

Das Baryumsalz von Senhofer wurde aber nicht aus der reinen Säure erhalten, sondern aus dem Rohproduct durch Fällung mit Alkohol. In dieser Weise kann es aber nicht rein erhalten werden wie schon Håkansson angegeben hat. Er machte nämlich die Beobachtung, dass wenn man die rohe α -Säure mit Baryumcarbonat sättigt und das disulfosaure Salz mit Alkohol niederschlägt, das so erhaltene Baryumsalz einen grösseren Wassergehalt hat als das reine Salz. Das Silbersalz von Senhofer hatte auch Krystallwasser, während das Silbersalz der α -Säure wasserfrei ist. Senhofer's Silbersalz, ähnlich wie sein Baryumsalz, wurde auch nicht aus der reinen Säure dargestellt. Die gelbe Farbe zeigt ohnedem, dass es nicht rein sein konnte. Um aber zu sicherer Entscheidung über die Identität oder Nichtidentität der beiden Säuren zu gelangen, habe ich die Disulfosäure genau nach Senhofer dargestellt. Wie zu erwarten, erhielt ich aus dem Kalisalz ein Chlorid mit dem Schmelzpunkt 51° und ein Amid mit dem Schmelzpunkt 185° . Die Identität von Blomstrand's und Senhofer's Säuren ist somit ohne Zweifel festgesetzt, und es existiren somit bis jetzt 5 isomere Toluoldisulfosäuren.

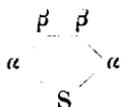
Lund, den 5. November 1886.

603. H. Brunswig: Ueber Derivate des Acetothiënons.

(Eingegangen am 11. November.)

Das Acetothiënons $C_4H_3S.CO.CH_3$, ist für die Darstellung zahlreicher wichtiger Thiophenverbindungen, wie α -Thiophensäure, α -Thiophenaldehyd¹⁾ u. s. w. das Ausgangsmaterial. Es schien am Platze diesen im hiesigen Laboratorium so oft in grosser Menge dargestellten Körper durch Darstellung seiner wichtigsten Derivate zu

¹⁾ In Bezug auf die Nomenclatur der Thiophenderivate werde ich mich von jetzt ab an das folgende Schema halten:



Zur Motivirung verweise ich auf meine, soeben in Liebig's Annalen (Bd. 236, S. 200) erschienene ausführliche Abhandlung: »Ueber die sogenannte α -Thiophensäure und ihre Beziehung zu den beiden normalen

charakterisiren. Zu diesem Zwecke wurden die im Folgenden beschriebenen Versuche unternommen.

Bromacethiothiënon $C_4H_3S.CH_2Br$.

Frisch destillirtes Acethiothiënon wird in dem siebenfachen Gewicht trocknen Schwefelkohlenstoffs gelöst und die berechnete Menge Brom aus einem Tropftrichter hinzugelassen, während man mit Hülfe eines Kohlensäurestromes die gebildete Bromwasserstoffsäure entfernt und gleichzeitig durch die Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs das Reactionsgemisch auf einer niederen Temperatur erhält. Das Brom reagirt Anfangs augenblicklich, wie an dem Verschwinden seiner Farbe und dem reichlichen Auftreten von Bromwasserstoffsäure zu erkennen ist. Hat man auch äusserlich genügend gekühlt, so scheiden sich an der Mündung des Tropftrichters und an den Gefässwänden hellgelbe Kryställchen von Bromacethiothiënon ab. Schliesslich erwärmt man unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbad so lange, bis kein Schwefelkohlenstoff und keine Bromwasserstoffsäure mehr entweichen. Man erhält ein hellgelbes Oel, welches sich jedoch bald bräunt und nach wenigen Tagen fast schwarz wird. Die Ausbeute ist eine quantitative.

Der Analyse unterworfen ergaben:

0.3377 Substanz, nach Carius behandelt, 0.3080 g Bromsilber und 0.3786 g Substanz lieferten 0.4365 Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_3S.CO.CH_2Br$
Br	38.81	39.02 pCt.
S	15.84	15.61 »

Bromacethiothiënon ist bei gewöhnlicher Temperatur ein schweres Oel, dessen Dampf die Schleimhäute der Augen und der Nase heftig

Carbonsäuren des Thiophens.« Nachdem nachgewiesen, dass die früher sogenannten α -Verbindungen keine chemische Selbstständigkeit besitzen, scheint es nicht mehr berechtigt, ihnen gegenüber, wie bisher, die normal constituirten Substitutionsproducte des Thiophens » β « und » γ « Verbindungen zu nennen. Um die früher » α « genannten Körper in Zukunft, sofern es für die Betrachtung nöthig erscheint, unzweideutig bezeichnen zu können, werde ich dieselben durch das Präfix » α « kennzeichnen.

