

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 <sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2255.

Thioxene in genügender Menge rein zu beschaffen. Es war zu erwarten, dass im Falle einer Verschiedenheit beider Körper diese in den Derivaten derselben zum Ausdruck gelangen würde; dies wurde nun in der That bei einigen Derivaten mit Bestimmtheit nachgewiesen. Obwohl in ihren übrigen Eigenschaften ziemlich übereinstimmend, zeigen sie doch scharfe Unterschiede in den Schmelzpunkten und der Krystallform, welche an folgenden Derivaten constatirt werden konnten:

Dimethylthienylphenylketon,  $C_4SH(CH_3)_2CO \cdot C_6H_5$ .

Monobromdimethylthienylphenylketon,  $C_4SHBr(CH_3)_2CO \cdot C_6H_5$ .

Oxim des Monobromdimethylthienylphenylketons,

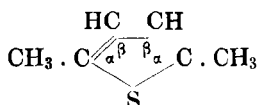
$C_4SBr(CH_3)_2C(NO)C_6H_5$ .

Thioxenmonocarbonsäureamid,  $C_4SH(CH_3)_2CO \cdot NH_2$ .

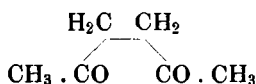
Thioxenmonocarbonsäure,  $C_4SH(CH_3)_2COOH$ .

Die ersteren drei Körper wurden aus Theerthioxen kürzlich im hiesigen Laboratorium durch K. Keiser dargestellt, die beiden letzteren sind zuerst von N. Zelinsky <sup>1)</sup> ebenfalls aus Theerthioxen erhalten worden.

Die entsprechenden Derivate aus synthetischem Thioxen waren noch nicht dargestellt worden und sind im Folgenden ihre Darstellung und Eigenschaften sowie die Unterschiede gegenüber den Derivaten des Theerthioxens gegeben unter Zugrundelegung des Symbols

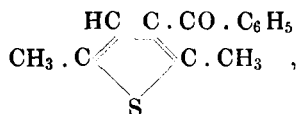


für das Paal'sche Thioxen, welche Constitution aus der Synthese aus Acetylacetone



mit Sicherheit hervorgeht und wonach das synthetische Thioxen als  $\alpha\alpha$ -Dimethylthiophen oder  $p$ -Thioxen aufzufassen ist.

$\alpha\alpha$ -Dimethylthienylphenylketon (Benzoyl- $p$ -thioxen),



entsteht aus  $p$ -Thioxen und Benzoylchlorid. Es wurden 4 g Thioxen in der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 8 g Benzoylchlorid versetzt und diese Lösung zu 4 g Aluminiumchlorid, welches in der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff suspendirt war, unter Umschütteln

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 244, 30.

zutropfen gelassen. Das auf Eis gegossene Reactionsproduct wurde einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen und das Keton dem Destillat durch Schütteln mit Aether entzogen. Zur Entfernung der Benzoësäure wurde die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt. Der beim Verdampfen des Aethers bleibende Rückstand wurde in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung durch Thierkohle entfärbt und der Krystallisation überlassen. Das Keton schied sich hierbei in derben glänzenden Krystallen ab.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}OS$ .

Procente: S 14.89.

Gef. » » 15.05.

Hr. J. Locke, welcher die Krystalle untersuchte, theilte hierüber Folgendes mit:

» Krystallsystem rhombisch.

$a : b : c = 0.8392 : 1 : 0.58243$ .

Beobachtete Formen:  $(110) \infty P (101) P^{\infty} (010) \infty P^{\infty}$ .

Berechnet

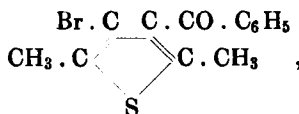
|                           |                        |                  |
|---------------------------|------------------------|------------------|
| $110 : \bar{1}10 =$       | $*99^{\circ} 59' 30''$ | —                |
| $110 : \bar{1}\bar{1}0 =$ | $80^{\circ} 0' 30''$   | —                |
| $110 : 101 =$             | $64^{\circ} 20'$       | $64^{\circ} 17'$ |
| $101 : \bar{1}01 =$       | $*69^{\circ} 31' 20''$ | —                |

bis 5 mm lange, diamantglänzende, gelbliche, fast farblose Krystalle, welche stets nach der c-Achse gestreckt sind. Die optischen Eigenschaften entsprechen der rhombischen Symmetrie.◄

Das Keton schmilzt bei  $44-45^{\circ}$ . K. Keiser erhielt das entsprechende Keton aus Theerthioxen in zolllangen, seidenglänzenden Nadeln. Eine Probe des Keiser'schen Präparates zeigte am selben Thermometer einen Schmelzpunkt von  $50-51^{\circ}$ .

