

sehr bald trübe, indem sich das Anhydrid des *o*-Chinolindioxims abscheidet.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, mit oder ohne Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat findet gleichfalls die Ueberführung in das Anhydrid statt.

(*p*-Ana?)-Chinolindioximanhydrid, $C_9H_5N(N_2O)$.

Zur Darstellung dieses Anhydrids kocht man das *p*-Ana-Chinolindioxim mit überschüssiger, mässig concentrirter Kalilauge. Nach kurzer Zeit ist die Wasserabspaltung beendet. Man lässt erkalten und krystallisirt die neue Verbindung aus Weingeist um.

Das Chinolindioximanhydrid krystallisirt in farblosen, stark lichtbrechenden, langen Nadeln, die oft das ganze Krystallisationsgefäss erfüllen. Es schmilzt bei 134° und ist mit Wasserdämpfen auffallend leicht flüchtig. Eine Stickstoffbestimmung ergab mit der Theorie gut übereinstimmende Zahlen.

Gefunden	Ber. für $C_9H_5N(N_2O)$
24.50	24.56 pCt.

Bern. Universitätslaboratorium.

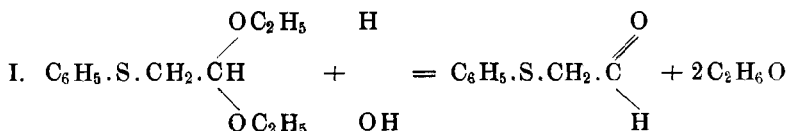
28. W. Autenrieth: Ueber einige Derivate des Acetals und Acetons.

(Eingegangen am 12. Januar.)

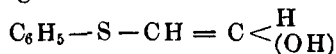
Schon vor längerer Zeit habe ich ¹⁾ über einen Versuch berichtet, um aus der β -Thioaethylcrotonsäure zu einem Thiophenkörper zu gelangen. — Da diese Reaction nicht im gewünschten Sinne verlief, so habe ich andere Thiokörper in dieser Richtung untersucht; es schienen mir besonders diejenigen Thioderivate von einigem Interesse zu sein, die unter geeigneter Condensation zu einem Benzothiophenabkömmling führen würden. — Das Benzothiophen, das bekanntlich zum Naphtalin in demselben Verhältnisse steht, wie Thiophen zum Benzol — daher auch als Thionaphten bezeichnet wird — dürfte schon deshalb einiges Interesse beanspruchen, da diese Grundsubstanz selbst bis jetzt nicht isolirt ist und von Derivaten desselben nur wenige bekannt sind. Besonders geeignet schienen mir die Thioderivate des Acetals und Acetons zu sein, um diese Synthesen zu verwirklichen. Folgende

¹⁾ Diese Berichte XX, 3188.

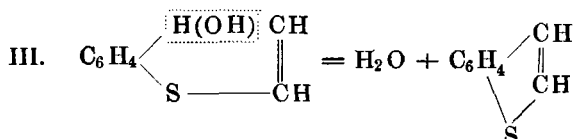
Gleichungen sollen die Reactionen versinnlichen, die vom Thiophenylacetal zum Benzothiophen führen sollten:



II. Der Aldehyd reagirt in der Pseudoform:



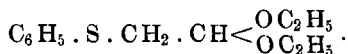
und spaltet Wasser ab unter Ringbildung:



In ähnlicher Weise müsste durch innere Condensation und Ringbildung aus dem Thiophenylaceton $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ ein Methyl-Benzothiophen resultiren.

Da diese Bildungen viel Aehnlichkeit mit der Hantzsch'schen ¹⁾ Cumaronsynthese aus dem Phenoxyacetessigester zeigen, so wurde auch das Phenoxyacetal dargestellt, um auf Ringbildung untersucht zu werden. — Auch andere Acetale wurden in den Kreis der Untersuchung gezogen, welche Hr. Dr. O. Hinsberg und ich gemeinsam durchzuführen beabsichtigten. Da vor Kurzem von anderer Seite ²⁾ ähnliche Untersuchungen beschrieben worden sind, scheint es angezeigt, den von mir übernommenen Theil der Arbeit schon jetzt zu publiciren.

