

Karl Dimroth, Gerhard Pohl¹⁾ und Hartmut Follmann²⁾

Die Synthese von Derivaten des 3-Oxepins und des Furans durch eine zweifache Wittig-Reaktion

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

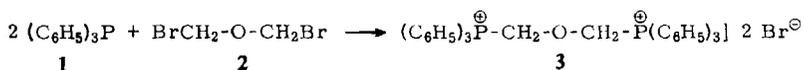
(Eingegangen am 2. August 1965)

■ Darstellung und Eigenschaften des Dimethyläther- α,α' -bis-triphenylphosphoniumbromids und dessen Kondensation zu Derivaten des Oxepins und Furans werden beschrieben.

■ Während die Synthese einfacher Vinyläther durch Wittig-Reaktion aus α -Alkoxy-triphenylphosphoranen mit Carbonylverbindungen³⁾ seit längerem bekannt ist, wurden Divinyläther mit je einer Doppelbindung beiderseits des Sauerstoffatoms auf diesem Wege noch nicht dargestellt. In dieser Mitteilung beschreiben wir die Darstellung und Eigenschaften von Dimethyläther- α,α' -bis-triphenylphosphoniumbromid (3) und dessen Umsetzungen mit Dicarbonylverbindungen zu Derivaten des Oxepins und des Furans.

1. Darstellung und Eigenschaften von Dialkyläther-bis-triphenylphosphoniumsalzen

Dimethyläther- α,α' -bis-triphenylphosphoniumbromid (3) bildet sich mit 90% Ausbeute durch gemeinsames Erhitzen von Triphenylphosphin (1) mit α,α' -Dibromdimethyläther (2) ohne Lösungsmittel:



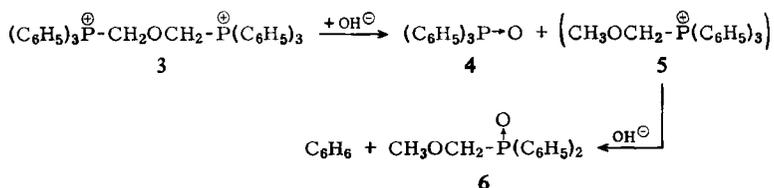
Wie auch andere am α -C-Atom durch Heteroatome substituierte Phosphoniumsalze⁴⁾ ist das Bis-phosphoniumbromid 3 empfindlich gegen wäßriges Alkali, von dem es schon bei Raumtemperatur hydrolysiert wird. Der Abbau verläuft hier anders als beim Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid⁴⁾, wo unter Abspaltung eines Phenylrestes Methoxymethyl-diphenylphosphinoxid entsteht. Aus 3 erhält man unter analogen Bedingungen neben etwas Dimethyläther und Benzol 38% Triphenylphosphinoxid (4) und 49% Methoxymethyl-diphenylphosphinoxid (6). Der Angriff eines OH^{\ominus} -Ions an einem der beiden Phosphoratome führt also zunächst unter Spaltung der P-CH_2 -Bindung zu Triphenylphosphinoxid und Methoxymethyl-triphenylphosphonium-Ion (5), das dann mit weiterem Alkali nach dem bekannten Prinzip zu Methoxymethyl-diphenylphosphinoxid und Benzol abgebaut wird.

1) G. Pohl, Dissertat., Univ. Marburg (Lahn) 1961.

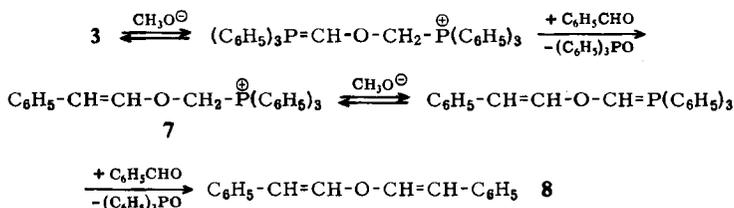
2) H. Follmann, Dissertat., Univ. Marburg (Lahn) 1964.

