

hinterbleibende krystallinische Rückstand ist bereits das Produkt der intramolekularen Alkylierung. Er läßt sich aus Isopropylalkohol in Nadeln vom Schmp.  $221^{\circ}$  rein gewinnen. Ausbeute etwa 60% d. Th. Die wäßrige Lösung des Salzes enthält Brom-Ionen und wird durch Alkalien nicht getrübt.

0.1592 g Sbst.: 0.3034 g  $\text{CO}_2$ , 0.1116 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1660 g Sbst.: 0.1139 g AgBr.  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ONBr}$ . Ber. C 52.15, H 8.03, Br 28.95. Gef. C 52.0, H 7.8, Br 29.2.

#### 41. G. Stadnikoff und W. Rakowsky: Über die Acylierung von Thiophen in Anwesenheit von Zinntetrachlorid.

[Aus d. Chem. Laborat. für Torf- u. Kohlen-Forschung d. Torf-Instituts in Moskau.]  
 (Eingegangen am 9. Dezember 1927.)

Vor kurzem haben G. Stadnikoff und Anna Weizmann<sup>1)</sup> gezeigt, daß es möglich ist, die Thiophen-Derivate aus dem Schiefer-Teeröl durch Einwirkung von Acetylchlorid und Zinntetrachlorid als Acetothienone abzuscheiden. Um den Verlauf der Reaktion näher zu verfolgen, haben wir nunmehr aus reinem Thiophen Acetothienon und Benzothienon synthesiert. Dabei wurde festgestellt, daß die Acetylierung des Thiophens in Anwesenheit von Zinntetrachlorid praktisch momentan verläuft; beim Eintropfen von Zinntetrachlorid in eine Mischung von Thiophen und Acetylchlorid in Ligroin-Lösung unter Eiskühlung entsteht sofort eine Komplexverbindung, welche sich aus der Lösung in gut ausgebildeten, violettgefärbten Krystallen abscheidet. Bei der Zerlegung mit Wasser zerfällt die Komplexverbindung unter Bildung von Keton und Thiophen in äquivalenten Mengen.

#### Beschreibung der Versuche.

##### Acetothienon.

Es wurden 20 g Thiophen und 20 g Acetylchlorid in 100 ccm einer Benzin-Fraktion vom Sdp.  $160-180^{\circ}$ <sup>2)</sup> gelöst und mit Eiswasser gekühlt. Zu der Mischung wurden dann tropfenweise 35 g Zinntetrachlorid unter Umrühren hinzugefügt. Bei der Zerlegung mit Wasser, die sehr langsam vor sich geht, wurde Acetothienon in einer Ausbeute von 50% d. Th. erhalten, während 9 g Thiophen unverändert geblieben waren. Das Acetothienon siedete bei  $213-214^{\circ}$  (760 mm).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{SO}$ . Ber. S 25.39. Gef. S 25.30.

Das Semicarbazon des Ketons zeigte den Schmp.  $188^{\circ}$ ; Steinkopf<sup>3)</sup> hat als Schmp.  $191^{\circ}$  angegeben.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{SO}$ . Ber. N 23.4, S 17.47. Gef. N 23.1, 23.2, S 17.40.

Das Oxim des Ketons schmolz nach 3-maligem Umkrystallisieren bei  $81^{\circ}$ ; Peter<sup>4)</sup> gibt für dasselbe Oxim den Schmp.  $110^{\circ}$  an.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{NSO}$ . Ber. N 9.90, S 22.5. Gef. N 10.3, S 22.9.

Das Phenyl-hydrazon des Ketons schmolz nach 3-maliger Krystallisation bei  $94.5^{\circ}$ ; Peter (l. c.) fand den Schmp.  $96^{\circ}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ . Ber. N 12.9. Gef. N 12.5.

<sup>1)</sup> Brennstoff-Chemie 8, 343 [1927].