Als Nachtrag zu der oben erwähnten Abhandlung (Liebig's Annalen, l. c.) möchte ich noch mittheilen, dass es mir jetzt auch gelungen ist, fertige α - und β -Thiophensäure (F. P. 126.5 und 136°) durch Auflösen in Wasser und langsames Auskrystallisirenlassen über Schwefelsäure zu anscheinend einheitlichen Individuen zu vereinigen, die unveränderliche Schmelzpunkte besitzen und sich durch fractionirte Krystallisation in keiner Weise verändern lassen. Aus 2 Theilen α - und 1 Theil β -Säure erhält man so eine Substanz vom constanten Schmelzpunkte 116—117° C.

Victor Meyer.

reitzt. Bei der Destillation unter atmosphärischem Luftdruck zersetzt es sich; im Vacuum geht es jedoch unter gewaltsamem Stossen unzersetzt über. Mit Wasserdämpfen ist es nur spurenweise flüchtig.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroïn. Mit alkoholischem Ammoniak giebt Acetothiënonbromid sofort eine tief blutrothe Färbung, während sich gleichzeitig Bromammonium abscheidet. Die dabei entstehenden Producte (Isoindol) waren jedoch so unerquicklicher Natur, dass von ihrer Untersuchung Abstand genommen wurde.

Oxydirt liefert das Bromacetothiënon eine bromfreie Säure vom Schmelzpunkte 126.5° (α -Thiophensäure), wodurch erwiesen ist, dass das Brom im Acetothiënon ein Wasserstoffatom der Seitenkette substituirt hat.

Acetothiënonanilid $C_4H_3SCO.CH_2NHC_6H_5$.

Mengt man gleiche Theile Bromacetothiënon und Anilin, so wird die gegenseitige Lösung von Temperaturerniedrigung begleitet, alsbald aber wird das Gemisch unter starker Erwärmung fest. Man behandelt mit heissem Wasser, um bromwasserstoffsäures Anilin zu entfernen und kocht den schwarzbraunen Rückstand einige Male mit verdünnter Salzsäure. Die erkaltete Lösung wird unter Abkühlung mit Natronlauge versetzt und der Niederschlag aus Ligroïn krystallisirt. Man erhält den Körper in Blättchen, die bei 80° schmelzen.

Eine bessere Ausbeute wird erzielt, wenn man die berechneten Mengen Bromacetothiënon und Anilin (2 Moleküle), je in wenig Alkohol gelöst, unter sehr guter Kühlung mit einander vermischt. Nach einigen Stunden scheidet sich die Base an den Gefässwänden krystallinisch aus. Man giesst in viel Wasser, entfernt dadurch das bromwasserstoffsäure Anilin und krystallisirt den ungelösten Antheil aus Ligroïn.

Der Analyse unterworfen lieferten

0.3987 g Substanz bei $8^{\circ}C$.	B 752 mm	B 22.2 ccm	Stickstoff.
Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S.CO.CH_2.NH.C_6H_5$		
N 6.65 pCt.	6.41 pCt.		

Acetothiënonacetanilid $C_4H_3S.CH_2N\left\langle \begin{array}{l} C_6H_5 \\ COCH_3 \end{array} \right.$.

Zur Charakterisirung des Acetothiënonanilids als Imidbase wurde die Acetverbindung dargestellt. Das Anilid wirkt beim Eintragen desselben in wenig überschüssiges Acetylchlorid sogleich unter Salzsäureentwicklung ein. Nachdem man dann die Reaction durch gelindes Erwärmen am aufsteigenden Kühler zu Ende geführt, versetzt man die rückständige Masse mit Wasser, filtrirt und krystallisirt den Rückstand

aus Alkohol. Man erhält so den Körper in Form von braunen, derben Krystallen, welche bei 141.5° schmelzen.

Analyse:

0.2311 g Substanz lieferten nach Carius 0.2081 Baryumsulfat.

Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S.CO.CH_2.N$
S 12.37	12.36 pCt.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ COCH_3 \end{matrix}$$

Die Substanz ist in Aether leicht, in Alkohol wenig und in Wasser gar nicht löslich.

