

589. R. Demuth: Ueber Methylacetothiënon.

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

Zur Aufklärung der Constitution des Thiophens ist das Studium der Dicarbonsäuren desselben von Wichtigkeit. Jaekel ist, ausgehend von der Thiophendisulfosäure, mittelst der Merz'schen Synthese zu einer Dicarbonsäure gelangt, mit welcher sich diejenige identisch erwies, welche Messinger später als Oxydationsproduct des Theerthioxens erhielt. Diese Dicarbonsäure ist bis jetzt bei allen Versuchen, zwei Carboxylgruppen in das Thiophen einzuführen, erhalten worden. (Vergl. die Abhandlung von Schleicher in diesem Hefte.) In der Erwartung, zu einer neuen Dicarbonsäure zu gelangen, stellte ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer die folgende Untersuchung an:

Die isomeren Thiotolene führte ich durch Acetyliren in Methylacetothiënone über und versuchte aus diesen durch Oxydation zu Dicarbonsäuren zu gelangen.

Darstellung des Methylacetothiënon's aus β -Thiotolen.

50 g 57 procentiges Thiotolen aus Theer — im Wesentlichen aus der β -Verbindung bestehend — und etwas weniger als die zum Acetyliren des darin enthaltenen reinen Thiotolens nöthige Menge Acetylchlorid wurden auf zwei Gefässe vertheilt; in je 125 g Petroläther gelöst, und dann in kleinen Mengen Aluminiumchlorid so lange hinzugesetzt, als noch eine merkliche Reaction eintrat (je 15 g etwa). Der Petroläther wurde abgessogen, der Rückstand mit Wasser behandelt und das dickflüssige, dunkle Oel aus beiden Kolben soweit wie möglich mit Wasser in ein Becherglas gespült; der an den Gefässwänden fest haftende letzte Rest wurde mit Wasser ein wenig erwärmt und konnte so leicht zu der Hauptmenge hinzugegossen werden.

Das dunkle, angenehm obstartig riechende Oel wurde in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit Natronlauge gewaschen und abgehoben. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein schwach röthlich gefärbtes Oel, welches direct fractionirt wurde und den constanten Siedepunkt von 224° (corr.) zeigte.

Die Analyse bestätigte, dass ein Methylacetothiënon vorlag, von welchem

	I.	0.2055 g	0.3435 g	} BaSO ₄
	II.	0.1765 g	0.2956 g	

lieferten.

	Gefunden		Ber. für C ₄ H ₂ S $\begin{array}{l} \diagup \text{COCH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$
	I.	II.	
S	22.96	23.06	22.86 pCt.

Zur weiteren Charakterisirung des Methylacetothiënons als Keton stellte ich dessen Condensationsproducte mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin dar.

Methylacetothiënon und Hydroxylamin.

0.7 g des Ketons wurden mit 0.9 g salzsaurem Hydroxylamin in concentrirter, alkoholischer Lösung, welche das zum Neutralisiren der freiwerdenden Salzsäure nöthige Natriumhydroxyd gelöst enthielt, zwei Tage am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Die gesammte Menge wurde dann in Wasser gegossen, wobei sich eine krystallinische Masse ausschied. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt ich einen Körper, der den Schmelzpunkt 119° zeigte und in farblosen, kleinen Nadelchen krystallisirte.

Stickstoffbestimmung:

0.1850 g gaben bei 746 mm Druck und 25° Temperatur 15.5 ccm Stickstoff.

Gefunden		Ber. für $C_4H_7CH_3SCCH_3$
N	9.16	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \parallel \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ 9.03 pCt.

Methylacetothiënon und salzsaures Phenylhydrazin.

1.7 g des Ketons und 3.5 g frisch bereitetes salzsaures Phenylhydrazin wurden in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Natriumacetat gemischt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis das beim Erkalten sich absetzende Oel fest wurde. Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich einen Körper, der in kleinen, zu Warzen vereinigten gelben Nadelchen krystallisirte und bei 131° schmolz.

Nitroderivat des Methylacetothiënons.

0.2 g des Ketons wurden aus einem kleinen Tropftrichter zu gut gekühlter, rauchender Salpetersäure unter fleissigem Umrühren fließen gelassen. In Wasser gegossen, schied sich ein bald fest werdendes Oel ab, welches in Aether gelöst und mit verdünnter Natronlauge gewaschen, aus Alkohol in langen, farblosen, bei 125° glatt schmelzenden Nadeln krystallisirte.

Stickstoffbestimmung:

0.0975 g gaben bei 15° und 755 mm Barometerstand 6.4 ccm Stickstoff.

Gefunden	Ber. für $C_4H(NO_2)S$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$

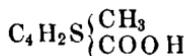
Oxydation des Ketons zu Thiophendicarbonsäure.

Nachdem so das Methylacetothiënon genügend charakterisirt worden, oxydirte ich 2 g desselben mit dem zur Abgabe des erforderlichen Sauerstoffs nöthigen Gemische von 10.5 g Kaliumpermanganat, gelöst in 527 g Wasser, und 2112 g Natriumhydroxyd, gelöst in 158 g Wasser, entsprechend einer 14 procentigen Natriumhydroxydlösung und einer 2 procentigen Kaliumpermanganatlösung. Die nach dem Ansäuern vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit viel Aether gut ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten eine in Alkalien lösliche weisse Masse.

Die so erhaltene Dicarbonsäure wurde ins Ammonsalz, das letztere ins Silbersalz übergeführt und hieraus mittelst Jodmethyls und Jodäthyls die Dimethyl- und Diäthylester dargestellt, wobei durch verdünnte Natronlauge die etwa nebenher entstehenden primären Ester entfernt wurden.

Die aus Aether umkrystallisirten Ester stimmten in ihren Eigenschaften mit denen der bekannten Dicarbonsäure überein. Es schmolz der Methylester bei 151°, der Aethylester bei 50°. Nach früheren Angaben schmelzen die beiden Ester bei 145° bzw. 45°. Diese Schmelzpunkte habe auch ich anfänglich beobachtet, doch stiegen sie nach öfterem Umkrystallisiren auf die angegebene Höhe. Die Eigenschaften der Säure zeigten sich identisch mit denen der bis jetzt einzig bekannten Dicarbonsäure.

Das γ -Methylthiophen¹⁾ verhält sich bei der Acetylirung ganz wie die β -Verbindung und liefert ein wohl charakterisirtes Keton vom (corrigirten) Siedepunkt 216° C., mit dessen Untersuchung ich beschäftigt bin. Durch Oxydation desselben hoffe ich endlich zu der viel gesuchten neuen Dicarbonsäure des Thiophens zu gelangen. Bislang erhielt ich bei der Oxydation desselben eine Monocarbonsäure von der Formel



welche bei 143° C. schmilzt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Unter γ -Methylthiophen verstehe ich das Thiotolen, welches neben der β -Verbindung in kleiner Menge im Theer vorkommt und welches zuerst von Volhard und Erdmann aus Brenzweinsäure erhalten worden ist.