

### 139. E. Schleicher: Zur Kenntniss der Ketone der Thiophen- gruppe.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

#### Darstellung von reinem Acetoäthylthiënon.

Bei der Darstellung von Acetoäthylthiënon aus 84procentigem Aethylthiophen <sup>1)</sup>, welches seinerseits aus 60procentigem Monobromthiophen erhalten worden war, war ich zu einem nur zu etwa 92 pCt. aus Acetoäthylthiënon bestehenden Producte gelangt, aus welchem die reine Verbindung, wie ich durch analytische Belege gezeigt habe, durch fractionirte Destillation nicht isolirt werden konnte. Um zu wirklich reinem Acetoäthylthiënon zu kommen, blieb also nichts übrig, als chemisch reine, von den entsprechenden Benzolverbindungen völlig freie Thiophenverbindungen zu seiner Darstellung zu verwenden.

Ich verschaffte mir deshalb zunächst durch Behandeln von reinem Thiophen mit Jod bei Gegenwart von Quecksilberoxyd reines Monojodthiophen und liess auf dieses Bromäthyl und Natrium in absolut ätherischer Lösung einwirken. Das so gewonnene Aethylthiophen wurde, wie früher beschrieben, weiter verarbeitet, jedoch wählte ich diesmal eine stärkere Verdünnung (12 Theile Petroleumäther auf 1 Theil Aethylthiophen), wandte auch einen Ueberschuss von Acetylchlorid und von Aluminiumchlorid an und trieb nach möglichst vollständigem Abgiessen des Ligroins und Zersetzen des dickflüssigen Reactionsproductes mit kaltem Wasser das ausgeschiedene Keton mit Wasserdampf über.

Das reine Acetoäthylthiënon ist ein fruchtartig riechendes Oel, welches bei 248 — 250° (corr.) siedet. Sein specifisches Gewicht ist 1.0959 bei 20°.

#### Bestimmung des specifischen Gewichts:

Temperatur 20° C.

Gewicht des Wassers im Pyknometer 1.1702 g

» der Substanz » » 1.2824 »

Specifisches Gewicht bei 20° . . . 1.0959.

#### Schwefelbestimmung:

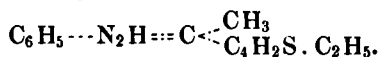
I. 0.1976 g Substanz gaben 0.2970 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0408 g = 20.66 pCt. Schwefel.

II. 0.1658 g Substanz gaben 0.2498 g Baryumsulfat, entsprechend 0.03434 g = 20.71 pCt. Schwefel.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) · CO · CH <sub>3</sub>
S	20.66	20.71	20.78 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3021.

## Acetoäthylthiënonphenylhydrazin,



1 g Acetoäthylthiënon wurde mit einer Lösung von 2 g salzsaurem Phenylhydrazin und 3 g Natriumacetat auf dem Wasserbade unter Umschütteln einige Zeit erwärmt, worauf das am Boden liegende, vom angewandten Keton durch sein Aussehen nicht unterscheidbare Oel beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Die feste Krystallmasse wurde aus der wässrigen Flüssigkeit herausgenommen, abgepresst, auf poröse Thonplatten ausgebreitet und im Vacuum über Schwefelsäure möglichst rasch getrocknet. Man erhält so das Acetoäthylthiënonphenylhydrazin als etwas gelblich gefärbtes Krystallmehl.

Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es schwach gelbe, büschelig vereinigte Nadeln, die sich (bei Gegenwart von Feuchtigkeit) ausserordentlich schnell unter theilweiser Zersetzung dunkel färben.

Aus absolutem Aether umkrystallisirt schmilzt es bei 68°.

Stickstoffbestimmung:

0.3037 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, bei 750 mm Barometerstand und 16° C. 29.9 cem feuchten Stickstoff, entsprechend 0.03439 g = 11.33 pCt. Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{SN}_2$
N	11.33	11.475 pCt.

