei der zweiten Destillation erhebliche Mengen des hochschmelzenden Körpers zu erhalten, so ist es eine ziemlich mühsame Arbeit, grössere Mengen desselben darzustellen.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet es schöne, lange, glänzende, hellgelbe Nadeln, welche ich nicht mehr in die andere Modification überführen konnte, weder durch Umschmelzen, noch dadurch, dass ich zu schon geschmolzenem ein Körnchen niedrigschmelzendes hinzufügte. In den Reaktionen ist es dem Isomeren vollständig analog.

Dass der hochschmelzende Körper nicht von vornherein als solcher in dem bei 52° schmelzenden enthalten ist, sondern erst bei mehrmaligem Destilliren mit Wasserdampf gebildet wird, beweist schon der Umstand, dass sich eine Probe niedrigschmelzenden Körpers vollständig, wenn auch erst nach vielen Destillationen, in hochschmelzenden überführen lässt. Ferner müsste ich ja einen Körper erhalten haben, dessen Schmelzpunkt, nach Entfernung des hochschmelzenden anderswo als bei 52° liegen müsste, was indess nicht der Fall war, denn die letzten Destillationsreste ergaben nach dem Umkrystallisiren noch einen Schmelzpunkt von 52°.

Dass auch der bei 52° schmelzende Nitrokörper eine durchaus einheitliche Substanz ist, bewies ich, indem ich ihn durch gebrochene Krystallisation aus heissem Alkohol in 11 Fraktionen zerlegte. Sämmtliche, von der ersten bis zu der aus der letzten Mutterlauge erhaltenen Fraktion schmolzen bei 52° und behielten diesen Schmelzpunkt bei oftmaligem Umkrystallisiren bei. Nur durch Destillation mit Wasserdampf waren sie in die hochschmelzende Modification zu verwandeln.

Einwirkung von Brom auf die Dinitrothiophene.

Ich liess Brom auf die beiden isomeren Dinitrothiophene einwirken, um zu untersuchen, ob die eventuell resultirenden Bromprodukte identisch seien oder nicht.

Unter gewöhnlichem Druck wirkte Brom nicht ein.

Ich verfuhr deshalb so, dass ich im zugeschmolzenen Rohr auf ein Molekül des bei 52° schmelzenden Körpers ein Molekül Brom unter Zusatz einer geringen Menge Jods einwirken liess. Anfangs erhitze ich die Röhre 2—3 Stunden auf 140 — 150° , bei welcher Temperatur aber noch keine Reaktion eintrat. Erst nach längerer Einwirkung bei 180° bis 200° reagierten die beiden Körper auf einander. Der Röhreninhalt wurde herausgenommen, auf dem Wasserbade einige Zeit zur Zertreibung wenig überschüssigen Broms erwärmt und hernach in heissem Alkohol gelöst und mit Thierkohle gereinigt. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung krystallisirten schöne, weisse, glänzende Nadeln mit dem Schmelzpunkt von 112° aus. Die Mutterlauge enthielt noch unverändertes Dinitrothiophen.

Eigenschaften und Analyse des bei 112° schmelzenden Körpers (er war vollkommen stickstofffrei) zeigten aber, dass er kein Bromderivat des Dinitrothiophens sei, sondern dass bei der Einwirkung des Broms bei höherer Temperatur die beiden Nitrogruppen herausgenommen werden und dann Tetrabromthiophen entsteht, welcher Körper schon von V. Meyer und Kreis¹⁾ beschrieben wurde.

Ein ähnlicher Versuch mit dem isomeren Dinitrothiophen (F. P. 78°) führte zu demselben Resultat.

Krystallographische Bestimmung der beiden isomeren Dinitrothiophene.

Da es mir bisher nicht gelungen ist, die beiden Isomeren durch Ueberführung in Derivate näher zu charakterisiren, so nahm ich die grosse Freundlichkeit von Hrn. Prof. H. Groth in München in Anspruch, der eine krystallographische Untersuchung der Nitrokörper in seinem Institut von Hrn. Dr. Vater ausführen liess.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle den genannten Herren für ihre Bereitwilligkeit und ihr freundliches Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Das Resultat der Untersuchung war in Kurzem folgendes:

Dinitrothiophen. Schmelzpunkt 52° .

Krystalssystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.755 : 1 : 0.568.$$

$$\beta = 59^{\circ} 28'.$$

Beobachtete Formen: $(001) \infty P$; $(011) P \infty$; $(021) 2P \infty$;
 $(010) \infty P \infty$; $(110) \infty P$; $(210) \infty P \frac{1}{2}$; $(100) \infty P \frac{1}{\infty}$.

$$110 : \bar{1}10 = 66^{\circ} 4'.$$

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2172.