3) S. G. Levine, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6150 (1958); G. Wittig und M. Schlosser, Chem. Ber. **94**, 1373 (1961); G. Wittig, W. Böll und K. H. Krück, Chem. Ber. **95**, 2514 (1962).

4) M. Schlosser, Angew. Chem. **74**, 291 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 266 (1962).



Durch wasserfreie Alkoholate wird das Bis-phosphoniumsalz **3** langsam und nur teilweise deprotoniert, wie sich durch die acidimetrische Titration der noch vorhandenen freien Base erkennen läßt. Daher ist es auf diese Weise auch nicht möglich, das Bis-Ylen zu erhalten. Auch die Reaktion des Bis-phosphoniumsalzes mit Carbonylverbindungen in Gegenwart von Basen verläuft nur langsam. Mit Benzaldehyd und Natriummethylat in Methanol reagiert es bei Raumtemperatur noch nicht merklich; erst nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluß tritt die erwartete Umsetzung zum Distyryläther (**8**)⁵⁾ ein:

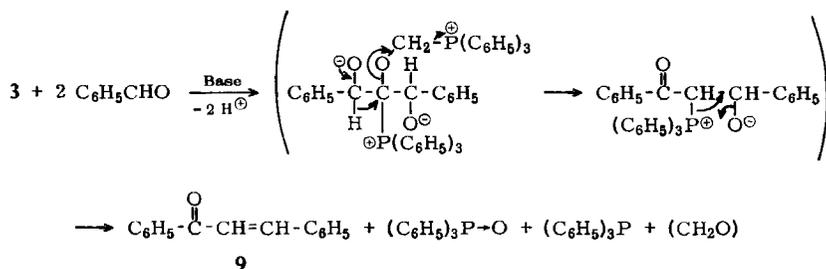


Unterbricht man die Reaktion durch Zugabe von Säure, so lassen sich nur Anfangs- und Endprodukte, aber keine Zwischenstufen fassen. Da es auch nicht gelang, das Bis-phosphoniumsalz in zwei Stufen, zunächst mit einem Unterschuß an Alkoholat und der Zugabe des einen und nach Zugabe weiteren Alkoholats eines anderen Aldehyds zu einem unsymmetrisch substituierten Aryldivinyläther umzusetzen, nehmen wir an, daß die Kondensation des zweiten Mols Aldehyds schneller verläuft als die des ersten. Das vermutliche Zwischenprodukt **7** scheint also reaktionsfähiger zu sein als das Bis-phosphoniumsalz.

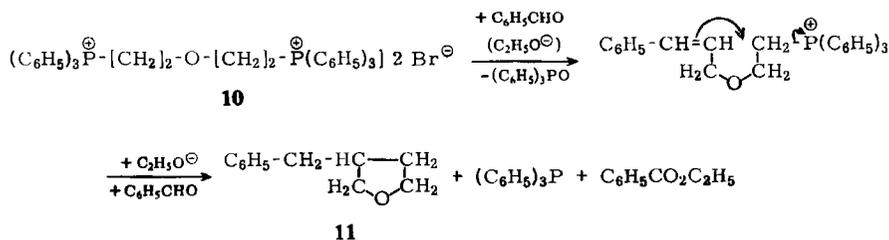
Der Versuch, aus dem in Äther suspendierten Bis-phosphoniumsalz durch die stärkere Base Butyllithium das Bis-Ylen zu erhalten, führte zu einem unerwarteten Ergebnis: man erhält zunächst eine tiefrote Lösung, die mit Benzaldehyd aber nicht **8** liefert, vielmehr läßt sich mit 77% Ausb. Benzalacetophenon (**9**) neben etwa gleichen Mengen Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid isolieren. Dieser Reaktionsverlauf ist nur verständlich, wenn man annimmt, daß zwei Moleküle Benzaldehyd am gleichen anionischen C-Atom angegriffen haben. Das vermutete Zwischenprodukt spaltet unter Wanderung des Hydrid-Ions den Rest $\text{O}^\ominus-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ab, der sofort in Triphenylphosphin und Formaldehyd zerfällt⁶⁾, außerdem erleidet es eine normale Wittig-Reaktion unter Bildung des Olefins und Triphenylphosphinoxid. Von den zu erwarteten Reaktionsprodukten ließ sich nur Formaldehyd nicht isolieren; wahrscheinlich wird er unter den stark basischen Bedingungen sofort polymerisiert.