## Acetoäthylthiënon und concentrirte Schwefelsäure.

Wie zuerst Krekeler<sup>1)</sup> beim Thiënylisopropylketon beobachtet hat, entsteht beim Behandeln der gemischten Ketone des Thiophens (welche die Thiënylgruppe mit einem Fettsäurerest verbunden enthalten) mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme Thiophensulfosäure (neben Disulfosäure), indem Fettsäure gebildet wird und an Stelle des abgespaltenen Fettsäureradicals die Sulfogruppe in den Thiophenkern eintritt. Es war daher zu erwarten, bei Anwendung dieser Reaction auf durch Fettsäurereste substituirt Homologe des Thiophens die Sulfosäuren derselben zu erhalten, deren Darstellung bisher vergeblich versucht worden war.

Zu diesem Zwecke wurde Acetoäthylthiënon mit seinem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure versetzt und gelinde erwärmt, wobei plötzlich eine lebhafte Einwirkung (unter Entwicklung von schwefliger Säure) stattfand. Das Gemenge wurde in kaltes Wasser gegossen und so lange mit Wasserdampf destillirt, als das Uebergehende saure Reaction zeigte.

<sup>1)</sup> Siehe dessen Abhandlung in diesem Hefte.

Das saure Destillat wurde mit Barytwasser bis zum schwachen Vorwalten desselben versetzt, der überschüssige Baryt in der Siedehitze durch Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat vom Baryumcarbonatniederschlag eingedampft. Der Rückstand wurde nochmals in Wasser gelöst, filtrirt und zur Trockne verdampft. Eine Analyse des bis zum constanten Gewichte getrockneten Baryumsalzes liess es als Baryumacetat erkennen.

Baryumbestimmung:

0.4654 g wasserfreies Salz gaben 0.3590 g Baryumcarbonat, entsprechend 0.2497 g = 53.66 pCt. Baryum.

	Gefunden	Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Ba}$
Ba	53.66	53.73 pCt.

Der mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Theil der Reactionproducte wurde mit Wasser verdünnt, zur Abscheidung der Schwefelsäure Baryumhydroxyd bis zur alkalischen Reaction zugefügt und der Ueberschuss an Baryt wie oben entfernt. Ein Theil des durch Verdampfen des Filtrates erhaltenen trockenen Baryumsalzes wurde, nachdem durch Schwefelsäure die Sulfosäure in Freiheit gesetzt war, nach der ganz kürzlich von Kelbe<sup>1)</sup> zur Abspaltung der Kohlenwasserstoffe aus aromatischen Sulfosäuren empfohlenen Modification der Armstrong'schen Methode mit überhitztem Wasserdampf destillirt und lieferte hierbei ein Oel, welches sich durch die Laubenheimer'sche Reaction als Aethylthiophen zu erkennen gab.

Eine nunmehr angestellte Baryumbestimmung von dem wasserfreien Baryumsalz lehrte, dass hier durch die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure (ebenso wie beim Aethylthiénylhexylketon) ein Gemenge von Aethylthiophenmonosulfosäure und -disulfosäure entstanden war. (Gefunden wurden 28.40 pCt. Baryum, berechnet für äthylthiophenmonosulfosaures Baryum 26.40 pCt. und für äthylthiophendisulfosaures Baryum 33.66 pCt. Baryum.)

Lässt man auf Acetoäthylthiënon rauchende Schwefelsäure oder auch Schwefelsäureanhydrid in der Kälte einwirken, so erhält man neben Aethylthiophensulfosäuren auch eine Säure, die in Folge ihrer Fähigkeit sich mit Phenylhydrazin zu einer stickstoffhaltigen Säure zu vereinigen, wohl als Acetoäthylthiënon-sulfosäure zu betrachten sein dürfte.