Nitrosoacetothiënonanilid $C_4H_3S.CO.CH_2.N$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ NO \end{matrix}$$

Das Acetothiënonanilid konnte ferner durch Darstellung der Nitrosoverbindung als secundäre Base charakterisirt werden.

Acetothiënonanilid wurde in wenig absolutem Alkohol suspendirt und unter Abkühlung Salpetrigsäuregas so lange eingeleitet, bis vollständige Lösung eingetreten war. Beim Versetzen mit Wasser schied sich ein gelbbraunes Oel aus, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol wurde der Körper in derben Rhomben vom Schmelzpunkt 81° erhalten.

Analyse:

0.1032 g Substanz lieferten bei $16^{\circ}C.$ und 735 mm Druck 10.65 ccm Gas.

Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S.CO.CH_2N$
N 11.62	11.38 pCt.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ NO \end{matrix}$$

Der Körper ist leicht in Aether und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und sehr schwer in Wasser löslich.

Rhodanacetothiënon $C_4H_3S.CO.CH_2SCN$.

Bromacetophenon giebt, wie Dyckerhoff¹⁾ gezeigt hat, ein charakteristisches Rhodanid des Acetophenons, wenn man es mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium erwärmt. Auch Bromacetothiënon wirkt mit überraschender Leichtigkeit auf Rhodankalium ein und erzeugt glatt das sehr charakteristische Acetothiënonrhodanid.

Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte alkoholische Auflösung von etwas mehr als 1 Molekül Rhodankalium wird mit 1 Molekül Bromacetothiënon versetzt. Sofort beginnt unter Abscheidung von Bromkalium die Umsetzung, welche durch Umschütteln und Erwärmen vollendet wird. Nach dem Abkühlen giesst man in Wasser;

¹⁾ Diese Berichte X, 119.

die anfänglich amorphe Fällung geht rasch, zumal beim Umschütteln, in einen Brei von grossen, perlmutterglänzenden Krystallblättern über. Abgesaugt und aus Aether krystallisirt, erhält man den Körper in farblosen Blättchen, welche bei 88° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.1015 g Substanz lieferten nach Dumas bei 16.5° C. und 742.5 mm B. 6.75 ccm Stickstoff.

II. 0.1318 g Substanz lieferten bei 20.0° C. und 746.5 mm Druck 8.72 ccm Gas.

0.1210 g Substanz lieferten nach Carius 0.3073 g Baryumsulfat.

Gefunden		Berechnet für $C_4H_3S.CO.CH_2SCN$
I.	II.	
N 7.50	7.58	7.60 pCt.
S 34.88	—	34.97 »

Der Körper ist wenig in Wasser und Ligroin löslich, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol und sehr leicht in Chloroform.

Einwirkung von Zinkstaub auf Bromacethiënon.

Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Bromacethiënon mit Zinkstaub entsteht ein aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirender Körper, welcher bei 130° schmilzt.

Analyse:

0.0445 g Substanz lieferten nach Carius 0.0825 g Baryumsulfat

Gefunden		Ber. für $C_4H_3S.CO.CH_2.CH_2.CO.C_4H_3S$
S	25.46	25.60 pCt.

Der Körper ist in Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, wenig in Alkohol und unlöslich in Ligroin und Wasser.

Aus Mangel an Substanz konnte der Körper, welcher vielleicht eine pinakonartige Structur besitzt, nicht näher untersucht werden.

Dibromacethiënon $C_4H_3S.CO.CHBr_2$.

Das in der Seitenkette zweifach bromirte Acethiënon wurde unter Anwendung von 2 Mol. Brom auf dieselbe Weise dargestellt, wie das einfach bromirte.

Analyse:

0.4928 g Substanz lieferten nach Carius 0.6491 g Bromsilber und 0.3961 g Baryumsulfat.

Gefunden		Ber. für $C_4H_3S.CO.CHBr_2$
Br	56.05	56.34 pCt.
S	11.04	11.27 »

Dibromacethiënon ist ein anfangs farbloses, bald sich bräunendes sehr schweres Oel, welches in einer Kältemischung zu farblosen Krystallen erstarrt und wenig über 0° schmilzt. Es riecht stechend, jedoch infolge seiner geringeren Flüchtigkeit weniger heftig als das einfach

bromirte. An der Luft erhitzt, zersetzt es sich fast vollständig; Wasserdampf verflüchtigt es nur wenig und verharzt das nicht Uebergegangene.

