

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 $C_4H_3S \cdot CH(CH_3)_2$
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 $C_4H_3SCOCH \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$ 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

R. Meyer die Oxydation mit isopropylirten Carbonsäuren und Sulfosäuren ausführte. Solche in der Thiophenreihe darzustellen, ist mir bisher nicht gelungen, doch setze ich darauf abzielende Versuche noch fort. In Folge des unerwarteten Resultates nahmen die Arbeiten zunächst eine andere Richtung, und sind im Folgenden die erhaltenen Resultate niedergelegt.

Isobutyrothiënon $C_4H_3SCOC_3H_7$.

Die Darstellung des Isobutyrothiënon's geschah analog der des Acetothiënon's aus Isobuttersäurechlorid und Thiophen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (diese Berichte XVII, 2643). Das Isobutyrothiënon bildet ein schweres, wasserhelles Oel, welches unzersetzt bei 232° (corr.) siedet.

Analyse:

0.1332 g Substanz gaben 0.2024 g Baryumsulfat = 0.02782 g Schwefel = 20.88 pCt. Schwefel.

Berechnet für $C_4H_3SCOC_3H_7$ 20.77 pCt. Schwefel.

Isobutyrothiënon und Hydroxylamin.

Isopropylthiënylacetoxim $C_4H_3SC(NO)CH(CH_3)_2$.

Zur Charakterisirung des oben beschriebenen Körpers als Keton wurde nach Peter's Vorschrift (Berichte XVII, 2644) sein Acetoxim dargestellt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol stellte das Acetoxim des Isobutyrothiënon's schöne, weisse, perlmutterglänzende Blättchen dar, die bei $107-108^{\circ}$ schmolzen.

Analyse:

0.3551 g Substanz gaben nach Dumas' Methode 0.02927 g Stickstoff = 8.24 pCt. Stickstoff.

Berechnet für $C_4H_3SC(NO)C_3H_7$ 8.29 pCt. Stickstoff.

Auch die Phenylhydrazinverbindung des Isobutyrothiënon's wurde nach Peters Vorschrift dargestellt. Da dieselbe aber ein wenig charakteristisches Oel bildet, welches sich schon nach kurzer Zeit schwärzt und zersetzt, so wurde dieselbe nicht weiter untersucht.

Oxydation des Isobutyrothiënon's.

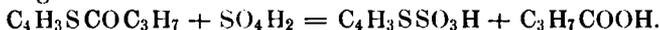
Durch eine sehr gemässigte Oxydation der Verbindung $C_4H_3SCOCH(CH_3)_2$ durfte man vielleicht hoffen, das in derselben erhaltene tertiäre Wasserstoffatom¹⁾ der Seitenkette in die Hydroxylgruppe überzuführen, um so zu einem Ketonalkohol zu gelangen. Trotzdem je-

¹⁾ Richard Meyer, Ann. Chem. Pharm. 219, 234; 220, 1.

doch die Oxydation mit der berechneten Menge nur 0.3 pCt. Kaliumpermanganatlösung ganz in der Kälte vorgenommen wurde und auch ziemlich langsam verlief, konnte als Oxydationsproduct nur β -Thiophensäure, charakterisirt durch ihren Schmelzpunkt von 126.5° , nachgewiesen werden, während der grösste Theil des Ketons unverändert zurückgewonnen wurde. Auf diese Weise nicht zum Ziel gelangt, konnte man annehmen, dass durch die Einführung der Sulfogruppe in den Thiophenkern das Isobutyrothiënon für eine partielle Oxydation der Seitenkette zugänglicher gemacht würde. Aber bei dem bezüglichen Versuch verlief die Reaction ganz anders, wie im Folgenden näher ausgeführt werden wird.

Isobutyrothiënon und concentrirte Schwefelsäure.

Isobutyrothiënon löst sich in der Kälte mit violettrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf, scheidet sich aber auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab. Erwärmt man Isobutyrothiënon mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure nur ganz kurze Zeit auf einer kleinen Flamme, so tritt starker Geruch nach Buttersäure auf, und es beginnt sich schweflige Säure zu entwickeln. Verdünnt man das Reaktionsgemisch jetzt sofort mit Eiswasser, so sieht man, dass alles Keton in Lösung gegangen ist. Die nachfolgende Untersuchung zeigte, dass die eingetretene Reaction nach folgender Gleichung verlaufen war:



Zugleich war ein Theil der gebildeten Thiophenmonosulfosäure in Thiophendisulfosäure übergeführt.