<sup>2)</sup> Die Benzin-Fraktion wurde zunächst mit rauchender Schwefelsäure gereinigt und dann gut gewaschen.

<sup>3)</sup> A. 413, 343 [1917].

<sup>4)</sup> B. 17, 2644 [1884].

## Benzothienon.

Wie bei dem obigen Versuch wurden äquimolekulare Mengen von Thiophen, Benzoylchlorid und Zinntetrachlorid in Reaktion gebracht. Nach der Zerlegung mit Wasser und entsprechender Aufarbeitung des Produktes wurde Benzothienon in einer Ausbeute von 45%, auf das angewandte, und von 90% auf das in Reaktion getretene Thiophen berechnet, erhalten. Das Benzothienon schmolz bei 55°, wie auch Comey<sup>5)</sup> beobachtet hat.

$C_{11}H_8SO$ . Ber. S 17.03. Gef. S 17.0.

Das unter den von Comey angegebenen Bedingungen bereitete Oxim schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 93°; Comey gibt 91—92° an.

$C_{11}H_9NSO$ . Ber. S 15.2, N 6.8. Gef. S 15.4, N 6.9.

Die weitere Verfolgung der Reaktion ist im Gange.

## 42. J. Salkind und F. Lubinskaja: Über das 9-Jod-phenanthren.

(Eingegangen am 8. Dezember 1927.)

Bis jetzt war kein einziges Jodderivat des Phenanthrens bekannt. Da der eine von uns mit der Untersuchung der Halogenderivate dieses Kohlenwasserstoffs beschäftigt ist, haben wir auch zur Darstellung eines jod-substituierten Phenanthrens einige Versuche angestellt.

Eine direkte Jodierung von Phenanthren in Gegenwart von Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure nach Phyldeo Sahay Varma und Rama Panickar<sup>1)</sup>, bzw. in Gegenwart von konz. Salpetersäure nach Phyldeo Sahay Varma und Dattatreya Anant Kulkarni<sup>2)</sup>, die unter diesen Bedingungen Jod direkt in den Benzolkern einführen konnten, ist uns nicht geglückt. Auch Versuche, zum Phenanthren-dijodid durch Addition von Jod an Phenanthren oder durch Behandeln des Phenanthren-dibromids mit Kaliumjodid zu gelangen, ergaben ein negatives Resultat. In letzterem Falle haben wir nur Phenanthren erhalten; das Dijodid hat wohl sofort Jod abgespalten, wie es Finkelstein<sup>3)</sup> auch bei anderen Dijodiden beobachtet hat.

Wir konnten aber das 9-Jod-phenanthren darstellen durch Einwirkung von Jod auf Phenanthryl-magnesiumbromid:  $C_{14}H_9.MgBr + J_2 \rightarrow C_{14}H_9.J + MgBrJ$ . Das 9-Jod-phenanthren bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 87°, die in allen organischen Lösungsmitteln löslich sind und sich am besten aus heißem Alkohol umkrystallisieren lassen. Mit Pikrinsäure bildet es ein Pikrat,  $C_{14}H_9J, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ , das bei 137° schmilzt. Die Stellung des Jods wurde durch Oxydation mit Chromsäure ermittelt, wobei Phenanthrenchinon erhalten wurde. Das Jod scheint im Jod-phenanthren viel beweglicher als im Jod-benzol zu sein. So wurden nach 8-stdg. Erwärmen mit Natriumalkoholat in alkohol. Lösung etwa 30% des Jods eliminiert, was durch Titration der erhaltenen Lösung bestimmt wurde. Das 9-Brom-phenanthren spaltet unter diesen Bedingungen nur 1.72% seines Halogens ab.

<sup>5)</sup> B. 17, 790 [1884].

<sup>1)</sup> C. 1927, I 1432.

<sup>2)</sup> C. 1927, I 1432.

<sup>3)</sup> B. 43, 1528 [1910].