Fast ausschliesslich entsteht diese Säure, wenn man bei der Sulfurirung folgendermaassen verfährt: In auf 0° abgekühlte, rauchende Schwefelsäure (10 Theile) trägt man Acetoäthylthiënon langsam ein und lässt das durch Eis gekühlte Gemenge so lange stehen, bis eine herausgenommene Probe beim Vermischen mit Wasser nur noch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 93.

wenig unverändertes Keton als ölige Tropfen ausscheidet. Man giesst nun das Gemisch in viel Wasser und neutralisirt, nachdem das unangegriffene Keton durch Ausschütteln mit Aether entfernt ist, die Säuren durch Baryumcarbonat in der Wärme. Der Baryumsulfatniederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft.

Zur Isolirung der Acetoäthylthiënon-sulfosäure kann recht wohl ihre Verbindung mit Phenylhydrazin benutzt werden. Versetzt man nämlich die Lösung der so erhaltenen Barytsalze mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, so bildet sich alsbald ein reichlicher Niederschlag von gelblich gefärbten Krystallblättchen, die nach dem Erkalten abfiltrirt, getrocknet und durch Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol gereinigt werden können. Man erhält so fast farblose Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser und reichlich in heissem Alkohol löslich sind. Sie schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich, indem sie sich unter Entwicklung eines widerlichen, an Naphtylamin erinnernden Geruches stark aufblähen und eine schwer verbrennliche Kohle hinterlassen. Durch Neutralisation der heissen wässrigen Lösung mit Baryumhydroxyd wurde ein leicht lösliches Barytsalz erhalten.

Mit der Untersuchung dieser interessanten Säure, sowie ihrer Derivate bin ich zur Zeit noch beschäftigt, hoffe aber die Resultate bald im Zusammenhange mittheilen zu können.

Dicarbonensäuren des Thiophens hat man bereits auf sehr verschiedenen Wegen erhalten. Zuerst stellte Jäkel<sup>1)</sup> eine solche dar aus Thiophendisulfosäure nach der Merz'schen Methode, dann Messinger<sup>2)</sup> aus Steinkohlentheerthioxen durch Oxydation, Bonz<sup>3)</sup> aus Dibromthiophen mittelst Wurtz'scher Synthese, ferner Demuth<sup>4)</sup> durch Oxydation von Acetomethylthiënon aus  $\beta$ -Thiotolen und endlich ich selbst einmal aus Jodäthylthiophen durch Wurtz'sche Synthese und Oxydation der so erhaltenen Aethylthiophensäure und ferner aus Acetoäthylthiënon durch Oxydation<sup>5)</sup>.

Alle diese durch so verschiedene Reactionen erhaltenen Thiophendicarbonensäuren haben sich als identisch erwiesen, wie aus den übereinstimmenden Eigenschaften sowohl der Säuren selbst, als auch namentlich ihrer Dimethyl- und Diäthylester hervorgeht. Wie Jäkel kürzlich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 528.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 565.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 2305.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 3022.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVIII, 3020, 3022.

hervorgehoben<sup>1)</sup>, lässt sich aus der Aehnlichkeit, welche sowohl die freie Thiophendicarbonsäure, als auch ihr Dimethyl- und Diäthylester mit der Terephtalsäure und ihren entsprechenden Estern zeigen, auf die Parastellung der beiden Carboxylgruppen auch in der Thiophendicarbonsäure schliessen, welche somit als eine  $\beta$ - $\beta$ -Dicarbonsäure bezeichnet werden müsste.

Unter Voraussetzung eines normalen Verlaufes der betreffenden Reactionen kann man nun auch einen Rückschluss auf die Constitution der Verbindungen ziehen, welche zur Darstellung der Thiophendicarbonsäure verwendet wurden und welche also als Para- oder  $\beta$ - $\beta$ -Disubstitutionsproducte des Thiophens aufzufassen sind, so z. B. das durch Acetylierung von  $\beta$ -Aethylthiophen erhaltene Acetoäthylthiënon.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen schien, dass bei Einführung eines Fettsäureradicals mit grösserer Kohlenstoffkette eine andere Stelle im Thiophen und im Aethylthiophen eingenommen werden könnte, als beim Eintritt der Acetylgruppe, welcher in beiden Fällen an einem  $\beta$ -Orte erfolgt, so liess sich hoffen, vielleicht auf diesem Wege ein Thiophen mit zwei oxydirbaren Seitenketten zu erhalten, dessen Oxydation dann zu einer neuen, etwa der Phtalsäure entsprechenden Thiophendicarbonsäure führen könnte. Ich wählte die normale Heptylsäure (Oenanthylsäure) und stellte zunächst aus ihr durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid das Heptylsäurechlorid dar. Dies liess ich nach der Methode von Friedel und Crafts auf Thiophen und auf Aethylthiophen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken und unterwarf die hierbei erhaltenen Ketone der Oxydation, sowie einigen weiteren im Folgenden zu beschreibenden Versuchen.

