

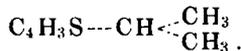
Fuchsinlösung keine Färbung hervorrief, mit Hydroxylamin aber eine krystallisirte Verbindung einging, welche mit dem von Peter¹⁾ beschriebenen Thiénylmethylacetoxim übereinstimmte.

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 β -Thiophensäure erkannt werden.

Die Ergebnisse des vorstehenden Versuches zeigen eine vollständige Uebereinstimmung mit den Beobachtungen, welche Friedel und Balsohn²⁾ 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

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2644.

²⁾ Bulletin de la société chimique [2] XXXII, 616.

eigenthümliche Verhalten zeigte, war jedoch wegen der sehr geringen Ausbeute nicht in der Lage, Isopropylthiophen mit Sicherheit nachzuweisen und untersuchen zu können.

Ich habe nun die Darstellung des Isopropylthiophens nach der Friedel-Crafts'schen Methode versucht, und es ist mir gelungen, auf diesem Wege eine, wenn auch nur geringe Quantität Isopropylthiophen zu isoliren.

Thiophen wurde in der zwölfwachen Menge Petroleumäther gelöst, dazu die berechnete Menge Isopropylbromid gegeben und in die Mischung Aluminiumchlorid langsam in kleinen Portionen eingetragen, bis keine Einwirkung mehr zu beobachten war. Der Petroleumäther wurde von dem dickflüssigen Reactionsproduct abgegossen und dieses durch kaltes Wasser oder besser durch Einwerfen von Eisstückchen zersetzt. Beim Behandeln mit Wasserdämpfen ging ein farbloses Oel über, welches durch Ausschütteln mit Aether vom überdestillirten Wasser getrennt wurde. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Aether abgedampft und der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Er bestand grösstentheils aus Petroläther und unangegriffenem Thiophen, jedoch lieferte der bei 145—155° übergehende Antheil bei wiederholter Fractionirung geringe Mengen eines constant bei 153—154° (corr.) siedenden Oeles von intensivem Geruch.

Eine Bestimmung des specifischen Gewichtes: 0.9695 bei 16° (das specifische Gewicht des Cumols ist bei 0°: 0.87976, bei 25°: 0.85870¹⁾), das des Normalpropylthiophens 0.974 bei 16°²⁾), sowie eine Schwefelbestimmung liessen es als Isopropylthiophen erkennen.

Charakteristisch ist das Verhalten des Isopropylthiophens bei der Laubenheimer'schen Reaction. Eine minimale Spur des Oels mit Phenanthrenchinon in Eisessiglösung gemischt, gab auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine intensive, schön violetterothe Färbung, die jedoch beim Versetzen mit Wasser oder auch beim Ausgiessen über Eisstückchen missfarben wurde; auch konnte alsdann der wässrigen Flüssigkeit durch Aether kein violetter Farbstoff entzogen werden. Hierdurch unterscheidet sich das Isopropylthiophen von allen anderen bisher dargestellten Homologen des Thiophens (mit normalen Seitenketten), indem die Färbung, welche diese mit Phenanthrenchinon in Eisessig auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zeigen, eine weniger ansehnliche ist und erst durch Vermischen mit Wasser Farbstoffe ausgeschieden werden, die sich in Aether mit tief violetter Farbe lösen.

¹⁾ Pisati und Paternò, Jahresber. 1874, 389.

²⁾ V. Meyer und Kreis, diese Berichte XVII, 1561.

Die Ausbeute an Isopropylthiophen ist nach obigem Verfahren trotz der starken Verdünnung, in welcher die Einwirkung stattfindet, in Folge weitgehender Verharzung eine äusserst geringe.

Bestimmung des specifischen Gewichtes: Temperatur 16° C.

Gewicht des Wassers im Pyknometer 0.3996 g.

Gewicht der Substanz im Pyknometer 0.3874 g.

Specifisches Gewicht bei 16° 0.9695.

Schwefelbestimmung:

0.1770 g Substanz gaben 0.3244 g Baryumsulfat, entsprechend 0.04458 g = 25.20 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_7S \cdot CH(CH_3)_2$
S	25.20	25.40 pCt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

142. K. Krekeler: Ueber Thiophenderivate mit tertiären Wasserstoffatomen in der Seitenkette.

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

Bisher waren Thiophenderivate mit tertiären Wasserstoffatomen in der Seitenkette überhaupt nicht bekannt. Um derartige Körper zu erhalten, wurde Isopropylthiophen darzustellen versucht. In Spuren wurde dasselbe nach der Fittig'schen Reaction zwar erhalten, aber die Ausbeute war so gering, dass von einer weiteren Untersuchung des Isopropylthiophens abgesehen wurde.

Auch hier zeigt sich vollkommene Analogie mit der Benzolreihe. Normalpropyl lässt sich nach der Fittig'schen Methode leicht und glatt, Isopropyl äusserst schwierig einführen.

Besser gelang es, aus Isobuttersäurechlorid und Thiophen nach der Friedel-Crafts'schen Reaction einen Körper von der Zusammensetzung $C_4H_7SCOCH \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$ zu erhalten. Meine Absicht war nun, die Richard Meyer'sche Regel, die Oxydation tertiärer Wasserstoff-Atome betreffend, an Thiophenderivaten zu prüfen. Aber es zeigte sich bei der Oxydation, dass sich das tertiäre Wasserstoff-Atom nicht in die Hydroxylgruppe überführen liess. Dies beruht wohl auf dem Umstande, dass ich einen Körper von nicht sauren Eigenschaften verwandte, während