

Anzahl von Versuchen, die unter Anwendung des Rohprodukts nicht ausführbar waren, in Angriff genommen worden. Für die meisten Zwecke aber wird man sich, in Rücksicht auf die bessere Ausbeute bei der Gewinnung, auch fernerhin des circa 60procentigen Rohthiophens bedienen können.

Zürich, im Juni 1884.

566. Arnold Peter: Ueber Acetothiënon und einige Derivate.

(Eingegangen am 13. November.)

Vor einiger Zeit machte ich die Mittheilung¹⁾, dass unter der Anwendung der Baeyer'schen Reaction zwischen Aldehyden und Thiophen ganz analoge Condensationsprodukte entstehen, wie zwischen Aldehyden und Benzol. Ueber die Anwendbarkeit der Friedel-Crafts'schen Reaction hatte bereits Hr. Comey Bericht erstattet²⁾, welcher aus Benzoylchlorid und Thiophen mittelst Aluminiumchlorid zum Phenylthiënylketon gelangte. Da Hr. Comey in Folge seines Wegzugs von Zürich dieses Studium nicht mehr verfolgte, so hatte mein hochverehrter Lehrer Hr. Prof. V. Meyer die Güte mir dieses Gebiet zur Bearbeitung zu überlassen.

Acetylchlorid und Thiophen.



Wird der Vorschrift gemäss, welche Comey zur Darstellung des Phenylthiënylketons befolgte, 20 g Rohthiophen (50 pCt. Thiophen) und 9 g Acetylchlorid nach und nach mit 1.5 g Aluminiumchlorid versetzt, so findet reichliche Salzsäureentwicklung statt und es kann nach dem Vollenden der Reaction leicht das Methylthiënylketon erhalten werden. Allein während nach dieser Vorschrift höchstens 30 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten werden wird nach folgender Methode mit Leichtigkeit 50 pCt. der Theorie entsprechend erhalten: 10 g Thiophen (98 pCt. Thiophen) und 9.1 g Acetylchlorid werden in 50 g Petroläther gelöst und es wird Aluminiumchlorid zugegeben bis die Salzsäureentwicklung lebhaft vor sich geht. Von Zeit zu Zeit setzt

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1341.

²⁾ Diese Berichte XVII, 790.

man so viel Aluminiumchlorid zu, dass stets eine Salzsäureentwicklung stattfindet. Oefteres Umschütteln ist vortheilhaft. Tritt auf Zusatz von einer neuen Menge Aluminiumchlorid keine merkliche Reaction mehr ein, (was bei etwa 10—12 g erreicht ist) so wird der Petroläther abgegossen und die Masse im Wasserbade erwärmt um sie bequem in Wasser giessen zu können. Es scheidet sich dabei auf dem Boden des Gefässes ein schweres, dunkel gefärbtes Oel ab, dasselbe wird mit Aether ausgeschüttelt, dazu wird der abgegossene Petroläther gegeben, derselbe wird mit Soda gewaschen, getrocknet und der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt ein dunkles, dickflüssiges Oel, welches sofort der Destillation unterworfen wird, wobei das Methylthiénylketon übergeht als schwach gelblich gefärbtes Oel. Wird dasselbe mit Natronlauge geschüttelt, getrocknet und nochmals destillirt, so wird es in völlig reinem Zustande erhalten.

Das Acetothiënon, wie ich das Methylthiénylketon der Analogie mit Acetophenon wegen nennen will, ergab bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0.1598 g Substanz gaben 0.2960 g BaSO₄ entsprechend 0.04065 g Schwefel.

II. 0.1734 g Substanz gaben 0.3198 g BaSO₄ entsprechend 0.04393 g Schwefel.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C ₄ H ₃ SC ₂ OCH ₃
S	25.42	25.34	25.397 pCt.