#### Thiënylhexylketon, $C_4H_9S---CO---C_6H_{13}$ .

6 g Thiophen und 11.5 g Heptylsäurechlorid (1 Molekül auf 1 Molekül) wurden in etwa 60 g Petroläther gelöst und in die Mischung Aluminiumchlorid eingetragen, so lange noch eine Einwirkung unter Salzsäureentwicklung zu erkennen war. Alsdann wurde der Petroläther möglichst vollständig abgegossen und die rückständige, zähflüssige Masse durch Eingiessen in kaltes Wasser zersetzt. Das sich ausscheidende Oel wurde durch Ausschütteln mit Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, der Aetherauszug mit Sodalösung geschüttelt und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde der Rückstand destillirt, der zwischen 280° und 290° übergehende Theil nochmals mit Sodalösung geschüttelt, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 195.

Das nunmehr erhaltene Thiénylhexylketon stellt ein hellgelbes, aromatisch riechendes Oel dar, welches bei 304° (corrigirt) siedet.

Schwefelbestimmung:

0.2806 g Oel gaben 0.3344 g Baryumsulfat, entsprechend 0.04597 g = 16.38 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S \cdot CO \cdot C_6H_{13}$
S	16.38	16.33 pCt.

Thiénylhexylacetoxim,  $C_4H_3S \cdot C(NO\dot{H}) \cdot C_6H_{13}$ .

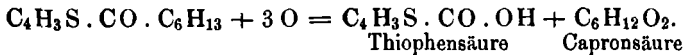
2 g Thiénylhexylketon, 1 g salzsaures Hydroxylamin und 0.6 g Aetzatron wurden in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler ca. 15 Stunden lang gekocht, alsdann durch Eingiessen des Reactionproductes in kaltes Wasser das Acetoxim ausgeschieden, zunächst als ein Oel, welches aber nach einigem Stehen unter kaltem Wasser krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden abfiltrirt, getrocknet, zwischen Filtrirpapier gut abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen alsdann bei 49°.

Stickstoffbestimmung:

0.4744 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt bei 745 mm Barometerstand und 10° C. 26.6 ccm feuchten Stickstoff = 0.03122 g = 6.58 pCt. Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S \cdot C(NO\dot{H}) \cdot C_6H_{13}$
N	6.58	6.64 pCt.

Um zu entscheiden, an welcher Stelle der Heptylsäurerest bei der Friedel und Crafts'schen Reaction in den Thiophenkern eingetreten ist, wurde das Thiénylhexylketon nach der Weith'schen Methode mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt, und zwar wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, dass ein Verlauf der Reaction im Sinne der folgenden Gleichung:



zu erwarten war.

Es kamen deshalb auf 8 g Thiénylhexylketon (1 Molekül) zur Anwendung 13 g Kaliumpermanganat (2 Moleküle) und 27 g Natron in 700 ccm Wasser gelöst.

Da jedoch nach vollständiger Reduction des Kaliumpermanganats zu Braunstein noch ein beträchtlicher Theil des Ketons unangegriffen hinterblieben war und also neben der obigen Gleichung noch eine weiter gehende Oxydation stattgefunden hatte, so wurde noch so lange Chamäleonlösung in kleinen Portionen zugefügt, bis das angewandte Keton bis auf einen kleinen Rest zersetzt war.