Thiophenylacetal,



Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der in dieser Abhandlung beschriebenen substituirten Acetale diente das Monochloracetal.

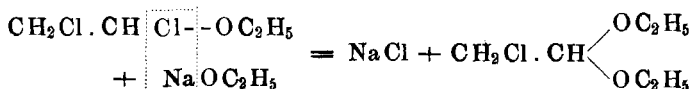
Dasselbe wird leicht erhalten, wenn der käufliche Bichloräther mit einer alkoholischen Lösung der äquivalenten Menge Natriumäthylat unter gutem Kühlen in kleinen Portionen zusammengebracht wird. Es tritt hierbei unter beträchtlicher Erwärmung sofort Reaction ein, indem sich Chlornatrium ausscheidet. Gegen Ende der Reaction

¹⁾ A. Hantzsch, diese Berichte XIX, 1290.

²⁾ Alfred Delisle, über Ketosulfide und Ketosulfidsäuren. Ann. Chem. Pharm. 260, 250.

wird das Product einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wird die Masse in Wasser gegossen, wodurch das Monochloracetal als Oel abgeschieden wird. — Durch fractionirte Destillation wird dasselbe als eine farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit gewonnen, die bei 156° — 158° siedet.

Der Vorgang der Darstellung findet in vorstehender Gleichung seinen Ausdruck:



Um eine gute Ausbeute an Chloracetal zu erzielen, ist es erforderlich, absoluten Alkohol anzuwenden. —

Zur Darstellung des Thiophenylacetals werden äquivalente Mengen des reinen Chloracetals und einer alkoholischen Lösung des Natriumphenylmercaptids einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Reaction tritt bald ein, indem sich reichliche Mengen von Chlornatrium ausscheiden; nach etwa 2 Stunden langem Erhitzen ist der Process beendigt. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, wodurch das Thiophenylacetal als schweres Oel abgeschieden wird. Dasselbe wird von der wässerigen Flüssigkeit sorgfältig getrennt und der Destillation unterworfen, wobei das reine Thiophenylacetal bei 272° — 273° unter ganz geringer Zersetzung überdestillirt. Die Ausbeute an Thiophenylacetal ist fast quantitativ.

Das Thiophenylacetal stellt ein farbloses oder schwach röthlich gefärbtes Oel dar von ziemlich intensivem, aber nicht unangenehmem aromatischen Geruche. Der Siedepunkt liegt bei 273° .

Dasselbe giebt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure die für Thiophenylderivate charakteristische kirschrothe Färbung. Der Mercaptanrest ist in diesem Thioderivat ziemlich fest gebunden; Salzsäure und Alkalien spalten beim Erwärmen kaum nachweisbare Spuren Mercaptan ab. Um die durch obige Formeln versinnlichte Ringbildung auszuführen, wurden die verschiedensten condensirenden Agentien mit dem Thiophenylacetal in Reaction gesetzt, bis jetzt freilich mit nur negativem Erfolge. Concentrirte Schwefelsäure, Chlorzink, concentrirte Salzsäure, Essigsäureanhydrid bewirken wohl Zersetzungen; beim Eingiessen der Reactionsproducte in Wasser werden weisse, schmierige, keineswegs krystallinische Körper gefällt, welche mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind und aus denen bis jetzt keine fassbaren, einheitlichen Substanzen erhalten werden konnten.

Die Analyse des Thiophenylacetals ergab folgende Werthe:

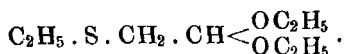
- I. 0.204 g Substanz gaben 0.4754 g Kohlensäure = 63.55 pCt. Kohlenstoff und 0.1383 g Wasser = 7.53 pCt. Wasserstoff.

- II. 0.212 g Substanz gaben 0.4947 g Kohlensäure = 63.64 pCt. Kohlenstoff und 0.1502 g Wasser = 7.87 pCt. Wasserstoff.
 III. 0.253 g Substanz gaben 0.2625 g Baryumsulfat = 14.25 pCt. Schwefel.