Die bei der Reaction gebildete Buttersäure wurde mit Wasserdampf von der Sulfosäure getrennt. Das aus derselben dargestellte Baryumsalz wurde in das Silbersalz übergeführt, und dieses lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

I. 0.1685 g trocknes Silbersalz gaben 0.0935 g Silber = 55.48 pCt. Silber.

II. 0.1412 g trocknes Silbersalz gaben 0.105 g Chlorsilber, entsprechend 0.0781 g Silber = 55.31 pCt. Silber.

Mittel: 55.39 pCt.

Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}\text{O}\text{O}\text{Ag}$: 55.30 pCt. Silber.

Die Identität der erhaltenen Buttersäure mit der Isobuttersäure bewies das aus der freien Säure dargestellte Kalksalz, das in heissem Wasser viel löslicher war, als in kaltem. — Die erhaltene Sulfosäure wurde mit Baryumcarbonat gesättigt, um überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, und die Analyse des getrockneten Baryumsalzes ergab dann folgende Zahlen:

I. 0.138 g Substanz gaben 0.078 g Baryumsulfat, entsprechend 0.04583 g Baryum = 33.21 pCt. Baryum.

II. 0.1513 g Substanz gaben 0.085 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0499 g Baryum = 33.01 pCt. Baryum.

Mittel: 33.16 pCt. Baryum.

Da sich für $C_4H_2S(SO_3)_2Ba$ ein Baryumgehalt von 36.12 pCt., für $(C_4H_3SSO_3)_2Ba$ ein Baryumgehalt von 29.55 pCt. berechnet, so lag hier offenbar ein Gemisch von Mono- und Disulfosäure des Thiophens vor. Die Destillation des Ammoniaksalzes obigen Säuregemisches lieferte Thiophen, welches an seinen charakteristischen Farbenreactionen erkannt wurde.

Um diese Reaction auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, wurde zunächst Propionylthiophen und Acetylbenzol in analoger Weise behandelt.

Propiothiënon, $C_4H_3SCOC_2H_5$.

Das Propiothiënon wurde in derselben Weise wie das Isobutyrothiënon aus Thiophen und Propionsäurechlorid dargestellt. Man erhielt auf diese Weise ein farbloses, in Wasser untersinkendes Oel, das sich unzersetzt bei 228° (corr.) destilliren liess.

Analyse:

0.01703 g Substanz gaben 0.286 g Baryumsulfat = 0.03927 g Schwefel = 23.06 pCt. Schwefel.

Berechnet für $C_4H_3SCOC_2H_5$ 22.88 pCt. Schwefel.

Hydroxylamin und Propiothiënon.

Aethylthiënylacetoxim.

Das nach Peter's Vorschrift dargestellte Acetoxim des oben beschriebenen Propiothiënon's lieferte eine in weissen, glänzenden Blättchen krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 55—56°.

Analyse:

0.3047 g Substanz gaben nach Dumas' Methode 0.02768 g Stickstoff = 9.09 pCt. Stickstoff.

Berechnet für $C_4H_3SC(NO_2)C_2H_5$ 9.01 pCt. Stickstoff.

Die Phenylhydrazinverbindung des Propiothiënon's stellt ein Oel vor, welches sich bald zersetzt und deshalb nicht näher untersucht wurde.

Oxydation des Propiothiënon's.

Mit 0.3 pCt. alkalischer Kaliumpermanganatlösung in der Kälte oxydirt lieferte Propiothiënon als einziges Oxydationsproduct immer nur β -Thiophensäure.

Propiothiënon und concentrirte Schwefelsäure.

Die oben bei dem Isobuttersäureketon des Thiophens beschriebene Spaltung mit concentrirter Schwefelsäure wurde hier bei dem Propiothiënon in ganz derselben Weise vorgenommen. Als Spaltungsproducte erhielt man β -Thiophensulfosäure und Propionsäure. Die Analyse des auf diese Weise erhaltenen Silbersalzes der Propionsäure gab folgende Zahlen:

- I. 0.1305 g Substanz gaben 0.0778 g Silber = 59.67 pCt. Silber.
 II. 0.1567 g Substanz gaben 0.0925 g Silber = 59.66 pCt. Silber.
 Mittel: 59.66 pCt.