Die Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelsäure nahezu neutralisirt und der Braunstein abfiltrirt. Das noch alkalische Filtrat wurde zur

Entfernung unangegriffenen Ketons mit Aether ausgeschüttelt, alsdann mit Schwefelsäure angesäuert und ihm die abgeschiedenen Säuren durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen. Die ätherische Lösung der Säuren wurde getrocknet, der Aether abgedampft und der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen.

Der zwischen 195 und 210° übergehende Antheil wurde in Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in die kochende Lösung ausgefällt und das Filtrat vom Baryumcarbonatniederschlag eingedampft. Aus der concentrirten Lösung des Baryumsalzes schied Silbernitrat ein Silbersalz als weissen Niederschlag aus, welches abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und durch die Analyse als capronsaures Silber erkannt wurde.

Silberbestimmung:

0.2860 g Silbersalz gaben 0.1386 g = 48.46 pCt. Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{11}.COOAg$
Ag	48.46	48.43 pCt.

Der über 230° siedende Theil wurde mit Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt und nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt. Der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung wurde wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt und erwies sich durch seine Krystallform sowie seinen Schmelzpunkt (126—127°) als  $\beta$ -Thiophensäure.

Es ist also im Thiänylhexylketon, ebenso wie im Acetothiënon, ein Wasserstoffatom des Thiophens an einem  $\beta$ -Orte durch das Säureradical ersetzt.

#### Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Thiänylhexylketon.

5 g Thiänylhexylketon wurden mit dem doppelten Gewicht conc. Schwefelsäure auf freier Flamme einige Minuten lang erhitzt, bis ein deutlicher Geruch nach schwefeliger Säure auftrat, dann in Eiswasser eingegossen und mit Wasserdämpfen behandelt, wobei Heptylsäure und später auch unzersetztes Keton übergingen.

Das Destillat wurde mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt und zur Entfernung des unangegriffenen Ketons mit Aether ausgeschüttelt. Alsdann wurde der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in der Siedehitze ausgefällt und das Filtrat vom Baryumcarbonatniederschlag eingedampft. Die bis zur beginnenden Krystallisation eingeengte Lösung schied beim Erkalten reichliche Mengen von heptylsaurem Baryum aus, das abfiltrirt, aus heissem Wasser umkrystallisirt und der Analyse unterworfen wurde. Es krystallisirte wasserfrei in stark fettglänzenden Blättchen.

**Baryumbestimmung:**

0.3914 g krystallisirtes Salz gaben 0.1948 g Baryumcarbonat, entsprechend 0.1355 g = 34.62 pCt. Baryum.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$
Ba	34.62	34.68 pCt.

Der mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Rückstand wurde mit Wasser stark verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit in heissem Wasser aufgeschlämmt Bleicarbonat im Ueberschusse versetzt. Das Filtrat von dem Bleiniederschlage wurde zur Trockne verdampft. Da eine vorläufige Bleibestimmung das bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Salz als fast reines thiophenmonosulfosaures Blei<sup>1)</sup> erkennen liess, so wurde es zur weiteren Reinigung und Charakterisirung in Wasser gelöst, durch Natriumcarbonat in das Natriumsalz verwandelt und dieses, nachdem es eingedampft und scharf getrocknet war, mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in der Wärme verrieben. Das beim Eingiessen des Gemenges in Wasser sich ausscheidende Sulfochlorid wurde durch Ausschütteln mit Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Die abgehobene, getrocknete und mit Thierkohle entfärbte ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten des Aethers im Vacuum ein zähflüssiges Oel, welches plötzlich zum grössten Theil krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden wiederholt zwischen Filtrirpapier abgepresst und aus Aether umkrystallisirt.

Es wurden so rein weisse Krystalle erhalten, die durch ihren Schmelzpunkt, zwischen 43 und 44°, sowie durch die Analyse als  $\beta$ -Thiophensulfochlorid erkannt wurden.

**Chlorbestimmung:**

I. 0.2048 g Substanz gaben nach dem Verseifen mit chlorfreier Natronlauge im zugeschmolzenen Glasrohr 0.1617 g Chlorsilber, entsprechend 0.03999 g = 19.52 pCt. Chlor.