	Berechnet		Gefunden			pCt.
	für $C_{12}H_{18}S_2O_2$		I.	II.	III.	
C_{12}	144	63.72	63.55	63.64	—	»
H_{18}	18	7.96	7.53	7.87	—	»
S	32	14.16	—	—	14.25	»
O_2	32	14.16	—	—	—	»
	226	100.00				

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte kein Phenylsulfonacetal; es scheint dabei eine weitgehendere Zersetzung einzutreten. —

Thioäthylacetal,

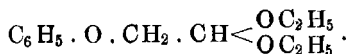


Das Thioäthylacetal wurde nach dem beim vorhergehenden Körper beschriebenen Verfahren durch Wechselwirkung von Monochloracetal und Natriumäthylmercaptid gewonnen. Die Reaction verläuft glatt und nahezu quantitativ. Das Thioäthylacetal stellt eine gelblich gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit dar von intensivem Sulfid-, wie Acetalgeruche. Dasselbe siedet zwischen 168° — 170° beinahe unzer setzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Auch in diesem Thiokörper ist der Mercaptanrest ziemlich fest gebunden.

Die Schwefelbestimmung des Thioäthylacetals ergab folgenden Werth:

	Ber. für $C_8H_{18}SO_2$	Gefunden
S	18.00	18.42 pCt.

Phenoxyacetal,



Während die Darstellung der beschriebenen schwefelhaltigen Acetale leicht und glatt schon bei Wasserbadtemperatur verläuft, gelingt es nicht, auf diese Weise das Phenoxyderivat darzustellen. — Selbst bei längerem Kochen von Phenolnatrium und Chloracetal in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler tritt kaum eine Chlornatriumausscheidung ein. Es wurden daher die äquivalenten Mengen von Chloracetal und einer alkoholischen Phenolnatriumlösung im geschlossenen Rohre 2 Tage lang im Oelbade auf 160° erhitzt. Wird der Röhreninhalt in Wasser gegossen, so scheidet sich das Phenoxyacetal als schweres, gelbliches Oel ab. Dasselbe wird zur Entfernung von noch gelöstem Phenol mit Natronlauge tüchtig ausgeschüttelt,

dann der fractionirten Destillation unterworfen, wobei das Phenoxyacetal bei 254—256° überdestillirt.

Das Phenoxyacetal stellt ein farbloses, schweres Oel dar, von eigenthümlichem, an Acetal erinnernden Geruche; gegen verdünnte Alkalien ist dasselbe beständig. Mit dem Millon'schen Reagens erhitzt, zeigt es die für einwerthige Phenolkörper charakteristische Rothfärbung.

Es wurden folgende analytischen Werthe gefunden:

- I. 0.182 g Substanz gaben 0.4512 g Kohlensäure = 67.61 pCt. Kohlenstoff und 0.1336 g Wasser = 8.57 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.1388 g Substanz gaben 0.3485 g Kohlensäure = 68.47 pCt. Kohlenstoff und 0.1048 g Wasser = 8.38 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{12}H_{18}O_3$		I.	II.
C ₁₂	144	68.57	67.61	68.47 pCt.
H ₁₈	18	8.57	8.15	8.38 »
O ₃	48	22.86	—	— »
	210	100.00		

Mit Bromwasser tüchtig geschüttelt, wird das Phenoxyacetal zunächst gelöst; nach kurzem Stehen scheiden sich feine, weisse Krystallnadeln aus, die aus Wasser umkrystallisirt bei 84° schmelzen und ein Bromsubstitutionsproduct des Phenoxyacetals darstellen.

Thiophenylaceton, $C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Dieser Körper wurde vor kurzer Zeit von Otto und Rössing¹⁾ dargestellt und als Acetylthiophenyläther bezeichnet. Weiterhin hat Delisle²⁾ in seiner Arbeit über Ketosulfide und Ketosulfidsäuren diese Substanz als Acetylphenylsulfid beschrieben. — Nach Analogie mit den Bezeichnungen: Chlor-, Amido-, Cyan-, Isonitroso-Aceton u. s. w. möchte ich den Namen »Thiophenylaceton« in Vorschlag bringen.

Da ich das Thiophenylaceton nach einem von der Otto'schen, wie Delisle'schen Vorschrift etwas abweichenden Verfahren dargestellt habe, so möge dasselbe kurz Erwähnung finden.

