

Methylenedioxyhetarene, 2¹⁾

Reaktionen des 3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophendicarbonsäure-diäthylesters

Franz Dallacker* und Volker Mues

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1

Eingegangen am 23. August 1974

3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophendicarbonsäure-diäthylester wird zu symmetrisch (**1a–j**) und unsymmetrisch subst. Thiophen-Abkömmlingen (**3a–j**) umgesetzt.

Methylenedioxyhetarenes, 2¹⁾

Reactions of Diethyl 3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophenedicarboxylate

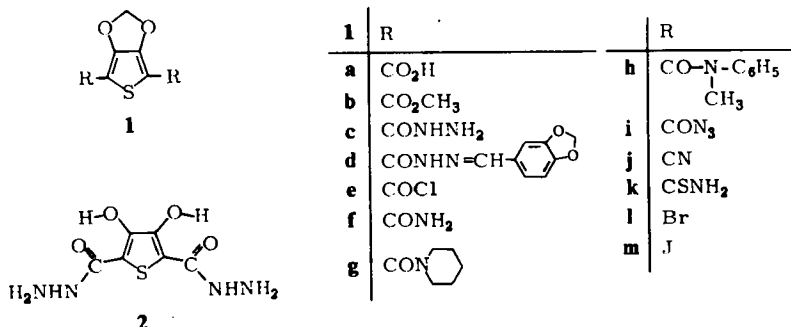
Diethyl 3,4-methylenedioxy-2,5-thiophenedicarboxylate is converted into symmetrically (**1a–j**) and unsymmetrically substituted thiophene derivatives (**3a–j**).

Die Hydrolyse des 3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophendicarbonsäure-diäthylesters¹⁾ zur Dicarbonsäure **1a** ist durch methanol. und äthanol. Kalilauge in fast quantitativer Ausbeute realisierbar. Ebenso glatt verläuft auch die Bildung des Dimethylesters **1b** durch Einwirkung von äther. Diazomethanlösung auf **1a**. Mehrstündiges Erhitzen des Diäthylesters mit Hydrazinhydrat in Äthanol führt in ca. 80proz. Ausbeute zum Dihydrazid **1c**, das leicht zum Piperonyliden-Derivat **1d** kondensierbar ist. Als Nebenprodukt entsteht in ca. 20proz. Ausbeute das Dihydrazid **2**. Verschärfung der Reaktionsbedingungen führt zu erhöhter Bildung von **2**. Während der Diäthylester mehrstündiges Erhitzen in *N*-Methylanilin/Äthanol unverändert übersteht, tritt bei 5stdg. Erhitzen in siedendem *N*-Methylanilin in 54proz. Ausbeute Entmethylierung zu 3,4-Dihydroxy-2,5-thiophendicarbonsäure-diäthylester¹⁾ ein. Trotz zahlreicher Modifizierungen der Reaktionsbedingungen erwies sich die Decarboxylierung von **1a** zum 3,4-Methylenedioxythiophen als nicht realisierbar. Entweder wurde die Ausgangsverbindung zurückerhalten, oder aber es fielen nach Schwefelwasserstoff riechende Substanzen an. Durch Einwirkung von Thionylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen DMF auf **1a** entsteht fast quantitativ das Dicarbonsäure-dichlorid **1e**. Wenn **1e** sich auch als nicht destillierbar erwies, so zeigten die Folgereaktionen mit Ammoniak, Piperidin, *N*-Methylanilin oder mit Natriumazid zu **1f**, **g**, **h** bzw. **i**, daß **1e** in hoher Ausbeute entstanden sein muß.