II. 0.1476 g Substanz gaben, nach Carius analysirt, 0.1156 g Chlorsilber, entsprechend 0.02859 g = 19.37 pCt. Chlor.

**Schwefelbestimmung:**

0.1476 g Substanz gaben 0.3779 g Baryumsulfat, entsprechend 0.05195 g = 35.20 pCt. Schwefel.

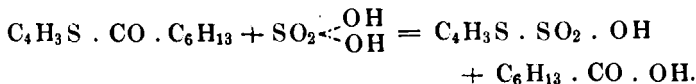
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_4H_3S \cdot SO_2Cl$
Cl	19.52	19.37	19.45 pCt.
S	35.20	—	35.07 »

Es hatte also beim Behandeln des Thiénylhexylketons mit concentrirter Schwefelsäure in der Hitze im Wesentlichen eine Spaltung des Moleküls in der Weise stattgefunden, dass das Säureradical in toto

<sup>1)</sup> Ich fand 37.53 pCt. Blei, anstatt der berechneten 38.84 pCt.



ausgetreten war und seine Stelle im Thiophenkern durch die Sulfo-  
gruppe eingenommen wurde. Der Verlauf dieser Reaction kann daher  
durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:



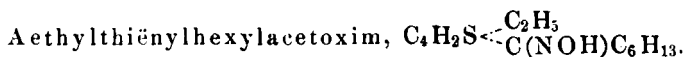
Die Darstellung des Aethylthiönylhexylketons geschah ganz analog  
der des Thiönylhexylketons. Es wurden einwirken gelassen auf 7 g  
Aethylthiophen (1 Mol.) 9.3 g Heptylsäurechlorid (1 Mol.) bei Gegen-  
wart von Aluminiumchlorid in Ligroinlösung.

Das so dargestellte Aethylthiönylhexylketon ist ein hellgelbes,  
beim Stehen an der Luft leicht dunkel werdendes Oel, das einen aro-  
matischen, in starker Verdünnung lebhaft an Champignons erinnernden  
Geruch besitzt. Es siedet bei 329—330° (corr.).

Schwefelbestimmung:

0.2759 g Substanz gaben 0.2910 g Baryumsulfat, entsprechend  
0.04002 g = 14.50 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$
S	14.50	14.29 pCt.



Dasselbe wurde in bekannter Weise durch Kochen einer alko-  
holischen Lösung von 1.5 g Keton mit 0.7 g salzsaurem Hydroxylamin  
und 0.4 g Aetznatron dargestellt und gereinigt, erstarrte aber erst  
nach langem Stehen unter kaltem Wasser krystallinisch.

Die Krystalle schmolzen zwischen 38 und 39°, erweichten aber  
schon einige Grad vorher.

Stickstoffbestimmung:

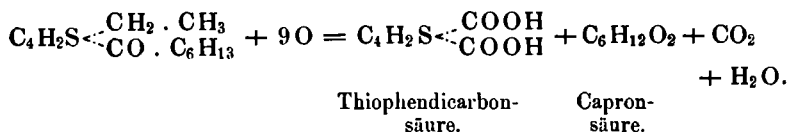
0.5884 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupfer-  
spirale verbrannt bei 747 mm Barometerstand und 11° C. 29.0 ccm  
Stickstoff = 0.03398 g = 5.78 pCt. Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{C}_6\text{H}_{13}$
N	5.78	15.86 pCt.

Auch ein Phenylhydrazinderivat wurde dargestellt, da es  
aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte, nicht näher untersucht.