⁵⁾ K. Dimroth, H. Follmann und G. Pohl, Chem. Ber. **99**, 642 (1966), nachstehend.

⁶⁾ H. Hoffmann, Angew. Chem. **72**, 77 (1960).

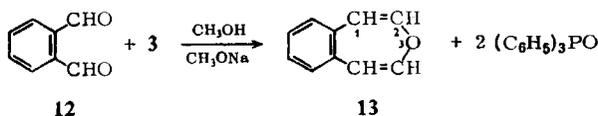


Ähnlich wie 3 läßt sich auch aus β,β' -Dibrom-diäthyläther und Triphenylphosphin ein Bis-triphenylphosphoniumsalz (10) vom Schmp. 281–284° mit 75% Ausb. erhalten. Mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumalkoholat reagiert es jedoch nicht im Sinne einer zweifachen Wittig-Reaktion. Man erhält vielmehr neben etwa gleichen Mengen Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid eine bei 120°/12 Torr siedende Flüssigkeit, deren Analyse die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ ergibt. Nach dem IR-Spektrum handelt es sich um einen phenylsubstituierten Äther. Wir nehmen an, daß zunächst eine normale Wittig-Kondensation eingetreten, dann aber unter Addition eines Hydrid-Ions und Abspaltung von Triphenylphosphin 3-Benzyl-tetrahydrofuran (11) entstanden ist:



2. Kondensationen des Dimethyläther- α,α' -bis-triphenylphosphoniumbromids (3) mit Dicarboxylverbindungen

Setzt man das Bis-triphenylphosphoniumsalz 3 mit Phthalaldehyd (12) und Natriummethylat in wenig Methanol um, so erhält man in etwa 55-proz. Ausbeute 3-Benzoxepin (13)⁷⁾:



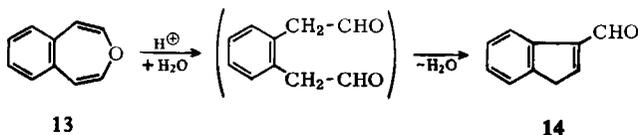
Im NMR-Spektrum findet man neben den 4 Phenylprotonen je ein Dublett der beiden Protonen in α - und β -Stellung zum Äthersauerstoff bei 4.50 bzw. 5.15 ppm, $J = 7$ Hz, wie für *cis*-ständige Protonen an Doppelbindungen charakteristisch⁵⁾. Eine scharfe IR-Doppelbande bei 1675 und 1640/cm (CCl_4) schreiben wir den Enoläther-Doppelbindungen des Siebenringes zu. Auffallend ist die scharfe und intensive Ätherbande bei 1050/cm, die man fast gleich beim 4.5-Dihydroxy-oxepin¹⁾ findet.

⁷⁾ K. Dimroth und G. Pohl, Angew. Chem. 73, 436 (1961).

Das UV-Spektrum in Äthanol besitzt 2 Maxima bei 237.5 nm ($\epsilon = 47200$) und 245.5 nm ($\epsilon = 39400$). Die zitronengelbe Farbe verdankt **13** einer breiten, nach langen Wellen absinkenden Absorption im Bereich über 400 nm, aus der sich drei wenig ausgeprägte Maxima bei 390 nm ($\epsilon = 250$), 415 nm ($\epsilon = 180$) und 445 nm ($\epsilon = 48$) hervorheben.

