

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.

und dann fractionirt zeigte es den (corr.) Siedepunkt 232—233° C. In der Kälte erstarrt das Keton (wie Hr. Ruffi zuerst im hiesigen Laboratorium beobachtet hat) zu grossen, tafelförmigen, farblosen Krystallen. Letztere, durch Absaugen unter Kühlung von der Mutterlauge befreit, zeigten den Schmelzpunkt 25° und blieben bei gewöhnlicher Zimmertemperatur fest.

Versuche, die ich mit dem aus Theerthiolen dargestellten Acetyl-derivate vornahm, zeigten, dass letzteres durch die gewöhnlich in Anwendung kommenden Kältemischungen absolut nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Von dem β - β -Methylacethiön wurden die folgenden Derivate dargestellt.

β - β -Methylacethiön und Phenylhydrazin.

Die Darstellung geschah in derselben Weise wie für das Phenylhydrazinderivat des acetylrten Theerthiols angegeben¹⁾.

Aus Alkohol krystallisirt das Phenylhydrazinderivat des β - β -Methylacethiöns in feinen, schwach gelblich gefärbten, zu Rosetten vereinigten Nadelchen vom Schmelzpunkt 127—128°. Die Krystalle sind an der Luft beständig, während das seiner Zeit aus dem acetylrten Theerthiolen dargestellte entsprechende Product zwar ähnlich krystallisirte, aber an der Luft unbeständig war, weshalb damals eine Analyse unterblieb.

0.1382 g gaben bei 13° und 743 mm Druck 14.3 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S \begin{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \vdots \\ \text{N}_2\text{H} \dots \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \end{matrix}$
N	11.96	12.17 pCt.

β - β -Methylacethiön und Hydroxylamin.

Das Acetoxim wurde in derselben Weise dargestellt wie für das Acetoxim des acetylrten Theerthiols angegeben²⁾.

Es krystallisirt in farblosen, sternförmig gruppirten Nadelchen vom Schmelzpunkt 125°.

0.0920 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 14° und 743 mm Barometerstand 7.3 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S \begin{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \vdots \\ \text{N} \dots \text{OH} \end{matrix} \end{matrix}$
N	9.12	9.03 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3025.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3025.

Nitrierung des β - β -Methylacetothiënons.

In rauchende Salpetersäure wurden unter guter Kühlung und stetigem Umrühren Kryställchen des Ketons geworfen. Das Reaktionsgemisch wurde dann in Wasser gegossen, wobei sich der Nitrokörper in schnee-weissen Flocken ausschied. Letztere wurden abfiltrirt, mit Wasser andauernd gewaschen und nun aus Aether umkrystallisirt. Das Nitroketon krystallisirt darauf in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 120—121°.

0.1344 g Substanz lieferten bei einem Barometerstande von 742 mm und einer Temperatur von 17° 9 ccm Stickstoff.

Gefunden	Ber. für C_4HS
N 7.59	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COCH}_3 \end{array}$ 7.57 pCt.

Am Schlusse möchte ich noch auf Folgendes hinweisen:

Das aus dem reinen β -Thiotolen dargestellte Keton unterscheidet sich durch die Fähigkeit zu krystallisiren und durch seinen höheren Siedepunkt von dem aus Theerthiotolen gewonnenen. Die Phenylhydrazin- und Hydroxylaminderivate des β - β -Methylacetothiënons schmelzen höher als die entsprechenden Derivate des acetylirten Theerthiotens, während des letzteren Nitroproduct höher schmilzt als das des β - β -Methylacetothiënons.

Diese Verschiedenheiten haben darin ihren Grund, dass β - β -Methylacetothiënön einheitlich ist, während das aus Theerthiotolen dargestellte Keton ein Gemisch zweier Isomeren ist.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

390. Victor Meyer: Notiz über Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Die von mir beschriebenen gläsernen Dampfmäntel, welche zur Erhitzung der Gefässe bei Dampfdichtebestimmungen dienen, werden, sobald es sich um Temperaturen über 300° handelt (Anthracen-, Anthrachinon-, Schwefel-, Schwefelphosphor- u. s. w. Dampf) meist durch entsprechende Mäntel aus Eisen ersetzt, während sie für niedrige Temperaturen (vom Siedepunkt des Wassers bis zu dem des Diphenyl-