#### Monobrom- $\alpha\alpha$ -dimethylthienylphenylketon

(Monobrombenzoyl-*p*-thioxen),



entsteht aus dem eben beschriebenen Keton durch Einwirkung der für ein Monobromsubstitutionsproduct berechneten Menge Brom unter Bedingungen, auf welche weiter unten zurückzukommen sein wird. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadelchen vom Schmelzpunkte  $85^{\circ}$ .

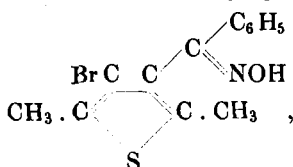
Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{11}BrOS$ .

Procente: Br 27.12, S 10.84.

Gef. » » 28.15, » 11.35.

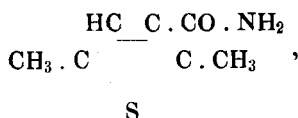
Das entsprechende Derivat aus Theerthioxen zeigt nach K. Keiser den Schmelzpunkt 77°.

Oxim des Monobrombenzoyl-*p*-thioxens,



wurde gewonnen durch Erhitzen von 0.7 g des Ketons mit 0.5 g salzsaurem Hydroxylamin und wenig Alkohol im zugeschmolzenen Rohre durch 8 Stunden auf 120—130°. Nach beendeter Reaction wurde die alkoholische Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich ein braunes Oel abschied, welches unter Wasser erstarrte. Aus Alkohol krystallisirt das Oxim in feinen gelblichen Nadelchen vom Schmelzpunkt 176—177°.

*p*-Thioxenmonocarbonsäureamid,



entsteht nach der Gattermann'schen Synthese aus *p*-Thioxen und Harnstoffchlorid, man verfährt hierbei zweckmässig in der Art, dass man das Thioxen mit dem gleichen Gewicht Harnstoffchlorid und der fünfzehnfachen Menge Schwefelkohlenstoff in einen Kolben bringt und nach und nach Aluminiumchlorid einträgt. Zur Anwendung kamen 4 g Thioxen, 4 g Harnstoffchlorid, 60 g Schwefelkohlenstoff, 5 g Aluminiumchlorid.

Die Reaction vollzieht sich binnen 24 Stunden bei Zimmertemperatur in befriedigender Weise. Nach dem Abgiessen des Schwefelkohlenstoffs wurde das Reactionsproduct durch Eiswasser zersetzt und wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die wässrige Lösung des Säureamids konnte nach halbstündigem Kochen mit Thierkohle mit Aether ausgeschüttelt werden und lieferte beim Verdampfen des Aethers das Säureamid in weissen glänzenden Schüppchen, welche aus Benzol umkrystallisirt bei 133—134° schmolzen.

Analyse: Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>SN<sub>2</sub>O.

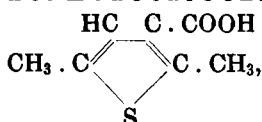
Procente: S 20.64.

Gef. » » 21.03.

Ein Präparat, welches unter den gleichen Bedingungen und gleichzeitig aus Theerthioxen dargestellt wurde, zeigte an demselben Thermometer einen Schmelzpunkt von 119—120°. N. Zelinsky giebt den Schmelzpunkt zu 115—116° an.

Das Säureamid aus Theerthioxen zeigt ferner einen Unterschied gegenüber dem Amid aus synthetischem Thioxen, insofern es in Benzol leichter löslich ist als Letzteres.

*p*-Thioxenmonocarbonsäure,



entsteht aus dem Säureamid durch Verseifen desselben mit concentrirtem alkoholischem Kali.

Es wurden 0.6 g Säureamid mit 50 ccm alkoholischem Kali 3 Tage unter Rückfluss gekocht, die Lösung nach Entfernung des Alkohols in Wasser gegossen und, um noch unzersetztes Säureamid zu entfernen, mit Aether ausgeschüttelt, hierauf angesäuert und nochmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb ein gelblicher Rückstand, welcher aus heissem Wasser krystallisirt die gesuchte Säure in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 117–118° lieferte.

Es wurden auf diese Weise aus 0.6 g Säureamid 0.36 g Säure gewonnen, deren Analyse ergab:

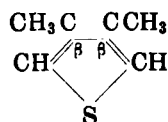
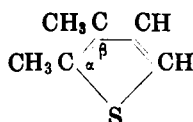
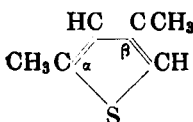
Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_2$ .

Procente: S 20.51.

Gef.       »       » 20.60.

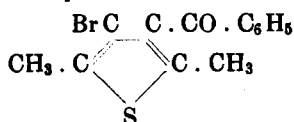
N. Zelinsky <sup>1)</sup> beschreibt die entsprechende Säure aus Theerthioxen als farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 171–172°. Bei einer Wiederholung seines Versuches fand ich den Schmelzpunkt 163–164°.

Es ist dadurch die Verschiedenheit beider Thioxene mit voller Sicherheit nachgewiesen. Welche der Constitutionen



dem Theerthioxen zukommt, oder ob dasselbe überhaupt kein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemenge verschiedener Thioxene, analog dem Theerthiotolen, kann auf Grund vorliegender Versuche noch nicht entschieden werden.

