

### 130. Hans Fiesselmann und Peter Schipprak\*): Über Oxythiophen-carbonsäureester, I. Mitteil.: Über die Anlagerung von Thioglykolsäureester an Fumarsäure-, Maleinsäure- und Acetylendicarbonsäureester\*\*)

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]  
(Eingegangen am 20. März 1954)

Thioglykolsäure-methylester lagert sich unter der katalytischen Wirkung von Piperidin an die Doppelbindung von Fumar- und Maleinsäure-dimethylester unter Bildung des entsprechenden Sulfids an, das mittels Natriummethylats zu 4.5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3) cyclisiert werden kann. Dasselbe Produkt kann auch aus Fumarsäure-dimethylester und Thioglykolsäure-methylester mittels Natriummethylats in einer Stufe erhalten werden. An Acetylendicarbonsäure-dimethylester lagert sich Thioglykolsäure-methylester ebenfalls an; das Anlagerungsprodukt erleidet aber sofort Dieckmannschen Ringschluß zu 3-Oxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen.

Die Anlagerung von Thioglykolsäureester an die Doppelbindung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäureester, Nitrile usw. war in den letzten Jahren öfters Gegenstand eingehender Untersuchungen<sup>1)</sup>. Sie konnte vor allem mit katalytischen Mengen von Piperidin oder auch Natriumalkoholat erreicht werden. Auf diese Weise wurde eine ganze Reihe von Sulfiden hergestellt, die dann durch intramolekulare Esterkondensation nach Dieckmann zu Thiophanon-carbonsäureestern cyclisiert wurden.

Wir untersuchten zunächst die Anlagerung von Thioglykolsäure-methylester an Fumarsäure-dimethylester. Werden die beiden Komponenten im molaren Verhältnis gemischt und mit einigen Tropfen Piperidin versetzt, so tritt unter heftiger Erwärmung und Verflüssigung Reaktion ein. Bei der Destillation im Hochvakuum erhält man das Carbomethoxymethyl- $[\alpha,\beta$ -dicarbomethoxy-äthyl]-sulfid (I) in einer Ausbeute von 66 %.

Verwendet man an Stelle von Fumarsäure-dimethylester den Maleinsäure-dimethylester, so bildet sich dasselbe Sulfid (I) in annähernd gleicher Ausbeute. Offensichtlich tritt zuerst eine *cis-trans*-Umlagerung ein, denn nach Zugabe des Piperidins scheiden sich farblose Nadeln ab, die sich als Fumarsäure-dimethylester erweisen. Auch beim Versetzen von Maleinsäureester allein mit wenig Piperidin kann unter starker Wärmeentwicklung eine nahezu quantitative Umlagerung in Fumarsäureester beobachtet werden.

Ersetzt man das Piperidin durch katalytische Mengen von Natriummethylat, so findet weder in der Kälte noch in der Hitze eine Anlagerung an Fumar- bzw. Maleinsäure-dimethylester statt. Nimmt man jedoch molare Mengen

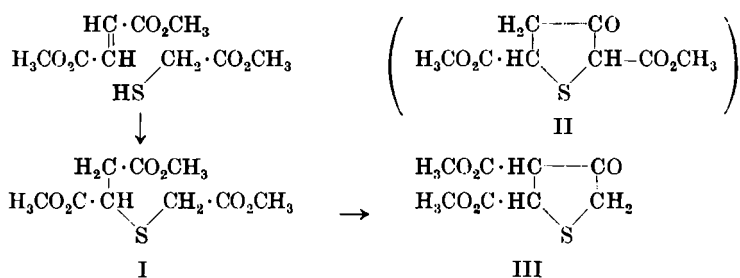
\*) Diplomarb. Erlangen, 1953.

\*\*\*) Die Vortragsankündigung von H. Scheibler „Synthese von Oxythiophen-carbonsäureestern“ zur Nordwestdeutschen Chemie-Dozententagung am 8./9. IV. 1954 veranlaßt uns, unsere bisherigen Versuchsergebnisse zu veröffentlichen.

