

ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten eine weisse Masse, von der ich durch längeres Behandeln mit Wasserdämpfen die etwa entstandenen Monocarbonsäuren trennte.

Um zu erkennen, ob die bekannte Dicarbonsäure entstanden sei, lag es am nächsten, die Ester der entbromten und entjodirten Säuren darzustellen.

Beide halogenfreie Säuren, in die Silbersalze übergeführt und mit Methyl- resp. Aethyljodid längere Zeit auf dem Wasserbade behandelt, gaben in gleicher Weise den in den charakteristischen derben Krystallen krystallisirenden Dimethylester vom Schmelzpunkt 149—150° und den in Blättchen krystallisirenden Diäthylester vom Schmelzpunkt 49°, wodurch sichergestellt wurde, dass die einzige bis jetzt bekannte Dicarbonsäure auch hier wieder entstanden war.

Die Untersuchungen zur Gewinnung von Dicarbonsäuren werden fortgesetzt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

#### 144. Ludwig Gattermann und Melchior Römer: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf halogensubstituirte Thiophene.

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

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Acetylchlorid auf halogensubstituirte Thiophene wurden anfänglich in der Absicht, zu  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Thiophensäure zu gelangen, unternommen.

Ausgehend von der sehr wahrscheinlichen, aber nicht bewiesenen Annahme, dass auch das zweite Bromatom des Dibromthiophens, wie das erste, die  $\beta$ -Stellung einnehme, hofften wir, die Acetylgruppe an einem der beiden, noch freien Plätze einführen zu können, um dann aus dem so erhaltenen Dibromacetothienon durch Oxydation und darauf folgende Entbromung zur  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Thiophensäure zu gelangen. Unsere Erwartungen erfüllten sich jedoch nicht, da die Acetylgruppe nicht an die Stelle eines Wasserstoffatoms, sondern — auffallender Weise — an die eines Bromatoms tritt. Die weitere Untersuchung lehrte ein sehr verschiedenartiges Verhalten der halogenirten Thiophene gegen Acetylchlorid kennen, wie die folgenden Mittheilungen zeigen werden.

## Acetylierung des Dibromthiophens.

In ein Gemisch von 20 g Dibromthiophen, 9 g Acetylchlorid und 40 g Ligroin werden allmählich unter häufigem Umschütteln 15 g Aluminiumchlorid eingetragen. Ströme von Chlor- und Bromwasserstoff entweichen und am Boden des Gefäßes setzt sich eine braunschwarze, schmierige Masse ab. Nachdem man nach Beendigung der Operation das Reaktionsgemisch noch eine Stunde sich selbst überlassen hat, giesst man die farblose Petrolätherschicht von der unteren schwarzen Masse ab und versetzt letztere vorsichtig und unter guter Kühlung mit kleinen Portionen Wasser. Unter heftigem Zischen löst dieses das Aluminiumchlorid auf und unter der wässrigen Schicht sammelt sich ein dunkles Oel, das eigentliche Reactionsproduct, an. Nach kurzer Zeit erstarrt dieses zu kleinen Nadeln, die in eine etwas harzige Masse eingebettet sind und von dieser durch Abpressen auf porösen Thonplatten leicht befreit werden können. Aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, erhält man den Körper in derben, farblosen Nadeln. Eine Analyse ergab, dass Monobromacethiënon entstanden war.

0.1602 g Substanz gaben 0.1856 g BaSO<sub>4</sub> und 0.1476 g AgBr.

Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S<<O C . CH <sub>3</sub> Br		Gefunden
S	15.61	15.92 pCt.
Br	39.13	39.04 »

Bromacethiënon ist in heissem Alkohol ziemlich leicht, schwieriger in kaltem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in derben, farblosen Nadeln, die bei vollkommener Reinheit stark lichtbrechend sind. Mit Wasserdampf ist es sehr leicht flüchtig, so dass, falls eine Trennung des Rohproductes von den harzigen Nebenproducten durch Abpressen nicht zu ermöglichen ist, man durch Destillation mit Wasserdampf das Keton sehr rein erhält. Es verleiht sowohl den Wasser wie den Alkoholdämpfen einen intensiv aromatischen Geruch, der ausserordentlich lange haftet. Der Schmelzpunkt des Ketons liegt bei 94°.

