

140. E. Schleicher: Gemässigte Oxydation des Aethylthiophens<sup>1)</sup>,

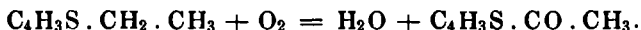
(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

A. Peter hat gezeigt, dass sich das Acetothiënon, im Gegensatz zu der entsprechenden Phenylverbindung, bei gemässigter Oxydation zunächst — ehe es in die der Benzoësäure entsprechende Thiophensäure übergeht — in eine Thiënylglyoxylsäure,



verwandeln lässt, und Ad. Claus hat später die hierdurch angeregte Frage der gemässigten Oxydirbarkeit aromatischer Ketone zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung gemacht. — Man weiss nun, dass das Aethylbenzol sich nur in Benzoësäure, nicht aber in die Zwischenproducte Phenylelessigsäure oder Phenylglyoxylsäure verwandeln lässt, aber nach Peter's erfolgreichem Versuche mit dem Acetoketon des Thiophens schien eine entsprechende Untersuchung über die Oxydation des Aethylthiophens wohl der Mühe werth.

Um den Verlauf der Oxydation des Aethylthiophens zu studiren, wenn die Reaction in verdünnterer Lösung und in der Kälte stattfindet und zugleich nicht genügend verwendbarer Sauerstoff zur vollständigen Ueberführung in  $\beta$ -Thiophensäure geboten wird, liess ich auf 2 g reines Aethylthiophen nur 3.8 g Kaliumpermanganat und 8 g Natron in 500 g Wasser gelöst bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln einwirken. Die Menge des verfügbaren Sauerstoffs würde eben genügt haben, um sämtliches Aethylthiophen zu Acetothiënon zu oxydiren nach folgender Gleichung:



Nachdem die Reduction des Kaliumpermanganats zu Mangandioxydhydrat vollständig zu Ende war, zeigte es sich, dass ein bedeutender Theil des Aethylthiophens unangegriffen geblieben war. Dasselbe konnte leicht durch Behandeln der ganzen Masse mit Wasserdämpfen abgetrieben und im Destillat nach dem Isoliren und Trocknen durch seinen Siedepunkt, sowie die Laubenheimer'sche Reaction als solches erkannt werden.

Der Rückstand wurde nach völligem Erkalten filtrirt, nachdem das freie Alkali durch verdünnte Schwefelsäure einigermassen abgestumpft war, und das noch schwach alkalische Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der abgehobene und getrocknete Aether hinterliess beim Verdampfen wenige Tropfen eines Oels, welches den Geruch des Acetothiënon's besass, in einer durch schweflige Säure entfärbten

<sup>1)</sup> Nachtrag zu: Diese Berichte XVIII, 3017.

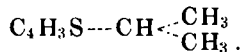
Fuchsinlösung keine Färbung hervorrief, mit Hydroxylamin aber eine krystallisirte Verbindung einging, welche mit dem von Peter<sup>1)</sup> beschriebenen Thiénylmethylacetoxim übereinstimmte.

Die mit Aether vollständig ausgezogene alkalische Lösung wurde nun mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende Rückstand wurde mit Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt und angesäuert, wobei sich eine Säure ausschied, die der wässrigen Lösung durch Aether entzogen wurde. Nachdem der Aether abgedampft und die hinterbleibende Säure noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt war, konnte sie leicht durch ihre Krystallform und ihren Schmelzpunkt (126.5°) als  $\beta$ -Thiophensäure erkannt werden.

Die Ergebnisse des vorstehenden Versuches zeigen eine vollständige Uebereinstimmung mit den Beobachtungen, welche Friedel und Balsohn<sup>2)</sup> machten, als sie in Eisessig gelöstes Aethylbenzol mittelst einer zur vollständigen Oxydation von allem Aethylbenzol unzureichenden Quantität Chromsäure im selben Lösungsmittel unter Abkühlung vorsichtig oxydirten. Auch sie fanden, dass nach Beendigung der Reaction ein Theil des Aethylbenzols unangegriffen geblieben war, und constatirten als Oxydationsproducte neben viel Benzoësäure kleine Mengen von Acetophenon.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

#### 141. E. Schleicher: Ueber das Isopropylthiophen,



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

Die bis jetzt beschriebenen Homologen des Thiophens sind sämmtlich solche mit Seitenketten normaler Structur.

Das Isopropylthiophen suchte Krekeler nach der Fittig'schen Methode zu erhalten, indem er auf ein Gemenge von Monojodthiophen und Isopropylbromid in absolut ätherischer Lösung Natrium einwirken liess. Er gelangte zu einem Producte, welches bei Anstellung der Laubenheimer'schen Reaction das weiter unten zu beschreibende

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2644.

<sup>2)</sup> Bulletin de la société chimique [2] XXXII, 616.