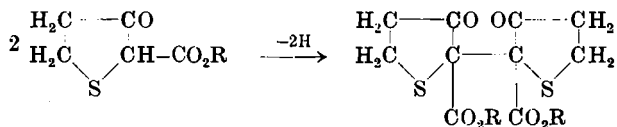
1) a) R. B. Woodward u. R. H. Eastman, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2229 [1946]; b) B. R. Baker, M. V. Querry, S. R. Safir u. S. Bernstein, J. org. Chemistry **12**, 138 [1947]; c) G. B. Brown, M. D. Armstrong, A. W. Moyer, W. P. Anslow, B. R. Baker, M. V. Querry, S. Bernstein u. S. R. Safir, J. org. Chemistry **12**, 160 [1947]; d) R. M. Ross, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3458 [1949].

von Natriummethylat und arbeitet in siedendem Benzol, so erfolgt Anlage-  
 rung, anschließend aber sofort Dieckmannsche Esterkondensation zu einem  
 Dicarbomethoxy-thiophanon in einer Ausbeute von 38%. Mit Eisen(III)-  
 chlorid gibt dieses in alkoholischer Lösung eine tiefrote, bleibende Farbreaktion.  
 Es liefert ein Semicarbazon vom Schmp. 208° und ein 2,4-Dinitro-phenyl-  
 hydrazon vom Schmp. 68°. Dasselbe Dicarbomethoxy-thiophanon bildet sich  
 auch, wenn man das Sulfid I für sich der Dieckmannschen Esterkondensation  
 unter denselben Bedingungen unterwirft. Es entsteht so in 56-proz. Ausbeute.

Für die Konstitution ergeben sich zwei Möglichkeiten. Je nach dem wie  
 der Ringschluß erfolgt, können sich entweder 2,5-Dicarbomethoxy- (II) oder  
 4,5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3) (III) oder Gemische der beiden bilden.



Nach R. B. Woodward und R. H. Eastman<sup>2, 1a)</sup> sowie nach G. B. Brown et. al<sup>2)</sup> lassen sich isomere Thiophanon-3-carbonsäureester mit Hilfe der Eisen(III)-chlorid-Reaktion unterscheiden. Alle Verbindungen bekannter Struktur, die sich in die Gruppe der 4-Carboxyalkyl-thiophanone-(3) einreihen lassen, geben eine beständige rotbraune, rotviolette oder purpurne Färbung, während Abkömmlinge des 2-Carboxyalkyl-thiophanons-(3) rasch verschwindende grüne bis blaue Färbungen aufweisen. Es konnte von den oben genannten Autoren gezeigt werden, daß Verbindungen des letzteren Typs durch Eisen(III)-chlorid sofort zu Dimeren von folgender Struktur dehydriert werden:



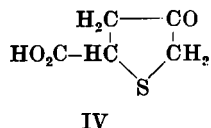
Auch zur Unterscheidung von Isomerengemischen, wie sie meist bei der Cyclisierung erhalten werden, ist die Eisen(III)-chlorid-Reaktion vorzüglich geeignet. Versetzt man ein derartiges Gemisch tropfenweise mit dem Reagens, so verschwindet solange die blaue bis grüne Färbung, bis alles 2-Carboxyalkyl-thiophanon-(3) dehydriert ist, dann erst erscheint die beständige Färbung des 4-Isomeren.

Da unser Dicarbomethoxy-thiophanon mit Eisen(III)-chlorid sofort eine beständige Rotfärbung gibt, kann es sich nicht um ein Isomerengemisch handeln und es muß zur Gruppe der 4-Carboxyalkyl-thiophanone-(3) gehören. Ihm kommt also die Struktur eines 4,5-Dicarbomethoxy-thiophanons-(3) (III) zu<sup>3)</sup>.

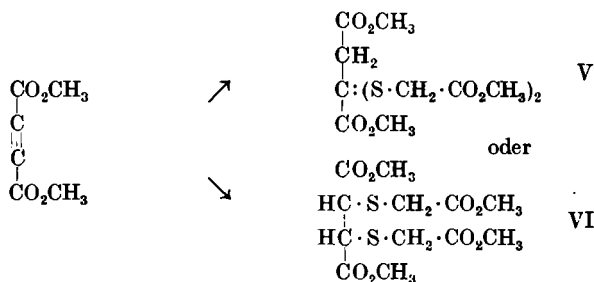
<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. **66**, 849 [1944]; 1. c.<sup>1c</sup>, 162, Anm.