Das Acetothiënon stellt ein farbloses, wasserhelles Oel dar mit einem dem Acetophenon äusserst ähnlichen Geruch, der Siedepunkt des Oels ist sehr constant bei 213.5^o C. (corr.). Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab:

Gewicht des Wassers in Pyknometer . .	1.0674 g
» » » » Acetothiënon . .	1.2460 g
Specifisches Gewicht bei 24 ^o C.	1.167 g.

Wird eine Spur Acetothiënon mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, so tritt sehr schön die indopheninblaue Färbung ein. Acetothiënon bleibt vollständig flüssig bei — 15^o C.

Acetothiënon und Hydroxylamin.

Thiénylmethylacetoxim C₄H₃SCNOHCH₃.

0.7 g Acetothiënon und 0.8 g salzsaures Hydroxylamin mit der berechneten Menge Soda versetzt, werden in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 12 Stunden erwärmt. Die alkoholische Lösung in Wasser gegossen, ergiebt eine Ausscheidung eines Krystallbreies. Es wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei

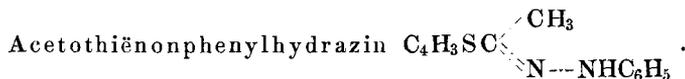
das Methylthiénylacetoxim als blendend weisse Krystallmasse erhalten wird vom ungefähren Schmp. 110^o C. unter vorherigem Erweichen. Der Körper ergab folgende Werthe bei der Analyse:

0.1980 g Substanz gaben 18.6 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 18^o C. und einem Barometerstande von 719 mm.

	Gefunden	Ber. für C ₆ H ₇ NOS
N	10.24	9.93 pCt.

Der Körper giebt mit Isatin und Schwefelsäure keine charakteristische Reaction.

Acetothiënon und Phenylhydrazin.



2 g Acetothiënon und 4.7 g salzsaures Phenylhydrazin und essigsaures Natron werden in wässriger Lösung zusammengebracht, öfters umgeschüttelt und auf dem Wasserbade erwärmt. Auf dem Boden des Gefässes befindet sich ein Oel, welches kaum von dem zugegebenen Acetothiënon zu unterscheiden ist, allein beim Erkalten erstarrt dasselbe zu einer Krystallmasse. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Acetothiënonphenylhydrazin hellgelb gefärbte, büschelförmig gruppirte Nadelchen vom Schmp. 96^o C. Eine Analyse ergab:

0.2300 g Substanz gaben 27.8 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5^o C. und 721 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ S
N	13.22	12.96 pCt.

Acethothiënonphenylhydrazin färbt sich nach kurzer Zeit dunkel und zersetzt sich nach einigen Wochen vollständig.

Oxydation des Acetothiënon

Nach der Theorie, welche Victor Meyer über die Constitution des Thiophens und seiner Derivate entwickelte¹⁾, muss das Acetothiënon in 2 Isomeren vorkommen und es schien von Interesse durch Oxydation des von mir dargestellten eine der bekannten Thiophensäuren zu erhalten.

Folgendes Verfahren führte zum Ziel. Es wurde eine alkalische Kaliumpermanganatlösung hergestellt von dem Gehalt, wie Weith²⁾ für die Oxydation der Orthotolylsäure angiebt. Die Einwirkung auf das Acetothiënon beginnt schon in der Kälte nach einigem Stehen und wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet. Nach dem

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1536.

²⁾ Beilstein, Org. Chem. p. 59.

Ansäuern liess sich aus der wässerigen Lösung mit Aether ein weisser, gut krystallisirender Körper isoliren, der leicht löslich in Alkalien war und sich sublimiren und destilliren liess. Die gut gereinigte Säure zeigte nach wiederholter Sublimation und Krystallisation den constanten Schmelzpunkt 124.5° C. und ergab folgende Werthe bei der Analyse:

0.1738 g Substanz gaben 0.3120 g Kohlensäure entsprechend 0.08509 g Kohlenstoff und 0.0674 g Wasser entsprechend 0.007488 g Wasserstoff.