Bei der katalytischen Hydrierung entsteht 1.2.4.5-Tetrahydro-3-benzoxepin, identisch mit einer von Noelle⁸⁾ aus 1.2-Bis- $[\beta$ -hydroxy-äthyl]-benzol und konz. Schwefelsäure hergestellten Verbindung. Durch verdünnte Laugen und stark verdünnte Säuren wird 3-Benzoxepin nicht angegriffen. Im Gegensatz zu 3-Benzoxepin-dicarbonsäure-(2.4) und deren Estern⁹⁾ ändert sich das Absorptionsspektrum nicht beim Lösen in alkoholischer Salzsäure. Mit stärkeren Säuren zersetzt es sich dagegen rasch unter Verharzung. Ein stabiles Salz konnten wir hier nicht erhalten.

Gibt man zur alkoholischen Lösung des 3-Benzoxepins einige Tropfen konz. Salzsäure und setzt dann eine alkoholische Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin zu, so entsteht ein Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 230° (Zers.)⁷⁾, in welchem wir nach Analyse und Bildungsweise das des Inden-aldehyds-(3) (**14**) vermuten. Seine Bildung ist der von Cyclopenten-(1)-aldehyd-(1) aus 4.5-Dihydro-oxepin analog¹⁾.

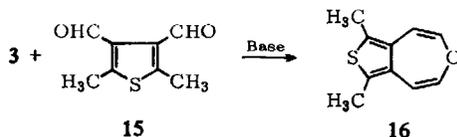


Beim Behandeln von **13** mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird — ähnlich wie beim 3-Benzoxepin-dicarbonsäure-(2.4)-ester — nur 1 Mol. Brom addiert. Überraschend ist, daß man auch bei der Addition von Chlor nur ein farbloses, öliges Dichlorid erhält, das beim Kochen mit Zinkstaub in Methanol wieder **13** liefert. Der 2.4-Dicarbonsäureester gibt unter den gleichen Bedingungen ein kristallisiertes Tetrachlorid.

Eine Addition von Diazomethan, wie wir sie beim 3-Benzthiepin-dicarbonsäure-(2.4)-ester beobachtet hatten¹⁰⁾, findet weder beim 3-Benzoxepin noch bei seinen 2.4-Dicarbonsäureestern statt.

Beim Erhitzen von 3-Benzoxepin im geschlossenen Rohr auf 200° konnte kein Naphthalin erhalten werden und beim Behandeln mit Wasserdampf bei 150–160° entstand kein Naphthol. In beiden Fällen wurde neben Verteerungsprodukten nur unverändertes 3-Benzoxepin isoliert.

2.5-Dimethyl-thiophen-dialdehyd-(3.4) (**15**) konnten wir ähnlich wie Phthalaldehyd mit **3** zu 9% 6.8-Dimethyl-thieno[3.4-*d*]oxepin (**16**) kondensieren:



8) W. Noelle, Dissertat., Univ. Marburg (Lahn) 1962.

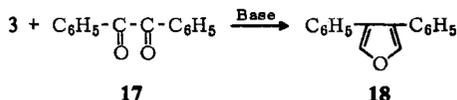
9) K. Dimroth und H. Freyschlag, Chem. Ber. **90**, 1623 (1957).

10) K. Dimroth und G. Lenke, Chem. Ber. **89**, 2608 (1956).

16 ist im Gegensatz zu **13** farb- und geruchlos. Es besitzt ein Absorptionsmaximum bei 247 nm ($\epsilon = 36800$).

Der bisher unbekannte Dialdehyd **15** entsteht glatt¹¹⁾ aus 2,5-Dimethyl-thiophen durch Chlormethylierung zu 2,5-Dimethyl-3,4-bis-chlormethyl-thiophen (78%), das man mit Natriumäthylat in 2,5-Dimethyl-3,4-bis-äthoxymethyl-thiophen (87%) überführt; dieses gibt in Chloroform mit N_2O_4 in 81-proz. Ausb. den Dialdehyd.