<sup>3)</sup> Die Bezifferung wurde in Anlehnung an die amerik. Autoren gewählt.

Durch Verseifen mit verd. Schwefelsäure<sup>4)</sup> erhält man unter Abspaltung der in  $\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe stehenden Carboxygruppe in 92-proz. Ausbeute das 5-Carboxy-thiophanon-(3) (IV), das erwartungsgemäß keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion zeigt; es gibt ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 172° und läßt sich als einbasige Säure titrieren.



Die Anlagerung von Thioglykolsäureester an eine 3fache Bindung ist bisher noch nicht beschrieben worden. Wir untersuchten diese Reaktion sowohl mit Hilfe von Piperidin als Katalysator, als auch mit Natriumalkoholat und wählten zunächst den leicht zugänglichen Acetylendicarbonsäure-dimethylester<sup>5)</sup> als Ausgangsmaterial. Mittels katalytischer Mengen von Piperidin gelingt es zwei Moll. Thioglykolsäure-methylester an den Acetylendicarbonsäure-dimethylester anzulagern. Die Reaktion wird genau so durchgeführt wie oben für den Fumarsäure-dimethylester angegeben, nur werden von vorne herein zwei Moll. Thioglykolsäureester verwendet. Auch hier geht die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung vor sich. Der Tetracarbonsäureester wird in einer Ausbeute von 45 % erhalten. Die doppelte Anlagerung des Thioglykolsäureesters kann entweder so erfolgen, daß die beiden Schwefelreste an dasselbe Kohlenstoffatom (V) oder an verschiedene Kohlenstoffatome (VI) der 3fachen Bindung des Acetylendicarbonsäureesters treten.



Unsere Arbeiten sind noch nicht so weit fortgeschritten, um eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten treffen zu können. Wir haben uns bemüht, den Ester VI, ausgehend von  $\alpha,\beta$ -Dibrombernsteinsäure-dimethylester und Thioglykolsäure-methylester, zu synthetisieren, hatten aber bisher wenig Erfolg. Bei der Umsetzung in Methanol mittels Natriummethylats erhielten wir neben Fumarsäure-dimethylester<sup>6)</sup> wohl ein rötliches Öl, das zwischen 133–138°/0.4 Torr übergang und sich zu einer farblosen Säure vom Schmp. 119° verseifen ließ, aber die Schwefelwerte für beide Verbindungen lagen zu tief.

Für den Ester V sehen wir eine Möglichkeit der Synthese in der Umsetzung von Oxal-essigester mit Thioglykolsäureester. Wir konnten nämlich feststellen, daß  $\beta$ -Ketosäure-

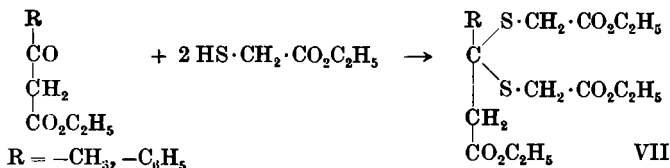
<sup>4)</sup> Vergl. hierzu P. Karrer u. H. Schmid, *Helv. chim. Acta* **27**, 126 [1944].

<sup>5)</sup> Ch. Moureu u. J. Ch. Bongrand, *Ann. Chim.* **14**, 11 [1920]; G. H. Jeffrey u. A. I. Vogel, *J. chem. Soc.* [London] **1948**, 678.

