

459. Josef Messinger: Ueber das Thioxen des Steinkohlentheers.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

Acetylirung des Thioxens.

Bekanntlich gelingt die Acetylirung des Thiophens¹⁾, wenn man 50procentiges Thiophen mit Ligoïn verdünnt, dieses mit der berechneten Menge Acetylchlorid versetzt und in die Mischung portionenweise Aluminiumchlorid einträgt. Ich stellte den Versuch mit meinem Rohthioxen in derselben Weise an; ich verdünnte dasselbe ebenfalls mit Ligoïn und versetzte mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid. Nach vollkommener Reinigung, auf deren Beschreibung ich noch später zurückkomme, erhielt ich ein Product, welches, wie die Analyse erwies, bloß 80 pCt. Acetylthioxen enthielt, das Uebrige war Acetylxyloïl, welches vom Acetylthioxen durch Fractionirung nicht getrennt werden konnte.

Dann versuchte ich die Acetylirung des Xylols in der Weise zu verhindern, dass ich zur vollständigen Acetylirung des Thioxens ungenügende Mengen Aluminiumchlorids eintrug; da, wie die Analyse des zuerst erhaltenen Productes ergeben hat, das Thioxen sich an der Acetylirung in viel grösserer Menge betheiligt als das Xylol, so war bei Anwendung von nur geringen Mengen Aluminiumchlorid zu erwarten, dass die Einwirkung auf das Xylol gänzlich unterbliebe. Jedoch auch diese Versuche führten nicht zu dem gewünschten Resultate, denn auch das auf diese Weise erhaltene Product bestand aus einem Gemenge von Acetylthioxen und Acetylxyloïl.

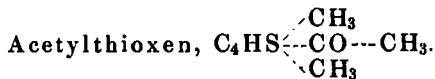
Es blieb nichts anderes übrig als die Acetylirung mit reinem Thioxen vorzunehmen. Nach vielen Versuchen bin ich zu einem Verfahren gelangt, welches 85—90 pCt. der theoretischen Ausbeute liefert.

5, g reines Thioxen werden mit 100 g Ligoïn verdünnt, zu dem Gemenge werden 3,5 g Acetylchlorid zugesetzt und nun erfolgt das portionenweise Eintragen des Aluminiumchlorids und zwar unter fortwährendem Schütteln. Die Reaction tritt unter Salzsäureentwicklung ein, am Boden des Kolbens bildet sich ein schwarzes Oel und dicke Klumpen von organischen Aluminiumverbindungen scheiden sich aus. Wollte man mit dem Zusatz des Aluminiumchlorids nur so lange fortfahren, als Salzsäuredämpfe sich entwickeln, und dies als das Ende der Reaction betrachten, so würde sich die Ausbeute bedeutend reduciren. Ich fand es für nothwendig, das Gemenge nach jedem zweimaligen Eintragen des Aluminiumchlorids auf dem Wasserbade zu

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2643.

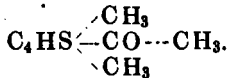
erwärmen; dadurch erreichte ich, dass die Aluminiumverbindungen sich zersetzten und die Reaction noch lebhafter eintrat, wodurch eine bessere Ausbeute erzielt wurde. Ich schüttete hernach das Product in Wasser. Die Ligroinlösung des Acetylthioxens schwimmt auf dessen Oberfläche und kann mittelst des Scheidetrichters leicht getrennt werden. Das Wasser enthält noch Spuren des Productes, die mit Aether ausgezogen werden können. Sowohl der Ligroin-, als der Aetherauszug werden mit verdünnter Sodalösung gewaschen, hernach über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Ligroins geht eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über, welche bei nochmaligem Destilliren farblos erhalten werden kann.

Weit einfacher kann das Acetylthioxen rein erhalten werden, wenn man das in Wasser geschüttete Gemenge mit Wasserdämpfen destillirt. Anfangs geht reines Ligroin über, hernach destillirt Wasser. Die Vorlage wird nun gewechselt. Bald destillirt ein schweres Oel, das nahezu reines Acetylthioxen ist. Diese Reinigungsmethode ist um so mehr zu empfehlen, da das Acetylthioxen ganz genau von Ligroin getrennt werden kann, wodurch eine bessere Ausbeute erzielt wird; ferner erspart man das Ausziehen mit Aether. Nach dem Trennen des Acetylthioxens vom Wasser mittelst des Scheidetrichters wird es über Chlorcalcium getrocknet und destillirt.



Das Acetylthioxen ist eine wasserklare, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 223—224° (uncorr.), besitzt einen nicht unangenehmen Geruch und färbt sich in kurzer Zeit an der Luft dunkel.

Die Analyse bewies die Formel:



I. 0.0887 g Substanz gaben 0.1329 g BaSO₄, entsprechend 0.01825 g Schwefel.

II. 0.1849 g Substanz gaben 0.2803 g BaSO₄, entsprechend 0.03849 g Schwefel.

	Gefunden		Ber. für C ₈ H ₁₀ SO
	I.	II.	
S	20.57	20.81	20.77 pCt.