Das Kondensationsprinzip läßt sich auch zur Synthese eines Furan-Derivates verwenden. Wir erhielten aus **3** und Benzil (**17**) in tert.-Butylalkohol unter Zusatz von Kalium-tert.-butylat in rascher Reaktion etwa 30% 3,4-Diphenyl-furan (**18**)¹²⁾.



Beschreibung der Versuche

Dimethyläther- α,α' -bis-triphenylphosphoniumbromid (**3**): 86 g (0.33 Mol) reines *Triphenylphosphin* werden mit 31 g (0.15 Mol) frisch dest. *α,α' -Dibrom-dimethyläther*¹³⁾ in einem Weithalskolben verrührt und im Ölbad erhitzt. Bei 100° beginnt die Mischung langsam zu erstarren und nach 30 Min. bei 180° ist die Salzbildung beendet. Das feingepulverte Salz wird 2 Stdn. mit wasserfreiem Benzol extrahiert und 1 Tag i. Vak. bei 120° getrocknet. Ausb. 100 g (90%). Das blaßgelbe Salz vom Schmp. 270–280° ist in dieser Form für präparative Zwecke rein genug. Umlösen aus HBr-saurem Wasser oder Chloroform gibt farblose Kristalle vom Schmp. 290–294°.

$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{OP}_2\text{]Br}_2$ (728.5) Ber. C 62.66 H 4.70 Br 21.94 Gef. C 62.29 H 4.70 Br 21.82

Das *Bis-tetraphenylborat* wird aus der äthanol. Lösung des Dibromids durch *Natrium-tetraphenylborat* gefällt; Nadeln vom Schmp. 220–222° (aus Dimethylformamid/Wasser).

Hydrolyse des Bis-phosphoniumsalzes 3: Zu 29 g (40 mMol) **3** in 200 ccm Wasser gibt man 100 ccm 2*n* NaOH. Die Lösung trübt sich sofort und scheidet einen flockigen Niederschlag und ein Öl ab. Der Niederschlag ist *Triphenylphosphinoxid* (**4**) vom Schmp. 155–156° (aus Cyclohexan/Benzol); Ausb. 8.3 g (30 mMol). Das abgetrennte Öl erstarrt in der Kälte und wird nach Fällen mit Äther aus Chloroform und Umkristallisieren aus Cyclohexan/Benzol kristallin, Schmp. 112–113°. 9.2 g (39 mMol) rohes *Methoxymethyl-diphenylphosphinoxid* (**6**).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$ (246.3) Ber. C 68.29 H 6.14 P 12.58

Gef. C 68.58 H 5.89 P 12.92 Mol.-Gew. 260 (osmometr. in Benzol)

Benzol und eine Spur *Dimethyläther* können isoliert werden, wenn die Hydrolyse von **3** unter Rühren, Überleiten von Stickstoff und Ausfrieren in einer angeschlossenen Kühlfalle vorgenommen wird.

Reaktion von **3** mit Benzaldehyd und Natriummethylat: vgl. l. c.⁵⁾

Reaktion von 3 mit Benzaldehyd und Butyllithium: 18.2 g (25 mMol) gut getrocknetes **3** werden im Dreihalskolben in 400 ccm absol. Äther suspendiert; unter Stickstoff tropft man 60 mMol einer benzol. Lösung von *Butyllithium* zu. Die Suspension färbt sich tief rotbraun

¹¹⁾ C. H. Kutzke, Dissertat., Univ. Marburg (Lahn) 1961; G. Ortner, Dissertat., Univ. Marburg (Lahn) 1960.

¹²⁾ H. J. Baker und W. Stevens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 423 (1940).