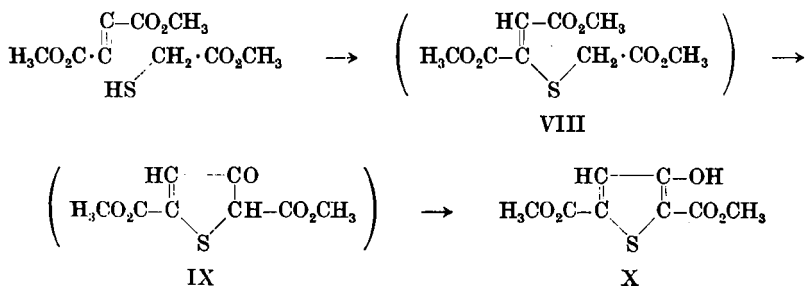
<sup>6)</sup> Vergl. hierzu die vergeblichen Versuche von A. Rosenheim u. W. Stadler, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **38**, 2687 [1905], aus  $\alpha,\beta$ -Dibrombernsteinsäure und Natriumhydrogensulfid, die Dithioweinsäure zu erhalten, wobei ebenfalls die Bildung von Fumarsäure festgestellt wurde.

ester, wie Acetessigester und Benzoylessigester unter bestimmten Bedingungen mercaptolartige Verbindungen der Konstitution VII liefern<sup>7)</sup>.

Die entsprechenden Versuche mit Oxalessigester wurden vor kurzem in Angriff genommen, so daß wir erst später darüber berichten können.



Völlig anders verläuft nun die Anlagerung von Thioglykolsäure-methylester an Acetylendicarbonsäure-dimethylester unter Verwendung molarer Mengen von Natriummethylat als Kondensationsmittel. Auch bei Anwendung eines Überschusses von Thioglykolsäureester wird immer nur 1 Mol. angelagert; der zunächst gebildete ungesättigte Thioäther VIII erleidet unter der Wirkung des Natriummethylats so schnell eine Dieckmannsche Esterkondensation, daß sich ein zweites Mol. Thioglykolsäureester nicht mehr anlagern kann. Bei dem Cyclisierungsprodukt kann es sich nur um einen Oxythiophencarbonsäureester handeln. Da bisher ein Ringschluß zwischen einer Carboxy-alkylgruppe und einer an einer Doppelbindung stehenden CH-Gruppe noch nicht beobachtet wurde<sup>8)</sup>, muß angenommen werden, daß hier der Ringschluß zwischen einer Carbomethoxygruppe und der dem Schwefel benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe erfolgt und daß sich das entstehende Zwischenprodukt IX sofort zum 3-Oxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen (X) stabilisiert.



Die in etwa 90-proz. Ausb. erhaltene Verbindung X zeigt in wäßrig-methanolischer Lösung eine prächtige, grüngelbe Fluoreszenz, die auch in sehr starker Verdünnung noch wahrnehmbar ist. In alkoholischer Lösung gibt sie mit Eisen(III)-chlorid eine beständige blauviolette Farbreaktion. In verd. Natronlauge löst sie sich in der Kälte mit schwach gelber Farbe. Mit Semicarbazidacetat und schwefelsaurer 2.4-Dinitro-phenylhydrazinlösung konnten keine Umsetzungen beobachtet werden, was darauf hindeutet, daß die isomere Ketoform IX gegenüber der stabilen Oxythiophenform X nicht in Erscheinung tritt.

<sup>7)</sup> H. Fiesselmann u. G. Pfeiffer, Über Oxythiophencarbonsäureester, III. Mitteil.: Chem. Ber. 87, 848 [1954].

<sup>8)</sup> Vergl. hierzu auch H. Henecka, Chemie der β-Dicarbonylverbindungen, Berlin 1950, S. 145.

## Beschreibung der Versuche\*)

Thioglykolsäure-methylester: Ein Gemisch von 150 g (113 ccm) käuflicher 95-proz. Thioglykolsäure, 200 ccm Methanol, 300 ccm Chloroform und 20 ccm konz. Schwefelsäure wird unter Verwendung eines Soxhlet-Apparates 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. In die Hülse werden 90 g wasserfreies Magnesiumsulfat gegeben. Die erhaltene Lösung wird anschließend zweimal mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel, nach dem Trocknen über Natriumsulfat, über eine Kolonne abdestilliert. Der ölige Rückstand wird i. Vak. rektifiziert. Der Ester geht bei 55°/20 Torr über; Ausb. 130 g (80% d.Th.).