Bestimmung des specifischen Gewichtes des Acetylthioxens.

Gewicht des Wassers im Pyknometer bei 17° = 1.9715 g.

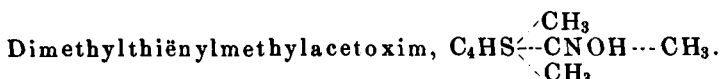
» » Acetylthioxens im Pyknometer bei 17° = 2.1510 g.

Darnach beträgt das spezifische Gewicht des Acetylthioxens bei 17°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, 1.0910.

Wird eine Spur Acetylthioxen mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, so tritt eine sehr schöne, rothe Färbung ein, ebenso erhält man mit Phenantrenchinon, in Eisessig gelöst, die Laubenheimer'sche Reaction mit rothviolettem Farbenton.

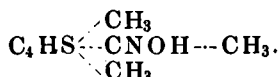
Brom und Salpetersäure reagiren, wie es scheint, sehr leicht mit Acetylthioxen. Sein Verhalten gegen Oxydationsmittel wird weiter unten besprochen.

Acetylthioxen und Hydroxylamin.



2 g Acetylthioxen wurden in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin und Natriumalkoholat unter Rückfluss mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die alkoholische Lösung wurde in Wasser gegossen, es bildete sich eine Emulsion. Ich zog dieselbe mit Aether aus, liess letzteren abdunsten und krystallisirte den ausgeschiedenen Krystallbrei aus Ligroïn um. So erhielt ich weisse, dicke Nadelchen vom Schmelzpunkte 65°.

Der Körper besass nach der Analyse die Formel:



0.2116 g Substanz gaben 16.2 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 719 mm Barometerstand.

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

Phenylhydrazin reagirt ebenfalls mit Acetylthioxen, da es aber Schwierigkeiten machte, das Einwirkungsproduct krystallisirt zu erhalten, so unterblieb die nähere Untersuchung der Substanz.

Versuche zur Darstellung einer Thiophentricarbonsäure. Oxydation des Acetylthioxen.

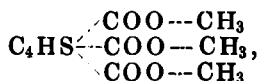
Bekanntlich giebt das Acetothiënon¹⁾ bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben Thiënylglyoxylsäure eine Thiophenmonocarbonsäure. Es war daher zu erwarten, dass das Acetylthioxen, der gleichen Behandlung unterworfen, eine Thiophentricarbonsäure liefern würde, indem die beiden Methylgruppen und der Acetylrest Veranlassung zur Entstehung dreier Carboxyle geben.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2645.

Acetylthioxen wird in der That von alkalischer Kalipermanganatlösung sehr leicht, sogar in der Kälte schon, oxydirt. Nachdem das Oxydationsgemisch zur Vollendung der Reaction auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt worden war, wurde vom Braunstein abfiltrirt, die klare Lösung concentrirt, angesäuert und mehrmals mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliess, nachdem der Aether verdunstet war, eine bräunlich gefärbte Masse, die je nach der Menge des zur Oxydation angewandten Kalipermanganats eine verschiedene Beschaffenheit besass. Wenn ich vom Oxydationsmittel die theoretische Menge genommen hatte, so war das Oxydationsproduct mit einer öligen Substanz vermengt, während es bei Anwendung eines Ueberschusses an Kalipermanganat eine ziemlich trockene Masse vorstellte. Wahrscheinlich entsteht im ersten Fall ein gewisses Quantum Dimethylthiénylglyoxylsäure. Alle Versuche, durch Umkrystallisiren oder durch Ueberführen in Salze und nachherige Zerlegung derselben die reine Thiophentricarbonsäure herzustellen, schlugen fehl.

Ich versuchte nun einen Methylester der Tricarbonsäure darzustellen, der dann durch Verseifung die freie Säure hätte geben müssen. Zu dem Zwecke wurde das Oxydationsproduct des Acetylthioxens in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und dann mit Silbernitrat gefällt. Es fiel ein gelbliches Silbersalz, das nach dem Trocknen mit wasserfreiem Aether und Jodäthyl erwärmt wurde. Die vom Jodsilber befreite Lösung hinterliess beim Verdunsten eine mit einer öligen Substanz vermischte Krystallmasse. Diese wurde abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden Blättchen erhalten, die den

Trimethylester der Thiophentricarbonsäure,



vorstellten, wie aus der Analyse hervorgeht:

0.0636 g Substanz gaben 0.0568 g BaSO_4 , entsprechend 0.0077 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{SO}_6$
S	12.27	12.40 pCt.

Der Trimethylester schmilzt bei 118° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Die ihm zu Grunde liegende Tricarbonsäure konnte ich wegen Mangels an Substanz nicht isoliren.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.