

Da ein Gemenge von molekularen Mengen Thiophenylglykolsäure und Phenylsulfonacetsäure die Zusammensetzung einer Säure $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{SOC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ hat, so begreift es sich, weshalb Claësson bei der Analyse seines Oxydationsproductes der Thiosäure annähernd zu jener Formel stimmende Zahlen erhalten konnte¹⁾.

656. W. Kues und C. Paal: Synthese des α -Phenylthiophens.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Decbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

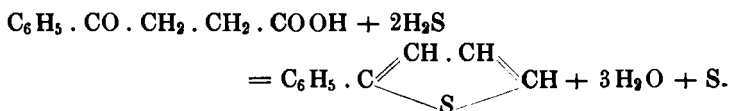
Die Lävulinsäure geht, wie wir kürzlich nachwiesen²⁾, bei der Einwirkung von Schwefelphosphor in Thiotenol (Methylthiënol) und Thiotolen über. Aehnlich verhalten sich β -Benzoylpropionsäure und β -Benzoylisobornsteinsäure. Während aber die Lävulinsäure, je nachdem man sie mit Phosphorpentasulfid oder Trisulfid erhitzt, Thiotenol resp. Thiotolen in beträchtlicher Menge liefert, gelang es uns nicht, aus Benzoylpropionsäure oder Benzoylisobornsteinsäure das dem Thiotenol analoge Phenylthiënol in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge zu gewinnen. Gleichgültig, ob man Phosphorpentasulfid oder Phosphortrisulfid anwendet, erhielten wir immer neben einer verschwindend kleinen Quantität eines Körpers, der wahrscheinlich Phenylthiënol ist, als Hauptproduct α -Phenylthiophens.

Wie früher gezeigt wurde (loc. cit.), geht das Thiotenol bei Behandlung mit Phosphortrisulfid leicht in Thiotolen über. Es scheint, dass das Phenylthiënol, welches bei der Einwirkung der Sulfide des Phosphors auf die oben erwähnten Ketonsäuren intermediär zweifellos entsteht, noch leichter durch Schwefelphosphor resp. Schwefelwasserstoff reducirbar ist.

¹⁾ Er fand 51.16 pCt. Kohlenstoff und 5.04 pCt. Wasserstoff bei einer Analyse, bei einer zweiten resp. 51.3 pCt. und 4.99 pCt. Die obige Formel verlangt 52.18 pCt. resp. 4.34 pCt. Ausser dem Schmelzpunkt hat Claësson nur noch von der Säure angegeben, dass ihr Kupfersalz ein grüner Niederschlag sei. Phenylsulfessigsäure wie Phenylsulfonessigsäure geben beide unter geeigneten Verhältnissen mit Kupfersalzen Fällungen.

²⁾ Diese Berichte XIX, 551, 555.

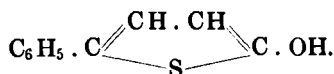
Die Bildung des Phenylthiophens aus Benzoylpropionsäure und dem aus Phosphorpentasulfid entstehenden Schwefelwasserstoff vollzieht sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Bei Anwendung von β -Benzoylisobornsteinsäure bemerkt man vor Eintritt der eigentlichen Reaction die Entwicklung von Kohlensäure, indem sich jene in Benzoylpropionsäure umwandelt. Obwohl es demnach gleichgültig sein sollte, welche der beiden Säuren zur Verwendung kommt, stellte sich doch die Ausbeute an Phenylthiophen bei Benutzung der Benzoylpropionsäure etwas günstiger.

α -Phenylthiophen.

Eine Mischung von 3 Theilen Benzoylpropionsäure (oder Benzoylisobornsteinsäure) mit 2 Theilen Phosphorpentasulfid wird in einer mit Vorlage versehenen Retorte erhitzt. Unter heftigem Aufschäumen des Retorteninhalts geht das Phenylthiophen als gelbes Oel über, das zum grössten Theil krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird es im Wasserdampfstrom destillirt, wobei es gewöhnlich schon im Kühler krystallisirt. Die Thiophenverbindung enthält noch in unbedeutender Menge einen in freiem Alkali löslichen Körper, von dem sie durch Behandlung mit wenig warmer Natronlauge getrennt wird. Auf Zusatz von Mineralsäuren zur alkalischen Lösung tritt Trübung ein und nach einigem Stehen scheidet sich eine Substanz in kleinen Blättchen aus, welche Schwefel enthält, die Indopheninreaction zeigt und in freiem Alkali löslich ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieselbe das Phenylthiëno



Ein weitere Untersuchung dieses nur in minimaler Quantität entstehenden Körpers war unmöglich. Die relativ beste Ausbeute an demselben erhält man, wenn man nur mit geringen Mengen Benzoylpropionsäure und Schwefelphosphor auf einmal operirt. Bei Anwendung grösserer Quantitäten tritt die Bildung der erwähnten Substanz fast ganz zurück.