¹³⁾ M. Beeby und F. Mann, J. chem. Soc. [London] 1949, 1802.

und kommt fast zum Sieden. Nach 8stdg. Rühren ist **3** fast völlig in Lösung gegangen. 10.6 g (100 mMol) *Benzaldehyd* werden zugetropft. Nach 2stdg. Erwärmen unter Rückfluß erhält man eine gelbe Lösung mit hellem Bodenkörper; dieser enthält 2 g nicht umgesetztes **3**, 4.6 g (16.5 mMol) *Triphenylphosphinoxid* und braunes Harz. Das Filtrat wird nach Abziehen der Lösungsmittel i. Vak. destilliert. Neben etwa 1 ccm *Benzaldehyd* erhält man ein Substanzgemisch vom Sdp._{0,1} 140—170°, das in Äther mit 10 ccm *Methyljodid* versetzt wird und dabei 8.0 g (19 mMol) *Triphenylmethylphosphoniumjodid* vom Schmp. 180° abscheidet. Das Filtrat gibt nach Einengen 3.5 g (19 mMol) *Benzalacetophenon* (**9**) vom Schmp. 56—57° (aus Methanol), das im Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat keine Depression zeigt; Ausb. 77%, bez. auf 22 mMol umgesetztes **3**. Setzt man nur 50 mMol *Benzaldehyd* ein, geht die Ausb. an 9 auf 1.7 g (37%) zurück.

Diäthyläther-β,β'-bis-triphenylphosphoniumbromid (**10**) wird analog **3** aus 23.2 g (0.10 Mol) frisch dest. *β,β'-Dibrom-diäthyläther*¹⁴⁾ und 58.0 g (0.22 Mol) *Triphenylphosphin* dargestellt, wobei die Mischung bis 220° erhitzt wird. Das braune Rohprodukt wird mehrfach aus Chloroform umkristallisiert und i. Vak. getrocknet: 56 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 281—284°.

C₄₀H₃₈OP₂Br₂ (756.5) Ber. C 63.50 H 5.06 Br 21.13 Gef. C 64.00 H 4.60 Br 21.35

Reaktion von 10 mit Benzaldehyd: Zu 15.3 g (20 mMol) trockenem **10** in 100 ccm absol. Äthanol fügt man nacheinander die Lösung von 0.92 g (40 mg-Atom) *Natrium* und 4.2 g (40 mMol) *Benzaldehyd* in je 40 ccm Äthanol. Nach mehrtäg. Stehen bei Raumtemp. und Abziehen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand mit Petroläther extrahiert, wobei NaBr sowie 4.8 g (17 mMol) *Triphenylphosphinoxid* ungelöst bleiben. Aus dem Extrakt kristallisieren 4.3 g (16 mMol) *Triphenylphosphin*, nach dessen Abtrennung der Rückstand i. Vak. destilliert wird. Man erhält 1.3 g (8 mMol) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 120° und n_D 1.5350: *3-Benzyl-tetrahydrofuran* (**11**).

C₁₁H₁₄O (162.2) Ber. C 81.44 H 8.70 Gef. C 81.60 H 8.66

3-Benzoxepin (**13**): In einem Dreihalskolben werden 36.4 g (50 mMol) gut getrocknetes **3** unter Rühren in 150 ccm absol. Methanol gelöst und mit 110 mMol *Natriummethylat* in Methanol tropfenweise versetzt. Die Lösung färbt sich dabei orange. Unter trockenem Stickstoff werden 6.7 g (50 mMol) *Phthalaldehyd* in 80 ccm absol. Methanol zugetropft, 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und schließlich 5 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Nach Abziehen des Methanols wird der braune Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Man fängt das Destillat in Eiswasser auf. Das Destillat wird mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt getrocknet; den gelben Rückstand nach Abziehen des Äthers chromatographiert man in wenig Benzol über eine kurze Säule von neutralem Aluminiumoxid. Man erhält 3.96 g **13** (55%). Nach Sublimation i. Vak. zitronengelbe Blättchen vom Schmp. 83—84°.

