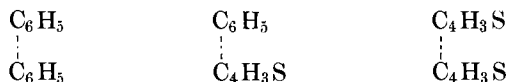


es — wie Thiophen — stark gebräunt. In der Hitze färbt es sich mit Isatin und Schwefelsäure prachtvoll blau.

Seine Analyse ergab einen Schwefelgehalt von 37.24 anstatt 38.60 pCt. Der Verlust von 1.4 pCt. erklärt sich durch ein bei der Analyse vorgekommenes Versehen.

Leitet man Rohthiophen — eine Mischung von Benzol und Thiophen — durch eine sehr schwach glühende Röhre, so wird nicht — wie ich erwartete, weil ja Benzol bei dieser Temperatur wenig verändert wird — reines Dithiönyl erhalten, sondern ein Gemisch, das wahrscheinlich die 3 Körper:



enthält. Dasselbe ergab einen Schwefelgehalt von nur 4.13 pCt.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

201. A. Comey: Ueber Phenylthiönylketon.

(Eingegangen am 7. April.)

Eine Untersuchung über die Frage, ob das Thiophen, wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Friedel-Crafts'schen Reaktion zugänglich sei, musste ich leider nach Erlangung der ersten Resultate — durch äussere Verhältnisse gezwungen — abbrechen. Ich erlaube mir, das bisher Festgestellte kurz mitzuthellen.

Wird »Rohthiophen« — die oftmals erwähnte Mischung von circa 60 pCt. Thiophen und 40 pCt. Benzol, welche zu den meisten Versuchen über die Thiophengruppe dient¹⁾, — mit Chlorbenzoyl und Aluminiumchlorid versetzt, so entweicht reichlich Salzsäure. Da das Thiophen vor dem Benzol angegriffen wird, so ist die Anwendung von reinem Thiophen ganz unnöthig.

Die Operation ward folgendermaassen geleitet: Zu einer Mischung von 20 g Rohthiophen und 25 g Chlorbenzoyl brachte ich 2 g Aluminiumchlorid und erwärmte im Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung. Schwefelwasserstoff entweicht in kleiner Menge. Durch andauernde Destillation mit Wasserdampf und Extraktion des Destillats

¹⁾ Man vergleiche diese Berichte XVI, 1467. Grosse Mengen der Sulfosäure dieses Gemisches sind mir von den HHrn. Bindschedler, Busch & Co. wiederholt in zuvorkommendster Weise hergestellt worden, wofür ich denselben aufrichtigen Dank schulde.
V. Meyer.

mit Aether ergab sich nun ein krystallisirter Körper, der durch Destillation und Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist gereinigt wurde.

Phenylthiénylketon, $C_6H_5---CO---C_4H_3S$, bildet lange Nadeln, die in Alkohol, besonders heissem, leicht löslich sind, ebenso in Aether, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	17.24	17.03 pCt.

Schmelzpunkt 55° , Siedepunkt ca. 300° . Um den Körper als Keton zu charakterisiren wurde er mittelst Hydroxylamin in

Phenylthiénylacetoxim

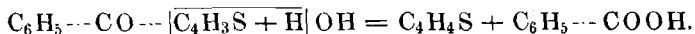
übergeführt. Durch mehrtägiges Erwärmen einer concentrirten alkoholischen Lösung des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Soda erhält man weisse, glänzende Prismen vom Schmelzpunkte $91-92^\circ$, deren Stickstoffgehalt zu der Formel:



stimmt.

	Gefunden	Berechnet
N	6.77	6.89 pCt.

Die Einwirkung von Natronkalk auf das Keton studirte ich, da die Frage mich interessirte, ob hierbei Benzoëssäure und Thiophen, oder Thiophensäure und Benzol-, oder endlich alle 4 Körper entstehen würden. Der Versuch ergab reine, schwefelfreie Benzoëssäure, die Reaction verläuft also nach dem Schema:



Das gleichzeitig entstehende, neutrale Oel ist aber kein reines Thiophen, sondern eine Mischung desselben mit Benzol (Schwefelgehalt 23.0 statt 38.1 pCt.). Dies ist, trotzdem die Reaction nur in der eben dargelegten Weise verläuft, begreiflich, denn es ist nicht zu vermeiden, dass ein Theil der gebildeten Benzoëssäure durch den Natronkalk in Kohlensäure und Benzol zerlegt wird.

Phenylthiénylketon giebt, mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, eine prächtig blaue Lösung. Das Acetoxim giebt unter gleichen Umständen eine violette Farbenreaction.

Zürich, Laborat. des Prof. V. Meyer.