Nach der Behandlung mit Natronlauge wird das Phenylthiophen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Bei langsamer Verdunstung scheidet es sich aus diesem Lösungsmittel in kleinen Tafeln aus.

Die Ausbeute lässt viel zu wünschen übrig, wir erhielten nur 7–10pCt. der theoretischen Menge.

Das Phenylthiophen ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und besitzt den charakteristischen Geruch des Diphenyls. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfliesslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol, fällt die Verbindung aus diesen Lösungsmitteln gewöhnlich ölig aus und krystallisirt erst nach einiger Zeit. Sie löst sich ferner leicht in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte und wird daraus durch Wasser unverändert ausgeschieden. Die Indopheninreaction zeigt das Phenylthiophen mit prachtvoller, zuerst blauvioletter, dann dunkelblauer Farbe schon in der Kälte.

Bei Anwendung der Laubenheimer'schen Reaction trat keine besonders charakteristische Färbung ein. Es schmilzt bei 40—41°.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₈ S
S	19.95	20.00 pCt.

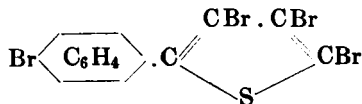
p-Bromphenyltribromthiophen.

Trägt man Phenylthiophen in überschüssiges, gut gekühltes Brom in kleinen Portionen ein, so löst es sich darin unter Zischen und Bromwasserstoffentwicklung auf. Nach dem Verdunsten des Bromüberschusses hinterbleibt die Bromverbindung als weisse, krystallinische Masse, die man zweckmässig aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so weisse, verfilzte Nadeln, die bei 145—146° schmelzen und auch nach mehrfachem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr ändern.

Der Körper ist schwer löslich in heissem Alkohol, etwas leichter in Eisessig, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₄ Br ₄ S
Br	67.17	67.23 pCt.

Die Bromverbindung zeigt grosse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Einschmelzrohr auf 180° trat keine merkbare Zersetzung ein. Nur bei längerem Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung wird sie zu *p*-Brombenzoesäure oxydirt. Die Substanz ist demnach *p*-Bromphenyltribromthiophen



Es wurde versucht, durch Einwirkung berechneter Mengen Brom auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste Phenylthiophen zum Phenyltribromthiophen zu gelangen. Der Versuch verlief aber in etwas anderer Weise. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb ein Oel zurück, das erst nach längerer Zeit zum grössten Theil fest

wurde. Der von anhängendem Oel befreite feste Körper schied sich aus seiner Eisessiglösung bei langsamer Verdunstung in weissen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Kügelchen vom Schmelzpunkt 55—56° aus. Aus der Mutterlauge wurde eine ähnliche, niedriger schmelzende Substanz (bei 33—36°) isolirt, die wir aber nicht weiter untersuchten.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₆ Br ₂ S
Br	49.37	50.32 pCt.

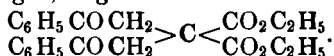
Der Brombestimmung zufolge ist die Verbindung ein nicht ganz reines, zweifach gebromtes Phenylthiophen.

657. W. Kues & C. Paal: Ueber zwei neue Diketonsäuren.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Decbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Mittheilung über die zuerst von C. A. Bischoff dargestellte β -Benzoylisobornsteinsäure erwähnten wir¹⁾ kurz eines krystalinischen Nebenproductes, das bei der Verseifung der durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester entstandenen Verbindung ungelöst zurückbleibt. Dieses Nebenproduct besteht zum grössten Theil aus einem Diketonsäureester, welchem, wie die Untersuchung desselben ergab, folgende Constitution zukommt:



Wir bezeichnen denselben als Diphenacylmalonsäureester²⁾. Der Entstehungsvorgang dieses Körpers muss in der Weise gedeutet werden, dass bei der Einwirkung des Bromacetophenons auf dem Mononatriummalonsäureester eine theilweise Umsetzung in freien Malonsäureester und Dinatriummalonsäureester eintritt, mit welchem letzterem 2 Moleküle Bromacetophenon reagiren: $2\text{CHNa}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Br} = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2 \end{array} > \text{C} < \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} + \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NaBr}$.

Dieselbe Beobachtung einer Umlagerung machten schon früher Bischoff und Rach³⁾, als sie *o*-Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester einwirken liessen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3323.

²⁾ W. Staedel giebt der Gruppe »C₆H₅COCH₂« den Namen »Phenacyl«.
Diese Berichte XVI, 25.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2788.