Carbomethoxymethyl- $[\alpha,\beta$ -dicarbomethoxy-äthyl]-sulfid (I): Zu 26.5 g (0.25 Mol) Thioglykolsäure-methylester und 36 g (0.25 Mol) Fumarsäure-dimethylester fügt man in einem 250-ccm-Rundkolben unter Umschwenken und Eiskühlung nach und nach vorsichtig 20 Tropfen Piperidin hinzu. Hierbei tritt unter starker Erwärmung vollständige Verflüssigung des zuerst festen Kolbeninhaltes ein. Nach 1stdg. Stehenlassen gibt man 40 ccm Dioxan oder dieselbe Menge absol. Benzol hinzu und kocht dann das Ganze 12 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß. Anschließend wird mit Wasser, verd. Natronlauge und nochmals mit Wasser gewaschen, die Benzollösung über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der zurückbleibende gelbe, ölige Rückstand wird i. Hochvak. rektifiziert. Zu Beginn der Destillation scheiden sich meist in Kühler und Vorlage noch Kristalle von Fumarsäure-dimethylester ab. Der Thioäther geht bei 0.2 Torr als wasserklare, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch zwischen 152° und 154° über; Ausb. 41 g (66% d.Th.).

$C_9H_{14}O_6S$  (250.3) Ber. C 43.09 H 5.64 Gef. C 43.37 H 5.88

Mit Maleinsäure-dimethylester erhält man unter den gleichen Reaktionsbedingungen denselben Thioäther in annähernd der gleichen Ausbeute wie oben.

4.5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3) (III)<sup>b</sup>). a) aus Fumarsäure-dimethylester und Thioglykolsäure-methylester: In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Stickstoffeinleitungsrohr versehen ist, werden 16.5 g (0.3 Mol) alkoholfreies Natriummethylat in 50 ccm absol. Benzol suspendiert. Unter Rühren und Einleiten von Stickstoff läßt man 32 g (0.3 Mol) Thioglykolsäure-methylester, gelöst in 30 ccm absol. Benzol, und anschließend 43 g (0.3 Mol) Fumarsäure-dimethylester, gelöst in 250 ccm absol. Benzol zutropfen. Nach Zugabe von 5–6 Tropfen absol. Methanol wird auf dem Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der tiefbraune Kolbeninhalt mit Wasser ausgeschüttelt; beim Ansäuern der wäßrigen Extrakte mit verd. Schwefelsäure scheidet sich ein braunes Öl ab. Dieses wird in Benzol aufgenommen und die wäßrige Schicht noch mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand an der Ölpumpe rektifiziert. Hierbei geht das 4.5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3) als gelbes, zähes Öl von äußerst unangenehmem Geruch bei 141–143°/0.3 Torr über; Ausb. 23.5 g (38% d.Th.).

b) aus  $\alpha$ -Carbomethoxymethyl- $[\alpha,\beta$ -dicarbomethoxy-äthyl]-sulfid: In derselben Apparatur wie oben werden 8.5 g (0.15 Mol) Natriummethylat in 100 ccm absol. Benzol suspendiert. Unter Wasserkühlung und kräftigem Rühren läßt man langsam eine Lösung von 35 g (0.14 Mol) des Sulfids I in 120 ccm absol. Benzol zutropfen. Dabei bemerkt man eine leichte Erwärmung; gleichzeitig färbt sich das Reaktionsgemisch gelb und schließlich tiefbraun. Dann wird noch 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht wie oben angegeben. Man erhält so 17 g (56% d.Th.) 4.5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3).

Das Thiophanon(III) gibt in alkohol. Lösung mit wäßr. Eisen(III)-chlorid-Lösung eine bleibende, tiefrote Farbreaktion. Es löst sich glatt in verd. Natronlauge und läßt sich mit Säure wieder ausfällen. Eine alkohol. Lösung entfärbt Bromwasser momentan.

$C_8H_{10}O_6S$  (218.2) Ber. C 44.03 H 4.62 Gef. C 44.01 H 4.75

\*) Alle Schmelzpunkte unkorrigiert.