## Oxydation des Aethylthiönylhexylketons.

Auch hier versuchte ich die Reaction so zu leiten, dass Abspaltung von Capronsäure erfolgte, entsprechend folgender Gleichung:



Deshalb liess ich auf 3.5 g Keton (1 Mol.) 15 g Kaliumpermanganat (6 Mol.) in alkalischer Lösung einwirken und verfuhr im Uebrigen ganz, wie oben bei der Oxydation des Thiönylhexylketons beschrieben. Auch in diesem Falle war nach vollendeter Reduction der Chamäleonlösung ein Theil des Ketons unverändert geblieben und wurde der noch alkalischen Lösung durch Aether entzogen. Die Trennung der beiden entstandenen Säuren konnte hier durch Behandeln des angesäuerten Filtrats mit Wasserdampf geschehen. Aus dem Destillat wurde die mit den Wasserdämpfen leicht flüchtige Capronsäure durch Vermittelung des Barytsalzes als Silbersalz abgeschieden und analysirt.

Silberbestimmung:

0.0338 g Substanz gaben 0.0164 g = 48.52 pCt. Silber.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$
Ag	48.52	48.43 pCt.

Die nicht flüchtige Thiophendicarbonsäure wurde nach dem Entfärben ihrer ammoniakalischen Lösung mit Thierkohle und Ausfällen mit Schwefelsäure als weisses unschmelzbares Pulver erhalten. Zu ihrer näheren Charakterisirung dienten auch diesmal ihr Dimethyl- und Diäthylester, die, wie in den früheren Fällen, durch Einwirkung von Jodmethyl resp. Jodäthyl auf das Silbersalz dargestellt, durch ihre Schmelzpunkte ( $146-147^\circ$  und  $50-51^\circ$ ), sowie ihre sonstigen Eigenschaften die Identität dieser durch Oxydation von Aethylthienylhexylketon erhaltenen Thiophendicarbonsäure mit der von Jäkel<sup>1)</sup> entdeckten und ganz kürzlich näher beschriebenen  $\beta\beta$ -Thiophendicarbonsäure erkennen liessen.

Aethylthiönylhexylketon und concentrirte Schwefelsäure.

Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Aethylthiönylhexylketon wurde ganz in derselben Weise, wie beim Thiönylhexylketon vorgenommen, auch die Trennung der beiden Spaltungsproducte ebenso durch Wasserdampf ausgeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 528 und XIX, 171.

Mit den Wasserdämpfen ging (ausser einem bedeutenden Theile des angewandten Ketons, welcher unangegriffen geblieben war) auch hier Heptylsäure über, welche, ebenso wie dort, als Baryumsalz abgeschieden und analysirt wurde.

Baryumbestimmung:

0.2436 g Substanz gaben 0.1216 g Baryumcarbonat, entsprechend 0.0846 g = 34.72 pCt. Baryum.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$
Ba	34.72	34.68 pCt.

Der Destillationsrückstand wurde zur Abscheidung der Schwefelsäure diesmal mit Aetzbaryt behandelt und aus dem Filtrat der Ueberschuss an Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in der Siedehitze ausgefällt. Von der eingedampften Lösung des Barytsalzes wurde ein kleiner Theil in das Ammoniumsalz übergeführt und dieses der trocknen Destillation unterworfen, wobei ein Oel erhalten wurde, das die Laubenheimer'sche Reaction gab. Es war also bei der Einwirkung der Schwefelsäure die Aethylgruppe nicht abgespalten worden.

Von dem bis zum constanten Gewicht getrockneten Baryumsalz wurde eine Baryumbestimmung gemacht, welche ergab, dass ein Gemenge von äthylthiophenmono- und disulfosaurem Baryum vorlag. (Gefunden wurden 28.59 pCt. Baryum.)

Das aus der Hauptmenge des Baryumsalzes dargestellte Sulfochlorid war ein Oel, welches ebensowenig wie das aus ihm durch Behandeln mit Ammoniumcarbonat erhaltene Sulfamid zur Krystallisation gebracht werden konnte. Eine Trennung von Mono- und Disulfosäure war daher, zumal bei der geringen Menge der zu Gebote stehenden Substanz, auf diesem Wege nicht wohl durchführbar. Eine solche auf andere Weise herbeizuführen, wurde, weil nicht in den Rahmen dieser Arbeit gehörig, vorläufig nicht versucht.

Göttingen, Universitätslaboratorium.