Bei der Reaction ist demnach ein Bromatom aus dem Molekül verdrängt, und das Dibromthiophen in ein Monobromketon verwandelt worden.

## Phenylhydrazid des Bromacethiënon.

Zur näheren Charakterisirung führten wir das Bromketon auf folgende Weise in sein Hydrazid über. 0.5 g Keton, 0.5 g salzsaures Phenylhydrazin und 0.4 g geschmolzenes Natriumacetat wurden mit ca. 3 ccm Wasser versetzt und im Wasserbade erwärmt. Die anfangs

dickflüssige Masse wurde allmählich fester und nach Verlauf einer halben Stunde erstarrte sie vollkommen. Aus Alkohol, in dem sie selbst in der Wärme schwer, in der Kälte fast unlöslich ist, erhält man die Verbindung in schwach gelb gefärbten Tafeln, welche bei 122° unter Zersetzung schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1915 g Substanz gaben bei 21° C. und 743 mm B. 17 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_4H_2S \begin{array}{c} \text{Br} \\ \vdots \\ \text{C} \vdots \text{CH}_3 \\ \vdots \\ \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Gefunden
N 9.49	9.87 pCt.

#### Oxydation des Bromacetothiënon.

Zu einer Lösung von 19 g Kaliumpermanganat und 35 g Natron in 800 ccm Wasser wurden 9 g des Bromketons gesetzt. Nach etwa 24 Stunden war die violette Lösung in eine grüne übergegangen, und da die Oxydation sich in der Kälte nicht vollenden wollte, wurde dieselbe durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade erzwungen. Die vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirte farblose Lösung wurde zur Entfernung des in Wasser nicht ganz unlöslichen unveränderten Ketons mit Aether ausgeschüttelt und dann zur Gewinnung der Bromthiophensäure mit Salzsäure angesäuert und nochmals ausgeäthert. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein gelbliches Oel, welches bald strahlig krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wurde dieses in verdünntem Ammoniak gelöst, dann mit Thierkohle einige Zeit gekocht und schliesslich aus dem Ammonsalze wieder die freie Säure, jetzt in farblosem Zustande, abgeschieden. Die so gewonnene Säure ist jedoch noch nicht einheitlich; denn krystallisirt man sie aus Wasser um, so scheiden sich anfangs lange, farblose Nadeln ab, denen sich aber später undurchsichtige Flocken beigesellen. Eine Trennung beider Säuren ist jedoch leicht dadurch herbeizuführen, dass, sowie die letzteren sich abzuscheiden beginnen, man die Krystalle an der Saugpumpe von der Flüssigkeit trennt, worauf man durch eine nochmalige Krystallisation erstere vollkommen rein erhält. Eine Analyse ergab:

0.1379 g Substanz gaben 0.1255 g AgBr und 0.1580 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für $C_4H_2S \begin{array}{c} \text{Br} \\ \vdots \\ \text{C} \text{OOH} \end{array}$	Gefunden
Br 38.64	38.72 pCt.
S 15.46	15.75 »

Bromthiophensäure ist in Alkohol und Aether leicht löslich, so dass man sie am vortheilhaftesten aus Wasser, in dem sie in der Wärme mässig leicht, in der Kälte fast unlöslich ist, umkrystallisirt. Sie bildet dann glänzende Nadeln, die in reinem Zustande farblos,

meistens jedoch schwach gelblich gefärbt sind. Die Säure sublimirt äusserst leicht in farblosen, perlmutterglänzenden Spiessen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 139.5°.

Die bei der Oxydation neben der eben beschriebenen Bromthiophensäure in untergeordneter Menge auftretenden weissen Flocken haben wir nicht näher untersucht, da sie einerseits in zu geringer Menge entstehen und andererseits nicht in krystallirtem Zustande erhalten werden konnten. Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass sie die Oxydationszwischenproducte, vornehmlich wohl Bromthiénylglyoxylsäure enthalten.