Semicarbazon: Zu einer wäßr.-methanol. Lösung von 1 g 4.5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3) gibt man 1 g Semicarbazid-hydrochlorid und 1.5 g Natriumacetat und erwärmt  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen kristallisiert das Semicarbazon aus. Es kann aus Äthanol umkristallisiert werden und bildet dann farblose Stäbchen vom Schmp. 208°. Ausb. 0.9 g (72% d.Th.).

$C_9H_{13}O_6N_3S$  (275.3) Ber. N 15.27 Gef. N 14.81

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: 1 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin wird unter vorsichtigem Erwärmen in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Hierzu fügt man langsam 40 ccm Methanol. Zu dem noch warmen Gemisch gibt man eine Lösung von 1 g 4.5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3) in 10 ccm Methanol. Über Nacht scheidet sich das Dinitrophenylhydrazon in einer Ausbeute von 0.8 g (44% d.Th.) ab. Es kristallisiert aus Methanol in Form orangefarbener Blättchen vom Schmp. 68°.

$C_{14}H_{14}O_8N_4S$  (398.3) Ber. N 14.07 Gef. N 14.34

5-Carboxy-thiophanon-(3) (IV): 3 g 4.5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3) werden mit 25 ccm 10-proz. Schwefelsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Bereits nach kurzer Zeit entsteht eine homogene Lösung. Nach dem Erkalten wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Es hinterbleiben 1.85 g (92% d.Th.) leicht gelbgefärbtes, krist. 5-Carboxy-thiophanon-(3). Durch Umkristallisieren aus Benzol/Dioxan (4:1) wird es in Form farbloser Prismen vom Schmp. 134° erhalten. Das 5-Carboxy-thiophanon-(3) ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol und Petroläther. Mit Eisen(III)-chlorid tritt keine Farb-reaktion ein.

$C_5H_6O_3S$  (146.2) Ber. C 41.08 H 4.14 Gef. C 41.07 H 4.35

Neutralisationsäquivalent: Ber. 146.16 Gef. 145.05

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: 1 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin wird in 25 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit 100 ccm Wasser verdünnt. Dazu werden 0.75 g 5-Carboxy-thiophanon-(3) in wenig Alkohol/Wasser-Gemisch gegeben. Nach einigem Stehenlassen wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Aus 80-proz. Methanol erhält man rotbraune Blättchen vom Schmp. 172°; Ausb. 0.85 g (52% d.Th.).

$C_{11}H_{10}O_6N_4S$  (326.3) Ber. N 17.17 Gef. N 16.85

Tetracarbonsäureester V oder VI: Zu einem Gemisch von 14.2 g (0.1 Mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 21.2 g (0.2 Mol) Thioglykolsäure-methylester gibt man unter Umschwenken und Kühlung mit Eiswasser vorsichtig 2 Tropfen Piperidin. Dabei tritt starke Erwärmung ein. Nach dem Abkühlen werden weitere 2 Tropfen zugegeben usw., bis insgesamt 12 Tropfen Piperidin hinzugefügt sind. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 30 ccm absol. Benzol versetzt und 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die gelbgefärbte Lösung mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Benzol abgedampft. Das hinterbleibende, schwach gelbgefärbte, krist. Rohprodukt liefert aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 84°. Ausb. 16 g (45% d.Th.). Die Substanz ist in Benzol leicht, in Äther und Methanol in der Kälte schwer löslich. Mit Eisen(III)-chlorid tritt keine Farb-reaktion ein.

$C_{12}H_{18}O_8S_2$  (354.4) Ber. C 40.68 H 5.12 Gef. C 40.47 H 5.21

3-Oxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen (X): In der oben beschriebenen Apparatur werden 5.4 g (0.1 Mol) alkoholfreies Natriummethylat in 50 ccm absol. Benzol suspendiert. Unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff läßt man eine Lösung von 10.6 g (0.1 Mol) Thioglykolsäure-methylester in 150 ccm Benzol und anschließend eine Lösung von 14.2 g (0.1 Mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 150 ccm Benzol hinzutropfen. Zur Reaktionseinleitung werden einige Tropfen absol. Methanols zugegeben; nach 3stdg. Kochen auf dem Wasserbad unter Rückfluß bildet der Kolbeninhalt einen dicken braunen Brei. Dieser wird in Eiswasser eingegossen und die Benzol-schicht noch zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßr. Auszüge werden unter Kühlung langsam mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich sofort ein voluminöser, gelber Niederschlag bildet. Nach dem Trocknen wurden 20.5 g Rohprodukt erhalten (Rohausbeute 94% d.Th.). Nach dem Umkristallisieren aus 70-proz. Methanol und anschließend aus Wasser erhält man farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 111°.

