

#### 40. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf das Acetothiënon.

(Eingegangen am 19. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem habe ich gezeigt<sup>1)</sup>, dass das Pyrrolmethylketon mit Leichtigkeit auf Oxalester einwirkt, und dabei ein Condensationsproduct — den Pyrrolylbrenztraubensäureester — liefert, welcher in vieler Hinsicht dem Benzoylbrenztraubensäureester entspricht. Es schien mir daher nicht uninteressant, das Verhalten des entsprechenden Ketons der Thiophenreihe, des Acetothiënon, in dieser Beziehung zu untersuchen, weil die Thiophenderivate bekanntlich eine sehr bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit den Benzol- und Pyrrolabkömmlingen aufweisen.

Oxalsäurediäthylester wirkt sofort auf Acetothiënon in Gegenwart von Natriumalkoholat ein und liefert den

Acetothiënonoxalester,  $C_4H_3S \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$ , über dessen Eigenschaften ich in der vorliegenden Mittheilung nur kurz berichten möchte, da ich in einer späteren Abhandlung das nähere Verhalten dieses Körpers und anderer damit verwandten Verbindungen ausführlicher beschreiben werde.

Wenn man Acetothiënon (1 Mol.) mit Natriumäthylat in eitelalkoholischer Lösung (1 Atom Natrium auf die 12 fache Menge Alkohol) zusammenbringt und in die abgekühlte Flüssigkeit nach und nach Oxalester (1 Mol.) einträgt, so geseht das Ganze alsbald zu einer gelben, halbfesten Masse, welche die Natriumverbindung des neuen Condensationsproductes darstellt. Dieselbe wird abgepresst, mit Aether gewaschen und in wässriger Lösung mit Essigsäure zersetzt. Das ausgeschiedene gelbe Krystallpulver lässt sich aus Petroläther reinigen, wobei man grosse, gelbe Krystalle erhält, die bei 42° schmelzen.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche für die obige Formel sprechen.

	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_{10}SO_4$
C	53.56	53.10 pCt.
H	4.60	4.42 »
S	13.84	14.15 »

Der Acetothiënonoxalester ist in Benzol, Alkohol und Chloroform leicht löslich; die entsprechenden, concentrirten warmen Lösungen scheiden beim Erkalten den Körper zunächst in Oeltropfen aus, die sich langsam in grosse Krystalle verwandeln.

Mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure giebt er eine intensive, blauviolette Färbung. — Alkoholisches Kali zersetzt den neuen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1793, 2154.

Ester sofort in Acetothienon und Oxalsäure, alkoholisches Ammoniak giebt hingegen damit eine gelbliche, krystallinische Verbindung, die ich noch nicht näher untersucht habe. Die alkoholische Lösung des Acetothienonoxalesters giebt mit Kupferacetat eine in lichtgrünen Nadeln krystallisirende Kupferverbindung; mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Lösung.

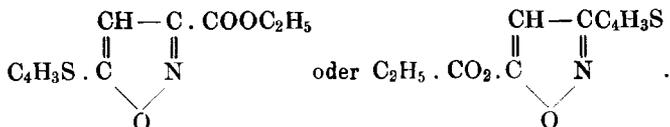
Acetothienonoxalester verbindet sich mit Anilin und Phenylhydrazin. Auch Hydroxylamin liefert damit ein Condensationsproduct welches mit den aus Benzoylbrenztraubensäureester und aus Pyrrolylbrenztraubensäureester<sup>1)</sup> erhaltenen Verbindungen grosse Aehnlichkeit besitzt. Wenn man Acetothienonoxalester mit der doppelten Menge salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung während einer Stunde kocht, so erhält man eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, welche beim Eindampfen eine ölige Substanz zurücklässt, die indessen alsbald krystallinisch erstarrt. Aus verdünntem, siedendem Alkohol umkrystallisirt bildet der neue Körper lange, farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 48° liegt.

Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel:



	Berechnet	Gefunden
S	14.35	14.64 pCt.

und man wird nicht fehl gehen, wenn man in Anbetracht seiner Analogie mit den oben erwähnten Verbindungen ihm eine der folgenden Constitutionsformeln zuschreibt:



Der neue Körper, welcher somit die Zusammensetzung eines Oxim-Anhydrides des Acetothienonoxalesters besitzt, färbt sich nicht mit Isatin und Schwefelsäure und giebt mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine violette Färbung.

Bologna, 15. Januar 1891.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2158.