Versuche zur Darstellung des 3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophendicarbaldehyds durch Behandlung von **1h** mit Alkalialuminiumhydriden nach Wittig-Weygand führten nur zu Zersetzungsprodukten. Überraschend glatt erfolgte dagegen die Dehydratisierung des Diamids **1f** durch kurze Einwirkung von siedendem POCl₃ zum Dinitril **1j**. Dessen

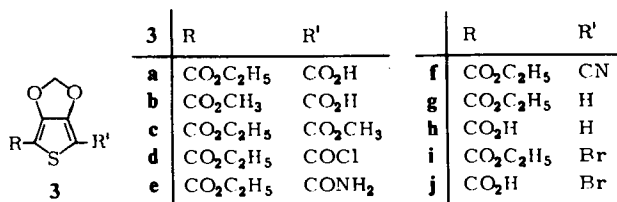
¹⁾ 1. Mitteil.: F. Dallacker und V. Mues, Chem. Ber. 108, 569 (1975), vorstehend.

Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Pyridin/Triäthylamin führt in hoher Ausbeute zum Thioamid **1k**. Bei genauer Einhaltung von pH 7 kann die Dicarbonsäure **1a** durch eine berechnete Menge Brom in 79proz. Ausbeute unter Decarboxylierung (!) in das außerordentlich licht- und luftempfindliche 2,5-Dibrom-3,4-methylenedioxythiophen (**1l**) übergeführt werden. **1l** vermag weder mit Natriummethylat noch mit Magnesium zu reagieren. Über das Quecksilber(II)-Salz wurde in geringer Menge auch das Dijodderivat **1m** erhalten.



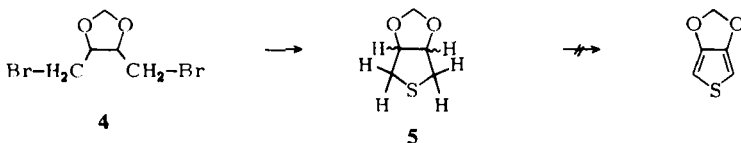
Zur Darstellung unsymmetrisch substituierter 3,4-Methylenedioxythiophene geht man vom Halbester **3a** aus, der durch Hydrolyse des Diäthylesters¹⁾ mit äquimolarer Menge äthanol. Kalilauge in 80proz. Ausbeute darstellbar ist. Wendet man 1 mol KOH in Methanol an, so bildet sich unter Umesterung der Methylhalbester **3b**. Durch äther. Diazomethanlösung erhält man aus **3a** und **b** die Diester **3c** und **1b**.

Die Behandlung von **3a** mit Thionylchlorid/DMF ergibt das Säurechlorid **3d**, das ohne Isolierung durch Ammoniak in 85proz. Ausbeute in das Carboxamid **3e** übergeführt werden kann. Der Cyanester **3f** bildet sich durch Phosphoroxchlorid-Einwirkung auf **3e**. Nur bei Anwendung der analysenreinen Carbonsäure **3a** und unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen kann die Decarboxylierung zum leicht zur Säure **3h** hydrolysierbaren Ester **3g** verwirklicht werden. Daß die zweite



Esterfunktion wesentlich zur Stabilisierung des Gesamtmoleküls beiträgt, ist aus dem Verlauf der Hydrazinolyse von **3g** ersichtlich. Selbst unter den mildesten Bedingungen zersetzt sich hierbei das Molekül. Bei der Einwirkung von Brom auf das Kaliumsalz von **3a** entsteht in 31proz. Ausbeute neben anderen Produkten der leicht isolierbare Bromester **3i**, der durch äthanol. Kalilauge quantitativ zur Säure **3j** hydrolysierbar ist. **3i** und **j** sind unter Lichtausschluß bei Raumtemp. monatelang haltbar. Sie verdanken ihre Stabilität der Einbeziehung der Brom- und Carboxyl-Funktionen in die Mesomerie des Thiophenrings.

Versuche, das Brom in **3i** gegen Anionen, wie das Rhodanid- oder das Thiophenolat- ion, auszutauschen, führten nur zu Zersetzungsprodukten. Erfolglos blieben auch Dehydrierungsversuche des aus dem 4,5-Bis(brommethyl)-1,3-dioxolan (**4**) durch Natriumsulfid erhältlichen 3,4-Methylenedioxytetrahydrothiophens (**5**) mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon. Unterhalb 135°C tritt keine Veränderung, oberhalb dieser Temperatur Formaldehyd-Abspaltung ein.