Berechnet für C_2H_5COOAg 59.57 pCt. Silber.

Die gebildete Thiophensulfosäure wurde zunächst zur Entfernung der Schwefelsäure in das Baryumsalz, dies in das Natriumsalz übergeführt und daraus das Säurechlorid dargestellt. Das gereinigte Säurechlorid war durch seinen Schmelzpunkt von 43° und seinen Chlorgehalt als β -Thiophensulfchlorid charakterisirt.

Analyse:

- 0.2246 g Substanz gaben 0.177 g Chlorsilber = 0.0436 g Chlor = 19.45 pCt. Chlor.

Berechnet für $C_4H_3SSO_2Cl$ 19.40 pCt. Chlor.

Acetophenon und concentrirte Schwefelsäure.

Interessant war es zu untersuchen, ob die analogen Ketone der Benzolreihe dieselbe Spaltung mit concentrirter Schwefelsäure erleiden, wie die oben beschriebenen Ketone des Thiophens. Um dies festzustellen, wurde Acetophenon mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Eine Einwirkung der Schwefelsäure fand erst nach kurzem Aufkochen derselben statt. Als Reactionsproducte wurden Benzoësäure, außerdem Benzolsulfosäure erhalten. Eine Analyse des trockenen benzolsulfosauren Baryums ergab folgendes:

- I. 0.272 g Substanz gaben 0.1355 g Baryumsulfat = 0.0796 g Baryum = 29.26 pCt. Baryum.
 II. 0.2714 g Substanz gaben 0.135 g Baryumsulfat = 0.07933 g Baryum = 29.23 pCt. Baryum.

Berechnet für $(C_6H_5SO_3)_2Ba$ 30.34 pCt. Baryum.

Der Mindergehalt des sulfosauren Baryums an Baryum lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass neben der Benzolsulfosäure doch, wenn auch nur in sehr geringer Menge, Acetophenonsulfosäure gebildet war.

Essigsäure konnte unter den Reactionsproducten nicht nachgewiesen werden. Es beruhte also die Einwirkung der Schwefelsäure auf Acetophenon jedenfalls auf einer völligen Oxydation der Acetylgruppe, denn

Wasser zuführend konnte die Schwefelsäure nicht gewirkt haben, da sonst Grubengas hätte erhalten werden müssen, was aber nicht der Fall war.

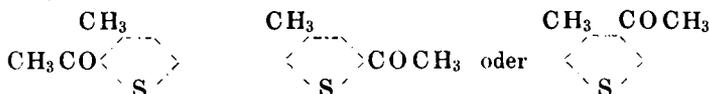
Da auch Acetothiënon mit concentrirter Schwefelsäure glatt in Thiophensulfosäure und Essigsäure zerfällt, wie Hr. Brunswig nachgewiesen hat, so zeigen also die Ketone des Benzols und Thiophens ein völlig abweichendes Verhalten der Schwefelsäure gegenüber¹⁾.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

143. R. Demuth: Ueber Acetyl- und Carboxylderivate des Thiophens.

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

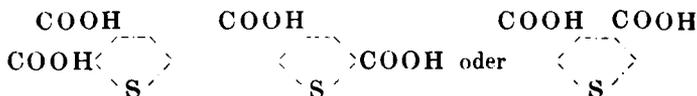
Meine Untersuchungen über Dicarbonsäuren des Thiophens fortsetzend, führte ich, wie bereits angegeben (diese Berichte XVIII, 17, 3025), γ -Methylthiophen durch Acetyliren in das entsprechende γ -Methylacetothiënon:



über. Letzteres, als schwach gelbliches Oel vom corrig. Siedepunkte 216^o erhalten, hatte beim Oxydiren eine Monocarbonsäure von der Formel $\text{C}_4\text{H}_2\text{S} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ und dem Schmelzpunkte 143^o ergeben. Ich suchte nun zunächst zu erfahren, ob das γ -Methylacetothiënon sich direct zu einer Dicarbonsäure oxydiren lässt.

Oxydation des γ -Methylacetothiënon's.

Vorauszusehen war, dass γ -Methylacetothiënon bei vollständiger Oxydation, falls eine solche möglich, zu einer Dicarbonsäure führen musste, deren Constitution



¹⁾ Nach Versuchen des Hrn. Schleicher geben unter gewissen Bedingungen die Ketone der Thiophenreihe neben Thiophensulfosäuren auch ketonartige Sulfosäuren.