Das Halogen im Monochloraceton ist ausserordentlich leicht eines Austausches fähig. Dementsprechend setzt es sich mit grösster Leichtigkeit mit Mercaptiden um, indem die —SR-Guppe an Stelle des Halogens tritt. — Bei der Darstellung des Thiophenylacetons ist daher

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 752.

²⁾ loc. cit.

Erhitzen der beiden Körper — Chloraceton und Natriumphenylmercaptid — nicht erforderlich; es ist im Gegentheil geboten, die äquivalenten Mengen der alkoholischen Mercaptidlösung und des Chloracetons allmählich unter gutem Kühlen zu mischen, wobei eine heftige Reaction unter beträchtlicher Erwärmung und sofortiger Ausscheidung von Chlornatrium stattfindet. — Die Mischung lässt man kurze Zeit bei Seite stehen und giesst sie hierauf in Wasser; das Thiophenylaceton wird hierbei als dickes Oel ausgeschieden. Wird das Oel der fractionirten Destillation unterworfen, so geht das reine Thiophenylaceton bei 265—267° als beinahe farblose Flüssigkeit, die nach Kurzem bräunlich gefärbt wird, über. Die Ausbeute an Thiophenylaceton ist nahezu quantitativ.

Wird das Destillat in eine Kältemischung gebracht oder bei Winterkälte stehen gelassen, so erstarrt die ganze Flüssigkeit alsbald zu einem Krystallbrei. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Thiophenylaceton in grossen farblosen Krystallen, die bei 36° schmelzen. Delisle beobachtete den Schmp. von 34—35°.

Die Analyse liess folgende Werthe finden:

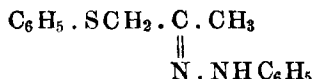
0.2026 g Substanz gaben 0.4806 g Kohlensäure = 64.69 pCt. Kohlenstoff und 0.12 g Wasser = 6.58 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für C ₉ H ₁₀ SO	Gefunden
C	65.06	64.69 pCt.
H	6.03	6.58 »

Das Thiophenylaceton giebt als Keton sowohl mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, wie auch mit Mercaptanen Mercaptole. Mit demselben wurden die verschiedenartigsten Versuche ausgeführt, um eine Ringbildung im Sinne obiger Gleichungen zu verwirklichen; doch verliefen dieselben ebenso resultatlos, wie die von Delisle in gleicher Richtung angestellten Versuche.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird, wie Otto und Rössing (loc. cit.) auch gefunden haben, das Otto'sche Phenylsulfonaceton gebildet.

Phenylhydrazon des Thiophenylacetons,



Gleiche Moleküle Thiophenylaceton und Phenylhydrazin reagiren energisch mit einander. Die Masse erwärmt sich stark und unter Abscheidung von Wasser wird das Hydrazon als dickes, bald zu Krystallen erstarrendes Oel gebildet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Hydrazon in wohl ausgebildeten, farblosen Krystallen erhalten, die bei 86—87° schmelzen. Dieses Hydrazon dürfte

einiges Interesse beanspruchen, wenn es gelänge nach der E. Fischer'schen Indolbildung einen Indolkörper darzustellen; es müsste hierbei ein schwefelhaltiges Indol resultiren, von welchen meines Wissens bis jetzt kein Repräsentant bekannt ist. Verschiedene in dieser Richtung ausgeführte Versuche blieben jedoch resultatlos.

Thioäthylaceton, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Chloraceton und Natriumäthylmercaptid setzen sich leicht um unter Bildung von Thioäthylaceton und Chlornatrium.

Die Ausbeute an diesem Körper ist eine gute.

Das Thioäthylaceton stellt ein schwach gelb gefärbtes, nicht erstarrendes Oel dar von sulfidähnlichem Geruch, das bei 170—172° beinahe unzersetzt destillirt. — Dasselbe giebt als Keton mit Phenylhydrazin ein Hydrazon und condensirt sich leicht mit Mercaptanen zu Mercaptolen.