C₁₀H₈O (144.2) Ber. C 83.31 H 5.59

Gef. C 83.35 H 5.91 Mol.-Gew. 138 (kryoskop. in Benzol)

Pikrat: Rote Nadeln vom Schmp. 125—127° (aus wenig Methanol).

C₁₀H₉O(C₆H₂N₃O₇) (373.3) Ber. C 51.48 H 2.97 Gef. C 51.06 H 2.69

Hydrierung: 0.58 g (4.0 mMol) **13** nehmen bei 30° in Methanol mit Pd/BaSO₄ in 20 Min. 7.5 mMol (94%) *Wasserstoff* auf. Nach Entfernen von Katalysator und Lösungsmittel wird der Rückstand i. Vak. destilliert. *1.2.4.5-Tetrahydro-3-benzoxepin* ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 103° und n_D 1.5450.

C₁₀H₁₂O (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 81.26 H 8.24

¹⁴⁾ K. Ziegler und H. Holl, Liebigs Ann. Chem. **528**, 149 (1937).

Hydrolyse: Eine alkohol. Lösung von **13** wird mit etwas konz. *Salzsäure* 10 Min. im Wasserbad erwärmt. Auf Zusatz von *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* bildet sich ein orangefarbener Niederschlag; aus Acetonitril rote Nadeln, Schmp. 230° nach beginnender Zers. bei etwa 220° (*Dinitrophenylhydrazon* von **14**).

$C_{16}H_{12}N_4O_4$ (324.3) Ber. C 59.26 H 3.73 N 17.28 Gef. C 59.74 H 3.95 N 17.25

Halogenierung: Fügt man zu der gelben CCl_4 -Lösung von 0.14 g (1.0 mMol) **13** eine CCl_4 -Lösung von *Chlor* oder *Brom*, so wird sie genau nach Zugabe von 1 mMol völlig entfärbt. Bei weiterem Halogenzusatz bleibt die Halogenfarbe lange Zeit bestehen. Nur im Licht entfärbt sich die Lösung allmählich unter Halogenwasserstoff-Abspaltung. Aus den im Dunkeln aufbewahrten Lösungen erhält man nach Abdampfen des Lösungsmittels in beiden Fällen die *Dihalogenide* als farblose Öle. Durch 1stdg. Kochen mit *Zinkstaub* gewinnt man hieraus in nahezu quantitativer Ausb. analysenreines **13** zurück.

6,8-Dimethyl-thieno[3,4-d]oxepin (16): Analog der Darstellung von **13** werden 8.4 g (50 mMol) *2,5-Dimethyl-thiophen-dialdehyd-(3,4) (15)* (s. u.) mit 36.4 g (50 mMol) **3** und 110 mMol $NaOCH_3$ in Methanol umgesetzt. **16** wird gleichfalls durch Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt; hierbei müssen 3–4 l Destillat aufgefangen und ausgeäthert werden. Nach Chromatographie in benzol. Lösung an neutralem Al_2O_3 erhält man beim Einengen des Eluats farblose Kristalle, die i. Vak. sublimiert werden und dann bei 78° schmelzen. Ausb. 0.8 g (9%). Bei 0° nur wenige Wochen unzersetzt haltbar.