Löst man eine Spur 3-Oxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen in Alkohol und verdünnt mit Wasser, so tritt eine gelbgrüne Fluorescenz auf, die auch noch bei sehr starker Verdünnung wahrnehmbar ist. Die Substanz löst sich sehr gut in Alkohol, weniger gut in Benzol oder Äther. Sie löst sich in verd. Natronlauge mit schwach gelber Farbe und läßt sich mit Säure wieder ausfällen. Eine alkohol. Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid eine starke, beständige blaurote Farbreaktion. Bromwasser wird von der alkohol. Lösung langsam entfärbt.

$C_8H_8O_5S$  (216.2) Ber. C 44.44 H 3.73 Gef. C 44.59 H 3.78

### 131. Hans Fiesselmann, Peter Schipprak und Lorenz Zeitler: Über Oxythiophen-carbonsäureester, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: Synthese und Reaktionen von 3-Oxy-thiophen-carbonsäure-(2)-estern

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]  
(Eingegangen am 20. März 1954)

Es wird über einige Reaktionen des 3-Oxy-thiophen-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylesters berichtet. Aus Propiolsäureester und Phenylpropiolsäureester werden mit Thioglykolsäureestern 3-Oxy-thiophen-carbonsäure-(2)-ester erhalten. Einige Reaktionen der letzteren werden beschrieben.

Wir haben darüber berichtet, daß sich Thioglykolsäureester in verschiedener Weise an Acetylendicarbonsäureester anlagern kann<sup>1)</sup>. In Gegenwart von Piperidin erhält man ein doppeltes Anlagerungsprodukt, in Gegenwart von Natriumalkoholat ein einfaches, das aber sofort Dieckmannsche Esterkondensation erleidet und in einen Oxythiophendicarbonsäureester übergeht.

Wir hatten so aus Thioglykolsäure-methylester und Acetylendicarbonsäure-methylester das 3-Oxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen (I) erhalten. Wir wollen im folgenden über einige Reaktionen dieser interessanten Verbindung berichten. Wie bereits früher erwähnt, erhält man mit Eisen(III)-chlorid eine intensive, blaurote Farbreaktion, die, ebenso wie das Ausbleiben einer Umsetzung mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin, darauf hindeutet, daß die Oxythiophen-Form vorliegt. Die Oxygruppe läßt sich auch ohne weiteres mit Diazomethan methylieren, wobei sich das 3-Methoxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen (II) bildet, das erwartungsgemäß keine Farbreaktion mehr mit Eisen(III)-chlorid gibt. Beim Verseifen mit heißer verd. Natronlauge entsteht hieraus die entsprechende freie Dicarbonsäure, das 3-Methoxy-2.5-dicarboxy-thiophen (III). Es löst sich glatt in Hydrogencarbonatlösung auf und läßt sich als zwei-basige Säure titrieren. Ferner läßt sich die Oxygruppe in Benzollösung mit Acetylchlorid unter Zusatz von Magnesiumspänen acetylieren, so daß ein 3-Acetoxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen (IV) entsteht.

Wird Verbindung I mit heißer verd. Natronlauge behandelt, so werden nicht nur die beiden Estergruppen verseift, sondern es tritt gleichzeitig Decarboxylierung ein. Hierbei kann entweder 3-Oxy-5-carboxy-thiophen (V) oder 3-Oxy-2-carboxy-thiophen entstehen. Letzteres wurde, wie weiter unten

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H. Fiesselmann u. P. Schipprak, Chem. Ber. 87, 835 [1954], voranstehend.