Experimenteller Teil

Es wurden die in l. c.¹⁾ beschriebenen Geräte benutzt.

3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophendicarbonsäure (1a): Unter Erwärmen und Rühren löst man 108.7 g 3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophendicarbonsäure-diäthylester¹⁾ in 1100 ml Methanol, tropft 112 g KOH, gelöst in 1600 ml Methanol, zu, erhitzt 4 h unter Rückfluß, saugt ab, löst den Rückstand in Wasser, filtriert und gießt in kalte verd. Salzsäure. Aus Wasser 83.4 g (97%) farblose Substanz, Schmp. 235°C (Zers.). — IR (KBr): 1725–1660 cm⁻¹ (CO₂H).

C₇H₄O₆S (216.2) Ber. C 38.90 H 1.87 Gef. C 38.88 H 1.95
Mol.-Masse 219 (osmometr. in Aceton)

3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophendicarbonsäure-dimethylester (1b): 5.4 g Säure **1a** löst man in einem Gemisch von 200 ml Äther und 50 ml Methanol, gibt bis zur bleibenden Gelbfärbung äther. Diazomethanlösung zu, rührt 1 h bei Raumtemp. und destilliert i. Vak. die Lösungsmittel ab. 5.8 g (95%) farblose Kristalle, Schmp. 163°C (aus Äthanol). — IR (KBr): 1718 cm⁻¹ (CO).

C₉H₈O₆S (244.2) Ber. C 44.27 H 3.30 Gef. C 44.18 H 3.24
Mol.-Masse 241 (osmometr. in Aceton)

3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophendicarbohydrazid (1c) und 3,4-Dihydroxy-2,5-thiophendicarbohydrazid (2): In eine siedende Lösung von 6.8 g 3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophendicarbonsäure-diäthylester¹⁾ in 40 ml Äthanol tropft man 30 ml Hydrazinhydrat, setzt das Erhitzen 5 h fort, saugt ab (Filtrat enthält **2**) und erhitzt den Rückstand in Wasser. Aus heißem Wasser 4.8 g (79%) farblose Kristalle, Schmp. 228°C (Zers.). — IR (KBr): 3280 und 3278 (NH₂), 1665 und 1600 cm⁻¹ (CONH).

C₇H₈N₄O₄S (244.2) Ber. C 34.43 H 3.30 N 22.95 Gef. C 34.24 H 3.22 N 22.81

2: Man engt i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation ein. Aus Wasser 1.2 g (21%) farblose Kristalle, Schmp. 290°C (Zers.). — IR (KBr): 3355 (NH₂), 3290 (OH), 1665 und 1600 cm⁻¹ (CONH).

C₆H₈N₄O₄S (232.2) Ber. C 31.13 H 3.56 N 24.31 Gef. C 31.04 H 3.47 N 24.14

3,4-Methylenedioxy-N,N'-dipiperonyliden-2,5-thiophendicarbohydrazid (1d): Bis zur beginnenden Kristallisation erwärmt man eine Lösung von 1.0 g **1c** und 1.2 g Piperonal in 100 ml 50proz. Essigsäure. Aus Eisessig 2.4 g (quantitat.) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 252°C (Zers.).