$C_{10}H_{10}OS$ (178.3) Ber. C 67.38 H 5.65 S 17.99 Gef. C 67.25 H 5.47 S 17.84

3,4-Diphenyl-furan (18): In einem Dreihalskolben werden 51 g (70 mMol) **3** und 14.7 g (70 mMol) *Benzil*, beide feingepulvert, unter Rühren in 500 ccm absol. tert.-Butylalkohol suspendiert und eine Lösung von 5.5 g (0.14 g-Atom) *Kalium* in 200 ccm absol. tert.-Butylalkohol zugetropft. Die dunkle Suspension wird einige Stdn. bei 40° gerührt und 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der dunkle Rückstand 3mal mit Äther durchgeschüttelt, der Rückstand des Extraktes in Benzol an einer langen Säule von neutralem Al_2O_3 chromatographiert. Die vor braunen Reaktionsprodukten laufende gelbliche Zone liefert nach Einengen ein gelbes Öl, das beim Verreiben mit Methanol erstarrt: 4.6 g (30%) farblose Nadeln vom Schmp. 110° (aus Äthanol)¹².

$C_{16}H_{12}O$ (220.3) Ber. C 87.24 H 5.49 Gef. C 87.34 H 5.52

2,5-Dimethyl-3,4-bis-chlormethyl-thiophen: In eine Suspension von 40 g (1.33 Mol) *Paraformaldehyd* in 170 ccm Eisessig wird unter Rühren ein schneller Chlorwasserstoffstrom geleitet. Nach etwa einer Stde. erhält man unter Erwärmung eine Lösung, zu der langsam 37.4 g (0.33 Mol) *2,5-Dimethyl-thiophen* getropft werden. Die Temperatur soll 65° nicht überschreiten. Beim Weiterühren scheidet sich die *Bis-chlormethylverbindung* größtenteils kristallin ab. Farblose Nadeln vom Schmp. 69–70° (aus Ligroin oder i. Vak. sublimiert). Ausb. 54 g (78%).

$C_6H_{10}Cl_2S$ (209.1) Ber. C 45.94 H 4.82 Cl 33.91 S 15.33
Gef. C 45.94 H 4.79 Cl 33.9 S 15.37

2,5-Dimethyl-3,4-bis-äthoxymethyl-thiophen: Unter Erwärmen werden 59 g (0.28 Mol) der *Bis-chlormethylverbindung* in 300 ccm absol. Äthanol gelöst, unter Rühren überschüss. *Natriumäthylat*-Lösung in Äthanol zugetropft und 3 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Nach Einengen auf etwa $\frac{1}{3}$ wird der Lösung etwas Wasser zugesetzt, um ausgefallenes Natriumchlorid zu lösen, dann die Mischung mit 200 ccm Äther extrahiert, die Ätherphase mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wird i. Vak. destilliert; nach wenig Vorlauf erhält man 56 g (87%) farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 139–140°.

$C_{12}H_{10}O_2S$ (228.3) Ber. C 63.15 H 8.78 S 14.02 Gef. C 63.34 H 8.75 S 13.48

2.5-Dimethyl-thiophen-dialdehyd-(3.4) (**15**): Zu 37 g (0.40 Mol) N_2O_4 in 50 ccm trockenem Chloroform wird bei -30° unter Rühren langsam eine Lösung von 34 g (0.15 Mol) *2.5-Dimethyl-3.4-bis-äthoxymethyl-thiophen* in 50 ccm Chloroform getropft. Die braune Lösung bleibt einige Std. bei -30° stehen, bis die Farbe nach Grün umschlägt, dann läßt man langsam auftauen. Bei Raumtemp. werden nitrose Gase i. Vak. abgezogen, verdampftes Lösungsmittel ergänzt, dann vorsichtig mit gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Einengen und Abkühlen erhält man 20.3 g (81%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. $92-93^\circ$ (aus wenig Chloroform).

$C_8H_6O_2S$ (168.2) Ber. C 57.15 H 4.79 S 19.05 Gef. C 56.98 H 4.73 S 18.94

Der Dialdehyd **15** bildet ein rotes *Bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]* vom Schmp. 285° (Zers.) (aus Dimethylformamid).

$C_{20}H_{16}N_8O_8S$ (528.5) Ber. C 45.50 H 3.05 N 21.20 Gef. C 46.01 H 3.55 N 20.54

[372/65]
