

Ber. für $C_6H_4 \begin{cases} N(C_2H_5)_2 \\ NH_2 \end{cases}, 2HCl$	Gefunden
Cl 29.93	29.3 pCt.

Es giebt mit salpetriger Säure, Diazobenzolchlorid, wie schon Hr. Groll gefunden, und auch mit Nitrosodimethylanilin die Reactionen der Metadiamine.

Mülhausen i./E., Ecole de Chimie.

120. C. Paal: Ueber die Bildung von Oxythiophen- und Thiophenderivaten aus γ -Ketonsäuren.

(Mittheilung aus dem chem. Laboraf. der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 11. März.)

Aus früheren Arbeiten über das Acetophenonaceton¹⁾ und das Acetylaceton²⁾ geht hervor, dass Diketone, in denen die beiden Carbonyle durch Dimethylen, $---CH_2---CH_2---$, verkettet sind, beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid Thiophenderivate liefern.

Ich nahm an, dass der in diesen Doppelketonen vorhandene Atom-

complex $---\overset{\overset{||}{O}}{C}---\overset{\overset{|}{\vdots}}{CH}---\overset{\overset{|}{\vdots}}{CH}---\overset{\overset{||}{O}}{C}---$ durch Wanderung zweier Wasser-

stoffatome in eine labile Form, einen ungesättigten, zweiwerthigen

Alkoholrest $---\overset{\overset{|}{\vdots}}{C}:::\overset{\overset{|}{\vdots}}{C}---\overset{\overset{|}{\vdots}}{C}:::\overset{\overset{|}{\vdots}}{C}---$ übergehe, worauf Schwefelwasserstoff



in statu nascendi unter Wasserabspaltung die Entstehung des Thiophen-

rings $---\overset{\overset{|}{\vdots}}{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---C} \quad \text{---C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---C} \quad \text{---C} \end{array} \text{---}$ bewirke.

Dagegen hält es E. Erlenmeyer³⁾ für wahrscheinlicher, dass sich der Process der Thiophenbildung in den eben erwähnten Doppel-

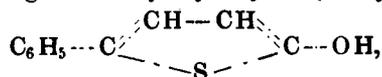
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 367.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 994.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2251.

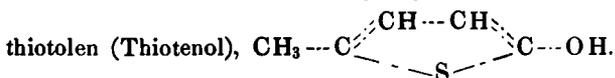
Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. W. Kues das Verhalten der β -Benzoylisobbernsteinsäure¹⁾, der Benzoylpropionsäure und der Lävulinsäure gegen Phosphorpentasulfid untersucht.

Die beiden ersteren Säuren lieferten beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid eine Substanz, die sich in der That durch Eigenschaften und Zusammensetzung als Phenylxythiophen (Phenylthiëno),



zu erkennen gab. Da wir in Folge der schlechten Ausbeute bis jetzt nur eine geringe Quantität dieses Körpers erhielten, so sind wir noch nicht in der Lage, ausführlicher darüber berichten zu können.

Weit glatter vollzieht sich dieser Prozess bei der Lävulinsäure. Erhitzt man dieselbe mit Phosphorpentasulfid, so erhält man Oxythiolen (Thiolenol),



Dasselbe löst sich in Kali und Natronlauge, nicht aber in Soda-lösung und wird aus ersteren Lösungsmitteln durch Kohlensäure unverändert ausgefällt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung, $\text{CH}_3 \cdots \text{C}_4\text{H}_2\text{SO} \cdots \text{OC} \cdots \text{CH}_3$.

Der neue Körper besitzt demnach phenolartige Eigenschaften.

Dass das Thiolenol ein Thiophenderivat ist, wurde durch Ueberführung desselben in Thiolen, $\text{CH}_3 \cdots \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \cdots \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{S} \end{array} \text{CH}$, nachgewiesen.

Vor ungefähr 3 Jahren machte A. Geuther²⁾ die Beobachtung, dass Phenol und Kresol beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid zu Benzol resp. Toluol reducirt werden.

Ebenso verhält sich das Oxythiolen. Erwärmt man es mit Phosphortrisulfid, so entsteht Thiolen. Auch aus Lävulinsäure ent-

¹⁾ Vor Kurzem berichtete ich in Gemeinschaft mit Hrn. W. Kues über die β -Benzoylisobbernsteinsäure und die daraus entstehende Benzoylpropionsäure. Die Untersuchung wurde zum Zweck einer möglichst einfachen Beschaffung von γ -Ketonsäuren, die auf ihr Verhalten gegen Phosphorpentasulfid und Ammoniak geprüft werden sollten, angestellt.

Zu meinem lebhaften Bedauern habe ich die Notiz C. A. Bischoff's (diese Berichte XVI, 1044) über die Benzoylisobbernsteinsäure übersehen. Hr. Dr. C. A. Bischoff hatte die Güte, mir privatim mitzuthellen, dass er die Untersuchung dieser Säure nicht weiter verfolgt hat und auch nicht wieder aufzunehmen gedenkt, so dass hierdurch Hrn. W. Kues und mir die Fortsetzung des Studiums der Benzoylisobbernsteinsäure ermöglicht ist.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 55.

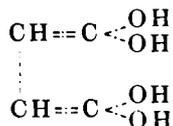
steht Thiotolen neben Thiolenol (die sich leicht von einander trennen lassen), wenn man die Säure statt mit Phosphorpentasulfid mit dem Trisulfid erhitzt. Das Thiotolen ist dabei sicher erst secundär durch Reduction des Thiolenols entstanden.

Es ist anzunehmen, dass sich auch andere γ -Ketonsäuren, z. B. die α - und β -Methylävalinsäure C. A. Bischoff's ¹⁾, Weltner's ²⁾ Phenylävalinsäure, Phenylacetbernsteinsäure u. s. w. durch Phosphorpentasulfid in Oxythiophene überführen lassen werden, und wenn sich auch aus diesen die Hydroxylgruppe durch Phosphortrisulfid entfernen lässt, ist die Möglichkeit geboten, zu einer Reihe von neuen Homologen des Thiophens zu gelangen.

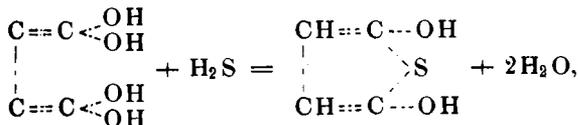
Die Entstehung des Thiotolens aus der Ävalinsäure erinnert unwillkürlich an die Volhard-Erdmann'sche ³⁾ Synthese des Thiophens aus Bernsteinsäure.

Es erscheint mir wahrscheinlich, dass bei dieser Reaction als Zwischenproduct ein Dioxythiophen auftritt, welches durch die reducirende Wirkung des Phosphortrisulfids sogleich in Thiophen über-

geht. Denkt man sich die Bernsteinsäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdots \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdots \text{COOH} \end{array}$, in



umgelagert, so kann daraus durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff ein Dioxythiophen entstehen:



welches durch Reduction das Thiophen, $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad \quad \quad \diagup \text{S} \\ | \quad \quad \quad \diagdown \text{S} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$, liefert.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 313.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 790.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 454.