

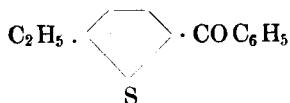
372. K. Keiser: Ueber Orthosubstitutionsproducte in der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Bei den Versuchen über Constitutionsbestimmungen in der Thiophenreihe, die J. Markusson auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer ausführte, ¹⁾ kam derselbe zu folgendem Ergebniss:

»Es ist nicht möglich, in der Thiophenreihe einen negativen Substituenten in Orthostellung zu einer Carbonyl- oder Carboxylgruppe zu bringen.«

Als ein besonders überraschendes Beispiel führte er an, dass die Verbindung



(Benzoyläthylthiophen) beim Behandeln mit Brom unter Abspaltung beider Gruppen Tetrabromthiophen lieferte.

Da dieses Gesetz, falls ganz bestätigt, einen neuen Unterschied zwischen den Thiophen- und Benzolderivaten aufdeckte, veranlasste mich Hr. Prof. V. Meyer, weitere Beobachtungen in dieser Richtung anzustellen. Als Ausgangsproduct diente mir ein 20 pCt. Thioxen enthaltendes Theerxylo, das wir durch die Güte des Hrn. Dr. C. Weyl in Mannheim erhalten hatten, dessen Thioxen nach den bisherigen Erfahrungen mit einem von P a a l²⁾ synthetisch dargestellten Thioxen von der Formel $\text{CH}_3 \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \text{CH}_3$ identisch zu sein schien.



Die Ergebnisse meiner Untersuchungen veranlassen mich, den oben genannten Satz in folgender Weise zu modificiren:

Die von Markusson aufgestellte Regel hat Gültigkeit, wenn die negative Orthosubstitution eines carbonylsubstituirtten Körpers nur durch Einführung zweier negativer Gruppen zu erreichen ist; dagegen kann man, falls die Einführung eines negativen Restes genügt, in Orthostellung zu einer Carbonyl- oder Carboxylgruppe negative Reste einführen.

Um über die Constitution des Theerthioxens, das sich wahrscheinlich analog dem Xylo in mehreren Isomeren im Theer findet, Klarheit zu schaffen, sind von Hrn. M. Kitt Versuche angestellt. Die Einzelheiten meiner Versuche mögen kurz folgen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2457.

²⁾ Diese Berichte 18, 2252.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Dibromthioxen:

Nachdem ich aus dem Rohöl das Thioxen in Form seines Dibromderivates nach den Angaben von Messinger¹⁾ abgeschieden hatte, versuchte ich, aus demselben durch Einwirkung von Acetylchlorid Monobromacetylthioxen herzustellen. Dies geschah nach dem Verfahren von Gattermann-Römer²⁾ in folgender Weise:

Das Dibromid wurde mit der nöthigen Menge Chloracetyl in dem zweifachen Volumen Ligroin gelöst und das Aluminiumchlorid in Portionen eingetragen. Das in heftiger Reaction sich dunkel färbende Gemisch wurde eine Stunde sich selbst überlassen, dann die farblose Ligroinschicht abgegossen und die gebildete Aluminiumdoppelverbindung mit Eiswasser zersetzt. Dabei schied sich ein Oel ab, das alsbald erstarrte und nach dem Abpressen auf Thon durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in Form weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 77° erhalten wurde. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_4(CH_3)_2SBr(COCH_3)$

Procente: Br 34.33, S 13.73.

Gef. » » 36.6, » 14.54.

Hieraus ging hervor, dass sich der gesuchte Körper nicht gebildet hatte, sondern Spaltung eingetreten war, und zwar derart, dass ein Bromatom und eine Methylgruppe eliminirt wurden und sich ein

Körper bildete von der Formel: $CH_3C \begin{array}{c} \text{BrC CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C CO CH}_3 \\ \text{S} \end{array}$, ein Mono-

bromacetylthiotolen; denn auf diesen stimmte die Analyse:

Procente: Br 36.5, S 14.6.

Gef. » » 36.6, » 14.54.

So hatte sich denn hier anscheinend das oben erwähnte Gesetz bestätigt, und kann man annehmen, dass das Brom und die Acetylgruppe sich im Augenblick ihres Austausches möglichst weit von einander zu entfernen suchen und dadurch jene unerwartete Reaction herbeiführen.

Ich beschloss nun, vom Thioxen selbst auszugehen und stellte mir dasselbe nach der Messinger'schen Methode aus Jodthioxen her. Aus demselben machte ich zunächst Acetylthioxen und versuchte, das noch freie Wasserstoffatom durch Brom zu ersetzen.

Bromiren des Acetylthioxens.

Beim Bromiren dieses, wie auch der späterhin noch untersuchten Körper wurde in folgender Weise verfahren:

Die berechnete Menge Brom wurde in Wasser gelöst, das Wasser gekühlt und in kleinen Mengen zu dem in Schwefelkohlenstoff ge-

¹⁾ Diese Berichte 18, 563.

