

Niederschlag, der über Schwefelsäure unter Abschluss des Lichtes getrocknet, folgende Analysenzahlen ergab:

0.1145 g Substanz gaben 0.0475 g Silber.

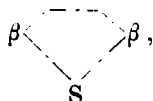
Ber. für $C_7H_5SO_2Ag$	Gefunden
Ag 41.38	41.48 pCt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

388. R. Demuth: Ueber ein zweites Thioxen.

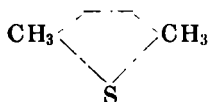
(Eingegangen am 2. Juli.)

Da alle diejenigen Wege, welche bislang eingeschlagen wurden, um zu einer zweiten Dicarbonsäure des Thiophens zu gelangen, nicht den gewünschten Erfolg hatten¹⁾, so versuchte ich ein dem bis jetzt einzig bekannten Thioxen isomeres darzustellen, um dann durch Oxydation der beiden Methylgruppen zu einer neuen Dicarbonsäure zu gelangen. Veranlasst wurde ich zu diesem Versuche durch die immer aufs Neue bestätigte Wahrnehmung, dass die Derivate des Thiophens, welche kohlenstoffhaltige Seitenketten in der β - β -Stellung enthalten:



glatt zur Dicarbonsäure oxydirt werden, während solche Derivate, welche die Substituenten in anderer Stellung enthalten, bisher auf keine Weise in eine zweite Dicarbonsäure haben überführt werden können —, wie denn überhaupt die Abneigung des Thiophens, eine andere als die β - β -Dicarbonsäure zu bilden, bei den verschiedenartigsten Versuchen (auch bei der Cyankaliumdestillation u. s. w.) in frappanter Weise zu Tage tritt.

Dem Thioxen Messinger's kommt die Constitution²⁾



zu. Die Existenz verschiedener Isomeren desselben schien möglich,

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3026 und XIX, 681.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 529.

und man musste — ausgehend vom γ -Thiolen — durch Einführung einer zweiten Methylgruppe zu einem derselben gelangen, welches also dem Ortho- oder Metaxylole der Benzolreihe entspräche.

Reines, constant siedendes γ -Thiolen wurde jodirt und dann mit Jodmethyl und Natrium in absolut ätherischer Lösung unter Kühlung stehen gelassen. Die Reaction trat sofort beim Vermischen der sorgfältig von Wasser befreiten Lösungen ein und verlief im Laufe mehrerer Tage. Nun wurde der Aether im Wasserbade abdestillirt und das Reaktionsgemisch über freier Flamme übergetrieben. Das so gewonnene Destillat ergab beim wiederholten Fractioniren ein von 138 bis 140° (corr.) siedendes Product, welches zufolge der Analyse aus Thioxen bestand.

Die Ausbeute war eine viel geringere, als sie beim Aethyliren, Propyliren, Butyliren und Octyliren von Thiophenen erzielt wird, wie dies bei der Fittig'schen Synthese mit Jodmethyl ganz allgemein in der Thiophenreihe der Fall zu sein scheint.

0.1454 g Substanz ergaben 0.3035 g Baryumsulfat = 0.0416 g = 28.68 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2S(CH_3)_2$
S	28.68	28.57 pCt.

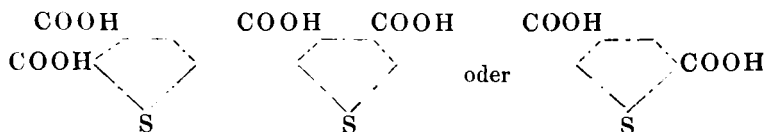
Ausserdem wurde eine Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 21° C. vorgenommen.

Gewicht des Pyknometers	= 0.8510 g
» » » + Wasser	= 1.6134 g
» » » + Thioxen	= 1.5964 g.

Demnach ist das specifische Gewicht des Thioxens bei 21° bezogen auf Wasser von derselben Temperatur = 0.9777.

Neben dem Thioxen bilden sich stets noch höher siedende, ölige Producte.

Welche der drei Formeln ($\gamma\gamma$; $\gamma\beta_{1,2}$; $\gamma\beta_{1,3}$) diesem Thioxen nun auch zukommen mag, beim Oxydiren musste — falls die Reaction normal verläuft — eine isomere Thiophendicarbonsäure entstehen, welche durch eine der Formeln



ausgedrückt werden könnte.

Während Messinger's Thioxen glatt zu einer Dicarbonsäure oxydirt wird, erhielt ich, bei ganz entsprechend geleiteter Oxydation des neuen Thioxens, keine wägbaren Mengen einer Säure, sondern das Thioxen wurde total verbrannt; nur eine kleine Menge harziger, undefinirbarer Nebenproducte war entstanden. Dieser Versuch wurde mehrfach mit dem gleichen Resultate wiederholt. Auch hier ergab sich also, dass ein Disstitutionsproduct des Thiophens, welches bei glatt verlaufender Oxydation notwendig zu einer neuen Dicarbonsäure hätte führen müssen, bei dem Oxydationsprocesse fast ganz zerstört wird, während das entsprechende β - β -Disstitutionsproduct glatt die β - β -Dicarbonsäure giebt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

389. R. Demuth: Nachtrag zu meiner Abhandlung über die Methylacetothiënone.

(Eingegangen am 2. Juli.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ berichtete ich über Methylacetothiënon, welches ich durch Acetyliren aus Theerthiolen dargestellt habe. Wenngleich letzteres hauptsächlich aus der β -Verbindung besteht, so liess sich doch reines β - β -Methylacetothiënon so nicht isoliren, vielmehr war stets ein Gemenge von β -Methylacetothiënon mit etwas γ - β -Methylacetothiënon vorhanden. Um die früher beschriebene Verbindung und ihre Derivate völlig rein zu erhalten, habe ich meine Versuche unter Anwendung von chemisch reinem β -Thiolen wiederholt.

5 g reines β -Thiolen wurden im dreifachen Volumen Ligroïn gelöst, 4.5 g Acetylchlorid, und solange Aluminiumchlorid hinzugefügt, als noch Reaction eintrat. Nachdem der Petroläther abgessen, wurde das fast feste Reactionsgemisch vorsichtig unter Kühlung mit Eiswasser zersetzt und dann mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung, zuerst mit Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, hinterliess beim Verdunsten ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das behufs weiterer Reinigung mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde. Es konnte so als fast farbloses Oel dem Destillat entzogen werden. Gut getrocknet

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3024.