Dinitrothiophen. Schmelzpunkt 78°.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a:b:c = 1.606:1:1.908.$$

$$\beta = 74^\circ 21\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: (001) 0P; (101) — $P \frac{1}{\infty}$; ($\bar{2}01$) 2 $P \frac{1}{\infty}$;

$$(\bar{1}02) \frac{1}{2} P \frac{1}{\infty}; (110) \infty P.$$

$$110:1\bar{1}0 = 65^\circ 46'.$$

Hier möge auch noch eine Notiz über die

Krystallform des Mononitrothiophens

Platz finden, welche ich ebenfalls der Güte des Hrn. Prof. Groth verdanke:

Mononitrothiophen. Schmelzpunkt 44°.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Die Krystalle zeigen die Combination eines Prismas m mit einer schiefen Endfläche c.

Die Winkel sind:

$$m:m \text{ vorn} = 110^\circ 3' \text{ Normalenwinkel,}$$

$$m:c \quad \text{»} \quad = 70^\circ 44' \quad \text{»} \quad \text{»}.$$

Weil an keinem Krystall eine weitere Domen- oder eine Pyramidenfläche auftrat, so konnte keine Berechnung des Achsenverhältnisses vorgenommen werden.

Da weder die Bildungsweisen noch die krystallographischen Bestimmungen der beiden isomeren Dinitrothiophene mit Sicherheit entscheiden, ob eine chemische oder nur eine physikalische Isomerie vorliege, so wird zur Beantwortung dieser Frage ein anderer Weg eingeschlagen werden müssen, worüber ich dann später zu berichten gedenke.

Empfindlichkeit der Farbenreaktion des Dinitrothiophens mit Alkohol und Kali.

Hier sei mir gestattet, eine Notiz über die Empfindlichkeit der in einem früheren Hefte¹⁾ beschriebenen Farbenreaktion des Dinitrothiophens mit Alkohol und Kali anzufügen.

Zum Zwecke dieser Bestimmung ging ich von einer Lösung aus, die in 100 ccm Alkohol 1 g Dinitrothiophen enthielt und verdünnte diese dann folgendermaassen:

1 g gelöst in 100 ccm.

Davon	I.	1 ccm (entsprech.	0.01 g Subst.)	verdünnt auf	100 ccm
»	II.	1 ccm (» 0.0001 g »)	»	» 100 ccm
»	III.	10 ccm (» 0.00001 g »)	»	» 100 ccm
»	IV.	50 ccm (» 0.000005 g »)	»	» 100 ccm

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2780.

Von dieser äusserst verdünnten Lösung gaben 2 ccm in einem circa 7 mm weiten Röhrchen mit einem kleinen Tropfen sehr stark verdünnter Kalilauge noch eine deutlich sichtbare Rothfärbung. Es ist also möglich, eine Spur von nur 0.0000001 g noch deutlich zu erkennen.

Mononitrothiophensulfosäure, $C_4H_2S \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagup \\ SO_3H \end{smallmatrix}$.

Wie schon früher erwähnt, bildet Mononitrothiophen eine wohl charakterisirte Sulfosäure. Gewöhnliche Schwefelsäure wirkt bei einigem Erwärmen, rauchende dagegen unter spontaner Erwärmung auf Mononitrothiophen ein.

Zur Darstellung der Säure übergoss ich 3 g Mononitrothiophen mit 8 g rauchender Schwefelsäure. Das Produkt wurde in Wasser gegossen und mit Bleicarbonat in der Wärme neutralisirt. Das Filtrat wurde dann mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach Entfernung des Schwefelbleis eingedampft. Nach einmaligem Umkrystallisiren wurde die freie Säure in reinem Zustande erhalten. Sie bildet weisse, äusserst hygroskopische Krystalle, die beim Erhitzen wieder in Mononitrothiophen übergehen.

Mit Zinn und Salzsäure behandelt, tritt lebhafte Reaktion ein, aber unter Zerstörung des Thiophenmoleküls, da sich hierbei Schwefelzinn abscheidet.

Mit Schwefelammonium erhält man eine an anderer Stelle¹⁾ beschriebene Farbenreaktion.

Um die Säure zu charakterisiren, habe ich einige Salze, das Chlorid und das Amid, dargestellt und analysirt.