#### Acetylierung des Monobromthiophens.

Nach Analogie der oben beschriebenen Acetylierung des Dibromthiophens stand zu erwarten, dass unter den gleichen Umständen aus Monobromthiophen das bekannte  $\beta$ -Acetothionon entstehen würde. Allein auffallender Weise war dies nicht der Fall, denn die Acetylgruppe trat an Stelle eines der Wasserstoffatome, und zwar entstand das gleiche Bromketon wie aus Dibromthiophen. Die Acetylierung kann entweder in der oben beschriebenen Weise vorgenommen werden oder man verfährt nach der folgenden, ausserordentlich günstige Resultate ergebenden Methode: Zu einem Gemisch von 10 g Aluminiumchlorid und 30 g Petroläther lässt man allmählich unter häufigem Umschütteln ein Gemisch von 5 g Bromthiophen, 3 g Acetylchlorid und 15 g Petroläther aus einem Tropftrichter hinzufliessen. Die Erscheinungen sind die gleichen wie oben beschrieben. Unter heftiger Salzsäureentwicklung verwandelt sich das Aluminiumchlorid in eine schwarze Masse, aus der in gleicher Weise das reine Keton erhalten wird. Dasselbe erwies sich in seinen gesammten Eigenschaften mit dem aus Dibromthiophen erhaltenen identisch.

#### Einwirkung von Acetylchlorid auf Tribromthiophen.

Wir liessen dann in gleicher Weise Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Tribromthiophen einwirken, jedoch waren die Erscheinungen, die dabei auftraten, durchaus andere als in den vorhergehenden Fällen. Nur eine schwache Gasentwicklung trat beim Hinzufügen des Aluminiumchlorids ein, und neben viel unverändertem Tribromthiophen erhielten wir nur geringe Mengen Tetrabromthiophen, welche einem durch die Gegenwart des Aluminiumchlorids veranlassten Austausch eines Brom- und Wasserstoffatoms ihre Entstehung verdanken. In ähnlicher Weise hat v. Dumreicher aus Monobrombenzol und Aluminiumchlorid Benzol und Dibrombenzol erhalten.

## Acetylierung von Di- und Monojodthiophen.

In der gleichen Weise, wie bei den entsprechenden Bromverbindungen beschrieben, unterwarfen wir Mono- und Dijodthiophen einer Acetylierung, und zwar gelangten folgende Mengenverhältnisse zur Anwendung:

10 g Dijodthiophen, 3 g Acetylchlorid, 6 g Aluminiumchlorid, 30 g Petroläther und 10 g Monojodthiophen, 5 g Acetylchlorid, 10 g Aluminiumchlorid, 30 g Petroläther.

Die Reaction verläuft bei den Jodverbindungen noch leichter als bei den Bromverbindungen und zwar scheidet sich dabei freies Jod ab, weshalb man bei der Reinigung des Rohketones zweckmässig jenes zunächst durch schweflige Säure entfernt, um dann durch Abpressen auf Thonplatten oder durch Destillation mit Wasserdampf das Keton zu gewinnen. Auch hier tritt wie bei den Bromthiophenen die Erscheinung auf, dass die Acetylgruppe im Dijodthiophen ein Jodatome, im Monojodthiophen jedoch ein Wasserstoffatom substituirt, und dass in beiden Fällen das gleiche Monojodacetothiënon entsteht. Dasselbe zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Bromketon und krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 129°. Auch mit Wasserdampf ist es sehr leicht flüchtig und zeigt dann jenen intensiven aromatischen Geruch wie das Bromketon. Eine Analyse ergab:

0.1200 g Substanz gaben 0.1122 g AgJ und 0.1126 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für	$C_4H_2S \begin{array}{l} \diagup J \\ \diagdown C \\   \\ O \end{array} . C H_3$	Gefunden
J	50.39	50.51 pCt.
S	12.69	12.90 »