In Wasser und Ligroïn fast unlöslich, löst es sich leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Ausser zu vorgenannten Derivaten des Bromacetothiënon gelangte ich, vom Acetothiënon selbst ausgehend, zu folgenden Körpern:

Zimmtsäurethiënylketon $C_4H_3S.CO, CH = CH. C_6H_5$.

Ebenso leicht wie mit Aceton und Acetophenon¹⁾ verbindet sich auch Acetothiënon mit Benzaldehyd, indem entsprechend der Gleichung: $C_4H_3S.CO.CH_3 + C_6H_5.CHO - H_2O = C_4H_3S.CO.CH = CH.C_6H_5$ ein Benzylidenacetothiënon oder Zimmtsäurethiënylketon entsteht. Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man auf folgende Weise:

Ein Gemisch gleicher Moleküle Acetothiënon und Benzaldehyd wird unter guter Abkühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und mehrere Tage sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden wird die Flüssigkeit dunkel und syrupartig und ist schliesslich zu einer braunschwarzen, unansehnlichen Masse erstarrt. Man schmilzt sie dann auf dem Wasserbade, wobei alle gelöste und zum Theil angelagerte Salzsäure entweicht. Die mit Ligroïn ausgekochte Masse liefert ein Filtrat, welches beim Erkalten concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkte 80° ausscheidet.

Der Analyse unterworfen ergaben:

0.3854 g Substanz nach Carius behandelt		0.4196 g Baryumsulfat.
	Gefunden	Berechnet
		für $C_4H_3S.CO.CH = CH.C_6H_5$
S	14.95	14.95 pCt.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und heissem Alkohol, wenig löslich in heissem Ligroïn und kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Ligroïn und Wasser. Aus Aether wird er bei sehr langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in wohlausgebildeten, harten, glasglänzenden Prismen erhalten.

Dibromzimmtsäurethiënylketon,
 $C_4H_3S.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$.

Zur Charakterisirung des Zimmtsäurethiënylketons als ungesättigte Verbindung wurde dessen Bromadditionsproduct dargestellt.

Zimmtsäurethiënylketon wurde in Chloroform gelöst und unter Erwärmung ein Ueberschuss von Brom hinzutröpfeln gelassen, wobei

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2463.

keine Bromwasserstoffsäure auftrat. Das überschüssige Brom wurde dann nebst dem Chloroform auf dem Wasserbade verjagt; es blieb ein Körper zurück, welcher beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol krystallisirt, bildet die Verbindung farblose Blättchen vom Schmelzpunkte 157°.

Der Analyse unterworfen ergab der Körper folgende Zahlen:

0.2427 g Substanz lieferten nach Carius 0.2488 g Bromsilber und 0.1505 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$
Br	42.92	42.78 pCt.
S	8.52	8.56 »

Die beschriebenen Versuche sind im Göttinger Universitätslaboratorium unter Leitung des Hrn. Privatdocenten Dr. Ludwig Gattermann ausgeführt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

604. O. Pampel und G. Schmidt: Zur Kenntniss der aromatischen Ketone.

(Eingegangen am 11. November 1886.)

Bei Anlass einer Untersuchung über aromatische Ketone, welche nicht zu dem erstrebten Ziele geführt hat und deshalb als solche nicht zur Veröffentlichung gelangt, haben wir unter Leitung des Herrn Dr. Gattermann eine Anzahl von Verbindungen dargestellt, die im Folgenden kurz beschrieben sein mögen.

Bequeme Darstellung von Phenyläthylketon (Propiophenon).

Ein Gemisch von 5 Theilen Propionylchlorid und 6 Theilen Benzol lässt man zu 5 Theilen Aluminiumchlorid, die in Schwefelkohlenstoff suspendirt sind, allmählich aus einem Tropftrichter unter häufigem Umschütteln hinzufliessen. Das Reaktionsgemisch wird dann unter Kühlung in Wasser gegossen und das sich dabei abscheidende dunkle Oel mit Wasserdampf übergetrieben. Man erhält so mit guter Ausbeute das Phenyläthylketon (Propiophenon) als farbloses Oel, welches bei 210 bis 211° siedet.

Hydroxylamin und Propiophenon.

Erwärmt man Propiophenon mit salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure etwa 24 Stunden in alkoholischer