²⁾ Diese Berichte 19, 689.

lösten, ebenfalls gekühlten Keton gegossen. Nach einiger Zeit schied sich unter dem entfärbten Wasser ein fester Körper ab, der nach dem Abpressen auf Thon aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Er schied sich dabei in glänzenden Flitterchen ab, die bei 78° schmolzen. Die Analyse ergab, dass ein monobromirtes Acetylthioxen vorlag.

Analyse: Ber. Procente: Br 34.33, S 13.73.

Gef. » » 34.5, » 13.73.

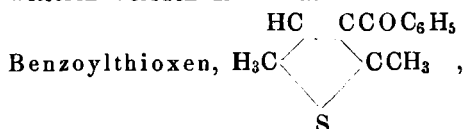
Versuch, das Brom abzuspalten.

Um zu sehen, ob das Brom in den Kern getreten war, und nicht etwa in eine Methylgruppe, wurde eine gewogene Menge des Körpers mit Natriumäthylat zwei Stunden erhitzt, dann der Alkohol verdampft und Wasser hinzugefügt, wobei sich alle organische Substanz zusammenballte und durch Filtriren entfernt wurde. Die klare mit Salpetersäure angesäuerte Lösung gab mit Silbernitrat keinen Niederschlag von Bromsilber, ein Beweis für die erfolgte Kernsubstitution.

Einwirkung von Bromwasser auf Acetothienon.

Im Anschluss an die gelungene Bromirung des Acetylthioxens wurde versucht, auf diese bequeme Art Monobromacetothienon zu erhalten, was man bisher nur auf umständlicherem Wege aus Dibromthiophen erhalten hatte¹⁾. Es resultirte ein in hübschen Nadeln krystallisirender Körper, der sich durch seinen starken Geruch sowie seinen Schmelzpunkt als mit dem früher erhaltenen identisch erwies.

Zu einem weiteren Versuch diente das



welches nach den bei der Darstellung von Benzoylthiophen von Markussen gemachten Angaben²⁾ aus Benzoylchlorid und Thioxen hergestellt wurde. Man erhielt ein hellgelbes Oel, das, von Benzoëssäure und harzigen Substanzen befreit, erstarrte und abgepresst werden konnte, wobei ein weisser Körper zurückblieb. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bekam man prachttvolle zollgrosse weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 56° lag.

Analyse: Ber. Procente: S 14.81.

Gef. » » 14.85.

Monobrombenzoylthioxen.

Das Benzoylthioxen wurde ebenfalls in der oben beschriebenen Weise bromirt. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs ver-

¹⁾ Diese Berichte 19, 689.

²⁾ Dissertation Heidelberg 1894.

blieb ein krystallinischer Körper, in Alkali und Soda völlig unlöslich, der aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirte. Die Analyse ergab den gewünschten Körper. Schmelzpunkt 78°.

Analyse: Ber. Procente: Br 27.12, S 10.84.
Gef. » » 27.02, » 10.76.

Oxim des Monobrombenzoylthioxens.

Mit Hilfe dieses Bromketons glaubte ich noch eine Bestätigung der Constitution meines Thioxens dadurch erhalten zu können, dass ich dasselbe in sein Oxim umwandelte, aus dem ich dann, falls das von V. Meyer und Cathcart für die in Orthostellung negativ substituirtten Oxime der Benzolreihe bewiesene Gesetz der Indoxazenspaltung auch bei den Thiophenen gilt, unter Bromwasserstoffabspaltung ein Indoxazen hätte erhalten müssen. Das Keton wurde zu diesem Zweck mit salpetersaurem Hydroxylamin und reinem Aetznatron vier Stunden erhitzt. Eine Bromwasserstoffabspaltung trat nicht ein, vielmehr bildete sich ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper, der sich durch seine Alkalilöslichkeit und die Analyse als ein Oxim erwies.

Analyse: Ber. Procente: Br 25.80, N 4.51.
Gef. » » 26.06, » 4.77.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

373. Moritz Kitt: Ueber Thioxen.

(Eingeg. am 17. Juli.)

Auf Grund der bisher vorliegenden Erfahrungen hielt man das Thioxen aus Theer für identisch mit jenem Thioxen, welches Paal ¹⁾ durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Acetylaceton erhielt; als Beweis hierfür galt die Thatsache, dass beide Thioxene ein Dibromsubstitutionsproduct von nahezu demselben Schmelzpunkt liefern (Dibromthioxen aus Theerthioxen 46°, aus Paal'schem Thioxen 47 bis 50°) und dass aus beiden bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine Thiophendicarbonsäure entsteht, welche beim Erhitzen im Capillarröhrchen ohne zu schmelzen sublimirt. Auch in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen beide Thioxene keine scharfen Unterschiede. Diese Thatsachen scheinen jedoch nicht geeignet, die Identität beider Thioxene befriedigend darzuthun.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer habe ich eine vergleichende Untersuchung ausgeführt, nachdem es gelungen war, beide

¹⁾ Diese Berichte 18, 2255.