## Phenylhydrazid des Jodacetothiënon.

Phenylhydrazin wirkt schon bei kurzem Erhitzen im Wasserbade leicht auf Jodacetothiënon ein. Erhitzt man 0.5 g Jodketon, 0.5 g salzsaures Phenylhydrazin, 0.4 g geschmolzenes Natriumacetat mit 3 ccm Wasser etwa 1/2 Stunde im Wasserbade, so erstarrt die anfangs halbflüssige Masse zu einem harten Kuchen. Aus Alkohol, in dem das Hydrazid selbst in der Wärme ziemlich schwierig löslich ist, erhält man den Körper in gelben Tafeln, die bei 134° unter Zersetzung schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.2005 g Substanz gaben bei 18° C. und 730 mm Barom. 15.2 ccm Stickstoff.

Ber. für	$C_4H_2S \begin{array}{l} \diagup J \\ \diagdown C \\   \\ N \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} CH_3 \\ NHC_6H_5 \end{array}$	Gefunden
N	8.19	8.40 pCt.

## Oxydation des Jodacetotheinons.

Zur Oxydation des Jodacetotheinons, welche genau wie die des Bromketons verläuft, wandten wir folgende Mengenverhältnisse an:

22 g Kaliumpermanganat, 40 g Natron, 1 L Wasser auf 11 g Jodacetotheinon.

Sehr charakteristisch ist für die Jodthiophensäure, dass sie ein schwerlösliches Ammoniumsalz bildet, welches sich zur Reinigung der rohen Säure vortrefflich eignet. Aus Wasser, in dem es selbst in der Hitze mässig leicht löslich ist, krystallisirt es in derben, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. Eine Ammoniakbestimmung ergab:

0.3018 g Substanz gaben 0.2368 g Platinsalmiak.

Ber. für $C_4H_2S \begin{smallmatrix} J \\ \diagdown \\ COONH_4 \end{smallmatrix}$	Gefunden
NH <sub>4</sub> 6.64	6.34 pCt.

Die aus dem Ammonsalz abgeschiedene Säure krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden, farblosen Nadeln, die bei 131° schmelzen und leicht in schönen, glänzenden Tafeln sublimiren. Ihre Analyse ergab:

0.0803 g Substanz gaben 0.0747 g AgJ und 0.0753 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für $C_4H_2S \begin{smallmatrix} J \\ \diagdown \\ COOH \end{smallmatrix}$	Gefunden
J 50.00	50.22 pCt.
S 12.59	12.80 »

Auch bei dieser Oxydation erhält man in geringen Mengen die Oxydationszwischenproducte, die jedoch durch die Bildung des Ammonsalzes der Jodthiophensäure leicht von dieser getrennt werden können.

## Acetylierung des Monochlorthiophens.

Nach einer der oben beschriebenen Methoden wurden 5 g Chlorthiophen, 3 g Acetylchlorid, 5 g Aluminiumchlorid und 30 g Petroläther mit einander in Reaction gebracht. Unter heftiger Salzsäureentwicklung traten genau die gleichen Erscheinungen wie oben beschrieben ein. Da der Schmelzpunkt des Chloracetotheinons verhältnissmässig niedrig liegt, so ist das Rohproduct in den meisten Fällen nicht zum Erstarren zu bringen, weshalb man zur Reingewinnung des Ketons seine Zuflucht zu der Destillation im Wasserdampfstromen nehmen muss. Es geht dabei mit grosser Leichtigkeit ein farbloses Oel über, welches zu prächtigen, grossen, rhombischen Krystallen erstarrt. Aus Alkohol und Aether, in denen das Keton leicht löslich ist, erhält man es in farblosen Tafeln, die bei 52° schmelzen. Eine Analyse ergab:

0.1602 g Substanz gaben 0.2323 g BaSO<sub>4</sub> und 0.1438 g AgCl.