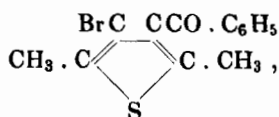
Wie oben erwähnt, konnte durch Einwirkung von Brom auf Benzoyl-*p*-Thioxen der Körper



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 244, 30.

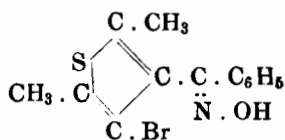


Nach beendeter Einwirkung wurde daher die Flüssigkeit mit Natronlauge ausgeschüttelt und die alkalische Lösung auf Benzoëssäure geprüft, es konnte keine Benzoëssäure nachgewiesen werden, es resultirt bei diesem Versuche vielmehr der schon eingangs beschriebene Körper

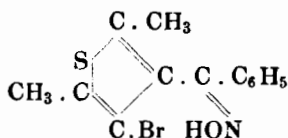


dessen Oxim beim Kochen mit concentrirter Kalilauge keine Indoxazenspaltung zeigte, sondern unverändert blieb.

Der Grund hierfür liegt vielleicht darin, dass das Oxim hier in der Form:

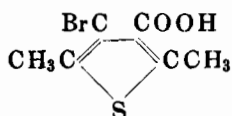


vorliegt, welche nicht wie die stereoisomere Form



zur Indoxazebildung befähigt ist. Ein derartiger Einfluss des Halogenatoms auf die räumliche Lage der Gruppe NOH ist von A. W. Smith<sup>1)</sup> nachgewiesen worden und ist nach den Untersuchungen von A. Hantzsch und H. Goldschmidt und E. Zanoli<sup>2)</sup> die  $\alpha$ -Configuration nur ausnahmsweise in der Thiophenreihe die begünstigte. Schliesslich sei erwähnt, dass bei Einwirkung überschüssigen Broms auf das Benzoyl-*p*-thioxen lebhaft Bromwasserstoffentwicklung eintrat und, wie zu erwarten war, im Reactionsproducte Benzoëssäure nachgewiesen werden konnte, in Form eines weissen sublimirbaren, in Alkalien löslichen Rückstandes.

Um mit voller Sicherheit zu zeigen, dass im Thiophen Brom und Carbonyl sehr wohl neben einander stehen können, habe ich die Säure



dargestellt.

Die oben beschriebene *p*-Thioxenmonocarbonsäure vom Schmelzpunkte 117—118° wurde mit Wasser zu einem Brei angerührt und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4025.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 31; 25, 2573.

mit Bromwasser bromirt und das Product aus Benzol umkrystallisirt. Es entsteht eine wohlkrystallisirte Säure vom Schmelzpunkt 188—189°.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7SBrO_2$ .

Procente: Br 34.04, S 13.61.

Gef. » » 33.39, » 13.90.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 374. M. Heilbronner: Ueber Jodoniumbasen aus *o*-Jodtoluol.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Im Anschlusse an die Arbeiten von Victor Meyer und Hartmann<sup>1)</sup> über Jodoniumbasen, welche aus Jodbenzol erhalten werden, haben J. Mc. Crae<sup>2)</sup> und Wilkinson<sup>3)</sup> im hiesigen Laboratorium die entsprechenden Verbindungen aus *p*-Jodtoluol und *p*-Chlorbenzol bereitet. Ich habe es übernommen, solche Verbindungen aus *o*-Jodtoluol darzustellen. Dieselben entsprechen in Bezug auf Bildungsweise, Eigenschaften und Zersetzungen in jeder Hinsicht den Körpern der Phenylreihe. Ich lasse hier einen Auszug der Versuche folgen.

I. Die Base  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \\ J \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \end{matrix} > J \cdot OH$  ist nur in wässriger Lösung bekannt.

Das Jodid ist ein gelber, unlöslicher Körper, welcher keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt und unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. für  $(CH_3 \cdot C_6H_4)(CH_3 \cdot J \cdot C_6H_3)J \cdot J$ .

Procente: J 67.79.

Gef. » » 67.64.

Das Bromid bildet ein in heissem Wasser schwer lösliches Pulver vom Schmelzpunkte 162° C.

Analyse: Ber. f.  $(CH_3 \cdot C_6H_4)(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot J)J \cdot Br$ .

g Halogensilber: 0.1968.

Gef. » » 0.1885.

Das Chlorid ist in heissem Wasser etwas löslich und scheidet sich darin als weisses Pulver aus. Es schmilzt bei 162.5° C.

Analyse: Ber. f.  $(CH_3 \cdot C_6H_4)(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot J)J \cdot Cl$ .

g Halogensilber: 0.2353.

Gef. » » 0.2119.

Das Pyrochromat bildet ein gelbes Pulver, das bei 152° C. schmilzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 426, 502 u. 1592.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 97.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 99.