

Methylphenylketoxim gibt beim Erhitzen mit Eisessig ölige Producte, in denen kein Acetanilid nachzuweisen war.

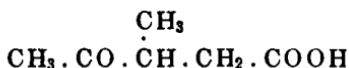
Auf die Erklärung dieser Umlagerungen der Oximidoverbindungen werde ich näher eingehen, wenn auch das Verhalten ihrer Derivate, insbesondere der Aether näher bekannt ist.

Leipzig. Laboratorium des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

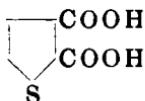
540. W. Grünwald: Ueber Ortho-Thioxen und Ortho-Thiophendicarbonsäure.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trotz zahlreichen synthetischen Versuchen, die von Rosenberg, Demuth u. A. im hiesigen Laboratorium unternommen sind, war es nicht gelungen, eine Ortho-Thiophendicarbonsäure darzustellen, während die Para- und eine Meta-Säure beschrieben sind. Da sich jedoch gerade an die Ortho-Dicarbonsäure verschiedene Fragen knüpfen, die für die Chemie des Thiophens von Interesse sind, so z. B. die, ob eine solche wie die Ortho-Benzoldicarbonsäure leicht ein Anhydrid bilde, ob dieses die charakteristischen Condensationen (Fluoresceinbildung u. s. w.) eingehe u. s. w., so versuchte ich auf folgendem Wege zu der gesuchten Säure zu gelangen: Ich stellte mir zunächst mit Hülfe der schönen Paal'schen Synthese, die sich schon in so manchen Fällen für die Chemie des Thiophens als fruchtbereich erwiesen hat, aus β -Methylälvulinsäure



und Schwefelphosphor ein Ortho-Thioxen dar und führte dieses dann durch Oxydation in eine Dicarbonsäure:



über. Da nun, wie ich aus dem letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ ersehe, Hr. Paal selbst dies Thioxen auf dem gleichen Wege dargestellt hat und weitere Versuche über dasselbe in Aussicht stellt, so habe ich meine diesbezüglichen Versuche abgebrochen und erlaube mir nur, im Nachfolgenden die bereits erzielten Resultate mitzutheilen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2558.

Die β -Methyläkulinsäure stellte ich mir dar, indem ich in der bekannten Weise in den Acetessigäther zunächst durch Einwirkung von Chloressigäther den Rest der Essigsäure, dann durch Einwirkung von Jodmethyl eine Methylgruppe einführte und den so erhaltenen α -Methylacetbernsteinsäureäther mit Salzsäure verseifte. Die Säure wird in dieser Weise als ein röthlicher Syrup erhalten, und zwar resultirten aus 500 g Acetessigäther 250 g derselben.

Zur Darstellung des Ortho-Thioxens wurden je 10 g der β -Methyläkulinsäure mit 17 g sogen. Phosphortrisulfid innig gemischt und dann aus einer geräumigen Retorte destillirt. Ein schwaches Erwärmen genügte zum Einleiten der Reaction, welche sich durch die dabei entwickelte Wärme von selbst beendet. Auf diese Weise wurden aus 250 g Methyläkulinsäure ca. 150 g eines Reactionsproductes erhalten, welches als ein gelb gefärbtes übelriechendes Oel überdestillirt. Zur Reinigung wurde dasselbe zunächst einer fractionirten Destillation unterworfen, wobei etwa ein Drittel, wesentlich aus dem gesuchten Thioxen bestehend, zwischen 120—150° überging, während der Rest, welcher phenolartiger Natur ist, zwischen 150—250°, der Hauptmenge nach jedoch zwischen 220—235° überdestillirte. Die erstere Fraction wurde darauf 3 Stunden über festem Aetzkali am Rückflusskühler gekocht und dann über Natrium der fractionirten Destillation unterworfen.

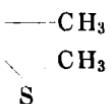
Das reine Ortho-Thioxen bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes, nach Petroleum riechendes Oel, welches bei 136—137° (corr.) siedet und bei 21° C. ein spec. Gew. = 0.9938 besitzt.

Die Analyse desselben ergab:

0.2505 g gaben 0.5224 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_4H_2S \cdot (CH_3)_2$	Gefunden
S 28.57	28.64 pCt.

Seiner Entstehung nach kommt ihm die folgende Constitution zu:



Oxydation des Thioxens.

Zur Oxydation des Thioxens verwandte ich eine einprozentige alkalische Permanganatlösung; trotzdem jedoch die zur Oxydation beider Methylgruppen erforderliche Quantität Permanganat angewandt war, resultirte nur eine Monocarbonsäure, welche, aus dem Oxydationsgemisch mit Wasserdampf übergetrieben, einen Schmelzpunkt von 134.5° zeigte. Diese Säure wurde dann nochmals in der gleichen Weise oxydiert, allein auch so wurde nur ein Gemisch von Mono- und Dicarbonsäure erhalten. Die beiden wurden durch Behandlung mit Wasserdampf getrennt, wobei erstere mit den Dämpfen überging,

während letztere aus dem eingeengten Rückstand in langen Nadeln krystallisierte. Diese Säure ist bei 260° noch nicht geschmolzen und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen. Erhitzt man dieselbe mit Resorcin einige Zeit auf 200° , so resultirt eine Schmelze, deren concentrirte alkalische Lösung dunkelroth gefärbt ist, beim Verdünnen jedoch gelb wird und dann eine schöne gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Die Säure gleicht in diesem Punkte der Phtalsäure.

Eine Analyse ergab:

0.1386 g gaben 0.1865 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_4H_2S \cdot (COOH)_2$	Gefunden
S 18.60	18.48 pCt.

Das Silbersalz, durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat dargestellt, bildet in Wasser unlösliche weisse Flocken, deren Analyse ergab:

I. 0.0554 g gaben 0.041 g Chlorsilber.

II. 0.0704 g gaben 0.0393 g Silber.

Ber. für $C_4H_2S \cdot (COOAg)_2$	Gefunden
Ag 55.95	I. 55.70 II. 55.85 pCt.

Das Bleisalz, in der gleichen Weise wie das Silbersalz dargestellt, fällt ebenfalls in weissen Flocken aus, deren Analyse ergab: 0.1417 g gaben 0.1136 g Bleisulfat.

Ber. für $C_4H_2S \cdot (COO)_2Pb$	Gefunden
Pb 54.9	54.77 pCt.

Das Baryumsalz wurde durch Versetzen einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Baryumnitrat erhalten und scheidet sich aus der eingeengten Lösung in farblosen Krystallen aus, die kein Krystallwasser enthalten. Es ist schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich.

0.1067 g gaben 0.0807 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_4H_2S \cdot (COO)_2Ba$	Gefunden
Ba 44.63	44.46 pCt.

Der Dimethyläther, aus dem Silbersalz durch Erwärmen mit Jodmethyl erhalten, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen, die bei 59.5° schmelzen und deren Analyse ergab:

0.0508 g gaben 0.0599 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_4H_2S \cdot (COOCH_3)_2$	Gefunden
S 16.0	16.2 pCt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.