Kaliumsalz, $C_4H_2S \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagup \\ SO_3K \end{smallmatrix}$.

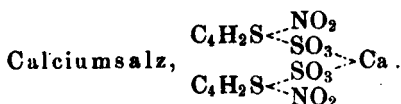
Aus der wässrigen Lösung der freien Säure erhält man durch vorsichtiges Neutralisiren mit reiner Potasche das Kaliumsalz, welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Durch Umkrystallisiren erhält man es in schwach grauen, glänzenden Nadeln.

Analyse des Kaliumsalzes:

0.1544 g Substanz (bei 120—130° getrocknet) ergab 0.0547 g K_2SO_4 , entsprechend 0.024560 g K_2 .

Gefunden		Ber. für $C_4H_2S_2O_5NK$
K	15.90	15.79 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2779.



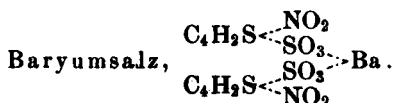
Das Calciumsalz wurde aus der freien Säure erhalten durch Kochen ihrer Lösung mit einem Ueberschuss von reinem Calciumcarbonat.

Nach dem Abfiltriren und Eindampfen der Lösung erhält man das Calciumsalz in Form einer weissen, krystallinischen Masse.

Die Analyse ergab:

0.1862 g Substanz (bei 120—130° getrocknet) gab 0.0551 g CaSO_4 , entsprechend 0.016199 g Ca.

	Gefunden.	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_4\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ca}$
Ca	8.69	8.77 pCt.

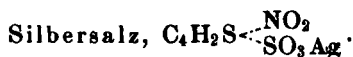


Das Baryumsalz wurde auf gleiche Weise, wie das Calciumsalz, aus der freien Säure mit Baryumcarbonat erhalten.

Die Analyse ergab:

0.2928 g Substanz (bei 130° getrocknet) gaben 0.1247 g BaSO_4 , entsprechend 0.073332 g Ba.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_4\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ba}$
Ba	25.04	24.77 pCt.

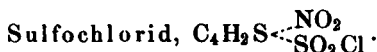


Das Silbersalz wurde aus der freien Säure mit aufgeschlämmtem Silbercarbonat erhalten.

Die Analyse ergab:

0.1781 g Substanz (130° getrocknet) geben 0.060482 g Ag.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5\text{NAg}$
Ag	33.96	34.17 pCt.



Das Sulfochlorid wurde nach bekannter Methode durch Zusammenreiben des bei 130° getrockneten Kaliumsalzes mit etwas mehr als der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid erhalten. In der Kälte trat noch keine Reaktion ein, sondern erst nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen

und das abgeschiedene Oel einige Male mit Wasser gewaschen. Das Sulfochlorid wurde dann mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Thierkohle behandelt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein dickes, schweres Oel, welches, trotz langem Stehen, nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es besass den charakteristischen Geruch eines Sulfochlorids.

Die Analyse ergab:

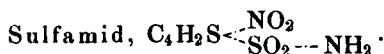
Chlorbestimmung:

0.1579 g Substanz gaben 0.10033 g Ag Cl, entsprechend 0.02481 g Cl.

Schwefelbestimmung:

0.15.79 g Substanz gaben 0.3202 g BaSO₄, entsprechend 0.044017 g S.

	Gefunden	Ber. für C ₄ H ₂ S ₂ NO ₄ Cl
Cl	15.71	15.60 pCt.
S	27.88	28.13 „



Das Sulfochlorid wird mit Ammoncarbonat unter zeitweiligem Erwärmen zusammengerieben, bis die Masse fest geworden und der Ueberschuss von Ammoncarbonat verjagt ist. Man wäscht dann mit kaltem Wasser aus, löst in heissem auf, kocht mit Thierkohle und filtrirt heiss. Beim Erkalten scheiden sich im Filtrat feine, weisse Nadelchen aus.

Wird dieses Produkt abgesaugt und nochmals umkrystallisirt, so erhält man das Sulfamid in reinem Zustande. Der Schmelzpunkt liegt bei 172—173° (uncorrig.).

Die Analyse ergab:

0.1623 g Substanz gab bei 726 mm Barometerstand und 20° Temperatur 19.9 ccm Stickstoff.

0.1348 g Substanz gab 0.3014 g BaSO₄, entsprechend 0.041435 g S.

	Gefunden	Ber. für C ₄ H ₄ S ₂ O ₄ N ₂
N	13.38	13.46 pCt.
S	30.73	30.77 „

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.