0.1704 g Substanz gaben 0.3115 g BaSO_4 entsprechend 0.04278 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_3\text{SCOOH}$
C	47.13	46.88 pCt.
H	3.63	3.12 »
S	25.10	25.00 »

Mit Isatin und Schwefelsäure tritt beim Erwärmen die indopheniblaue Färbung in schönster Weise ein. (α -Thiophensäure Fp. 118° , Sdp. 258° . β -Thiophensäure Fp. 126.5° ,¹⁾ Sdp. 260° .) Ich hoffe, in Bälde den Nachweis der Identität dieser Säure mit einer der Thiophensäuren durch Darstellung von Derivaten erbringen zu können.

Nitrirung von Acetothiënon.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, Thiophen oder Derivate zu nitriren, die von Hrn. Prof. V. Meyer und seinen Schülern angestellt waren, gelang mir bereits im vorigen Semester²⁾ die Nitrirung des Acetylthiophens. Nach vielfachen Abänderungen fand ich folgendes Verfahren als das zweckdienlichste: Es wird das Acetothiënon vorsichtig in rauchende Salpetersäure eingetragen, welche auf -8° abgekühlt ist. Sobald das Zutropfen beendigt ist, wird in Wasser gegossen, wobei sich eine weisse Emulsion bildet, welche bald sich in ein Haufwerk verfilzter Krystallnadeln auflöst. Dieselben werden abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Nitrokörper wird in Aether gelöst, mit Natronlauge geschüttelt (wobei sich die Lösung dunkelroth färbt), um allfällig gebildete Nitrothiophensäure wegzunehmen. Nun wird die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Aether verdunsten gelassen. Geschieht das Ab-

¹⁾ Der Schmelzpunkt der β -Thiophensäure liegt nicht bei 129° , wie Hr. Nahusen in seiner Abhandlung irrthümlich angegeben hat, sondern bei 126.5° , und derselbe hat mich ersucht, diese Berichtigung hier anzubringen.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2073.

dunsten rasch, so wird eine Krystallmasse erhalten, welche bei 86° C. etwa zur Hälfte schmilzt, wogegen die andere Hälfte erst bei 108° C. vollständig sich verflüssigt. Die Annahme, dass ein Mono- und ein Dinitrokörper entstanden, war durch die Resultate der Analyse ausgeschlossen:

I. 0.1120 g Substanz gaben 8.55 cm^3 feuchten Stickstoff bei 21.5° C. und 723 mm Barometerstand.

II. 0.1810 g Substanz gaben 14.0 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22° C. und 724.5 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNO}_3$
N	8.31	8.34	8.19 pCt.

Es konnte die Schmelzpunktsdifferenz daher nur 2 Isomeren zuzuschreiben sein, und es gelang mir, in der Folge dieselben zu trennen.

Lässt man nämlich die ätherische Lösung langsam verdunsten, so bildet sich an den Wänden des Gefässes eine Krystallkruste, während auf dem Boden desselben bis 1 cm lange, vierseitige, glasglänzende, strahlig angeordnete, hellgelbe Prismen anschiessen. Dieselben zeigen den scharfen Schmelzpunkt 122.5° C. Die Krystallkruste schmilzt theilweise bei 86° C. Dieselbe wird in siedendem Alkohol gelöst und erkalten gelassen, wobei das höher schmelzende Produkt auskrystallisirt. Wird dies einige Male wiederholt, so gelingt es, aus den Mutterlaugen einen Nitrokörper zu isoliren, der in kleinen, glänzenden Blättchen krystallisirt und den scharfen Schmelzpunkt 86° C. zeigt. Die Ausbeute an Nitrokörpern beträgt bis 85 pCt. der Theorie. Auf die Haut gebracht erzeugen dieselben ein brennendes Gefühl, namentlich nach dem Benetzen der betr. Stellen.

Ueber die Oxydation und Bromirung dieser Körper hoffe ich in Bälde einiges mittheilen zu können, ebenso bin ich mit Versuchen beschäftigt, ausgehend von dem einen der bereits erhaltenen Nitroacetothiënone nach dem Verfahren von Gevekoht zu einem dem Indigo analog constituirten Körper zu gelangen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.