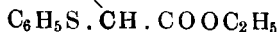
Das Hydrazon des Thioäthylacetons $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3$ ist

$$\begin{array}{c} \parallel \\ N \cdot NHC_6H_5 \end{array}$$
wenig beständig, krystallisirt nur schwer und schmilzt bei 55—57°.

Auch in dem Thioäthylaceton ist der Mercaptanrest ziemlich fest gebunden; derselbe wird beim Erhitzen mit Salzsäure nicht abgespalten.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte ein Aethylsulfonaceton, $C_2H_5SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, nicht erhalten werden.

Zum Schlusse seien Versuche erwähnt, die mit Monochloracetessigester und Natriumphenylmercaptid ausgeführt worden sind. — Hantzsch¹⁾ hatte vergeblich versucht, analog seiner Cumaronsynthese, aus Chloracetessigester und Natriumphenylmercaptid zu dem entsprechenden Benzothiophenderivat zu gelangen. Hantzsch fand, dass in Folge der allzugrossen Neigung des Phenylmercaptans, sich zu Disulfid zu oxydiren, es nicht gelinge, einen Thiophenylacetessigester oder das entsprechende Thiophenderivat zu erhalten. — Otto und Rössing²⁾ haben nun vor Kurzem einen Thiophenylacetessigester, $CH_3 \cdot CO$ durch Kochen äquivalenter Mengen Natriumphenylmercaptid



und Chloracetessigester während einiger Stunden erhalten und als gelbliches Oel beschrieben. — Ich habe gleichfalls versucht, dieses Thiophenylderivat darzustellen, indem ich die Versuchsbedingungen sehr variierte, sowohl bei starker Abkühlung wie auch in der Wärme arbeitete. Stets erfolgte sofortige Abscheidung von Chlornatrium und

¹⁾ A. Hantzsch, diese Berichte XIX, 1297.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 757.

nach dem Eingiessen in Wasser trat die Abscheidung eines gelben Oeles ein, das aber nach kurzer Zeit beinahe vollständig zu einem Krystallbrei erstarrte. Die aus Alkohol umkrystallisirten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 61° und erwiesen sich, wie aus folgender Analyse zu ersehen ist, als reines Phenyl-disulfid.

0.2181 g der Substanz gaben 0.5302 g Kohlensäure = 66.27 pCt. Kohlenstoff und 0.0958 g Wasser = 4.88 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
	für Phenyl- disulfid	für Thiophenyl- acetessigester	
C	66.05	60.50	66.27 pCt.
H	4.58	5.88	4.88 »

Ich kann somit die Beobachtung von Hantzsch (loc. cit.) durchaus bestätigen.

Es scheint, dass der Thiophenylacetessigester entweder nicht existirt, oder aber, dass derselbe sehr grosse Neigung hat, sich zu zersetzen.

Aus den Angaben von Otto und Rössing ist nicht zu ersehen, ob dieselben reinen Thiophenylacetessigester in Händen gehabt haben, da analytische Belege derselben nicht vorliegen.

Freiburg i. Br. Laboratorium des Prof. E. Baumann.

29. W. Autenrieth: Zur Kenntniss einiger substituirtten Sulfonale.

(Eingegangen am 12. Januar.)

Das Sulfonal gehört nach den Untersuchungen von E. Baumann zu den beständigsten organischen Verbindungen. Die Halogene wirken auf dasselbe nicht ein unter Bildung von Substitutionsproducten. Es gelingt nicht, auf diese Weise ein Chlor- oder Bromsulfonal darzustellen. Ebenso beständig ist das Sulfonal gegen oxydirende Agentien oder die Einwirkung wässeriger oder alkoholischer Kalilauge, mit der das Sulfonal Tage lang erhitzt werden kann, ohne dass Zersetzung eintritt. — Es schien nun von einigem Interesse zu sein, zu untersuchen, ob in den substituirtten Sulfonalen die grosse Beständigkeit des Sulfonalmoleküls erhalten bleibt oder nicht. In ähnlicher Richtung hat schon E. Stuffer ¹⁾ im hiesigen Laboratorium ausgedehnte Ver-

¹⁾ E. Stuffer: Ueber die Verseifbarkeit von Sulfonen. Diese Berichte XXIII, 3226.