Ber. für	$C_4H_2S \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown O \end{matrix} C \cdot CH_3$	Gefunden
S	19.93	19.94 pCt.
Cl	22.11	22.19 »

#### Phenylhydrazid des Chloracetothiënons.

Erhitzt man 2 Theile Chlorketon, 2 Theile salzsaures Phenylhydrazin, 1 Theil Natriumacetat mit 3 ccm Wasser einige Zeit im Wasserbade, so erhält man einen festen Körper, welcher aus Alkohol, in dem er in der Hitze mässig leicht löslich ist, in goldgelben Tafeln krystallisirt und bei 108° unter Zersetzung schmilzt. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1168 g Substanz gaben bei 17° C. und 750.4 mm B. 11.25 ccm Stickstoff.

Ber. für	$C_4H_2S \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown C \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} CH_3 \\ \text{---} N \text{---} NHC_6H_5 \end{matrix}$	Gefunden
N	11.17	11.03 pCt.

#### Oxydation des Chloracetothiënons.

Auch diese verläuft durchaus der des Brom- und Jodketons entsprechend. Zur Anwendung gelangten hier die folgenden Verhältnisse: 3 g Chlorketon, 8 g Kaliumpermanganat, 12 g Natron und 300 ccm Wasser. Die Chlorthiophensäure krystallisirt aus Wasser, in dem sie in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, in farblosen Nadeln, die bei 140° schmelzen und leicht in schönen Spiessen sublirniren. Eine Chlor- und Schwefelbestimmung ergab:

0.0660 g Substanz gaben 0.0581 g AgCl und 0.0889 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für	$C_4H_2S \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown C \end{matrix} COOH$	Gefunden
Cl	21.84	21.75 pCt.
S	19.69	20.00 »

#### Einwirkung von Acetylchlorid auf Dichlorthiophen.

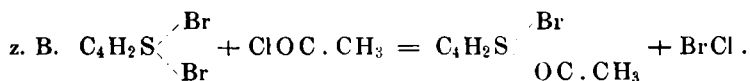
Verfährt man mit Dichlorthiophen genau wie oben für Dibrom- und Dijodthiophen beschrieben, so tritt ebenfalls eine Salzsäureentwicklung ein. Es ist uns jedoch bis jetzt nicht gelungen, aus den Reactionsproducten grössere Mengen des Ketons zu isoliren. Nur der charakteristische Geruch hat uns die Gegenwart desselben zu erkennen gegeben.

## Zusammenfassung.

Die Resultate der vorstehenden Mittheilung sind demnach die folgenden:

1. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Monochlor-, Brom- und Jodthiophen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid tritt in ganz normaler Weise die Friedel-Crafts'sche Reaction ein, indem die Acetylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms tritt. Bemerkenswerth ist nur, dass die Acetylgruppe das gleiche Wasserstoffatom substituirt wie das zweite Bromatom des Dibromthiophens; denn nur in diesem Falle können die beiden, aus dem Monosubstitutionsproduct einerseits und dem Disubstitutionsproduct andererseits, erhaltenen Ketone identisch sein.

2. Bei der Einwirkung auf disubstituirte Thiophene entstehen nicht, wie zu erwarten war, disubstituirte Ketone, sondern nur monosubstituirte. Es ist also die Acetylgruppe an die Stelle eines der beiden Halogenatome getreten, so dass die Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Die Entstehung des Chlorbroms, resp. des Chlorjodes giebt noch Veranlassung zu verschiedenen Nebenreactionen, indem sich Gemische von noch höher substituirt Thiophenen mit zum Theil gemischten Substituenden bilden, die jedoch einestheils wegen der geringen Mengen, in denen sie uns zur Verfügung standen, andererseits wegen ihrer complexen Natur nicht näher untersucht wurden. Zu beachten ist hierbei, dass das Jod am leichtesten, schon schwieriger das Brom, und äusserst schwierig das Chlor durch Acetyl substituirt wird.

Schliesslich bemerken wir noch, dass es uns nicht gelungen ist, auf gleiche Weise aus dem *p*-Dibrombenzol ein Bromacetophenon zu gewinnen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.