C₂₃H₁₆N₄O₈S (508.4) Ber. C 54.33 H 3.17 N 11.02 Gef. C 54.50 H 3.29 N 11.14

3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophendicarbonyldichlorid (1e) und 3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophendicarboxamid (1f): Man erhitzt ein Gemisch von 21.6 g **1a**, 50 ml SOCl₂ und 1 ml DMF 2 h

unter Rückfluß, zieht auf dem Wasserbad das überschüss. SOCl_2 i. Vak. ab und löst den Rückstand in 100 ml absol. Benzol. — **1f**: Die Lösung von **1e** tropft man zu 300 ml kalt mit NH_3 -Gas gesättigtem Benzol, rührt 4 h bei Raumtemp. und saugt ab. Aus Wasser 17.8 g (83%) farblose Kristalle, Schmp. 224–225°C (Zers.). — IR (KBr): 3380, 3290 (NH_2), 1655 cm^{-1} (CONH_2).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (214.2) Ber. C 39.26 H 2.82 N 13.06 Gef. C 39.06 H 2.94 N 13.18

3,4-Methylendioxy-2,5-thiophendicarboxypiperidid (1g): Darstellung analog **1f** aus 4.3 g **1a**, 20 ml SOCl_2 , 1 ml DMF und 0.08 mol Piperidin, gemischt mit 100 ml absol. Benzol. Aus *N,N*-Dimethylacetamid/Wasser (9:1) 6.1 g (87%) farblose Kristalle, Schmp. 138–139°C. — IR (KBr): 1605 cm^{-1} (CON).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (350.4) Ber. C 58.27 H 6.33 N 8.0 Gef. C 58.49 H 6.53 N 8.23

***N,N'*-Dimethyl-3,4-methylendioxy-2,5-thiophendicarboxanilid (1h)**: Darstellung, wie bei **1g** beschrieben, aus 4.3 g **1a**, 20 ml SOCl_2 , 1 ml DMF und 0.08 mol *N*-Methanilin, gelöst in 150 absol. Benzol. Aus Cyclohexan 6.2 g (79%) farblose Kristalle, Schmp. 142–143°C. — IR (KBr): 1638 und 1625 cm^{-1} (CON).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (394.4) Ber. C 63.95 H 4.60 N 7.10

Gef. C 63.89 H 4.76 N 7.28

Mol.-Masse 401 (osmometr. in Aceton)

3,4-Methylendioxy-2,5-thiophendicarbonyldiazid (1i): Man erhitzt unter Feuchtigkeitsausschluß 8.65 g **1a**, 50 ml SOCl_2 und 1 ml DMF 3 h unter Rückfluß, zieht auf dem Wasserbad i. Vak. das überschüss. SOCl_2 ab und nimmt den Rückstand in 50 ml absol. Aceton auf. Unter Rühren versetzt man mit einer kalten Lösung von 5.2 g Natriumazid in möglichst wenig Wasser, rührt ca. 30 min, gießt auf Eis und saugt ab. 9.25 g (87%) gelbe Kristalle, Schmp. 105°C (Zers.). — IR (KBr): 2150 (N_3), 1715 und 1661 cm^{-1} (CON). Es konnten keine einheitlichen Analysenwerte erhalten werden.

3,4-Methylendioxy-2,5-thiophendicarbonitril (1j): Man versetzt 15.5 g Diamid **1f** mit 80 ml POCl_3 , erhitzt unter Feuchtigkeitsausschluß 1 h unter Rückfluß, läßt 5 h bei Raumtemp. stehen und gießt auf Eis. Den Methylenechlorid-Extrakt wäscht man mit verd. Natronlauge und mit Wasser, trocknet über MgSO_4 , sublimiert bei 100°C/1 Torr und kristallisiert aus Äthanol um. 7.0 g (54%) farblose Substanz vom Schmp. 170°C. — IR (KBr): 2221 cm^{-1} (CN).

$\text{C}_7\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (178.2) Ber. C 47.19 H 1.12 N 15.72

Gef. C 46.98 H 1.13 N 15.61

Mol.-Masse 181 (osmometr. in Aceton)

3,4-Methylendioxy-2,5-thiophendithiocarboxamid (1k): Unter Rühren tropft man zu 1.78 g **1j** und 25 ml Pyridin 2.0 g Triäthylamin, leitet bei Raumtemp. 3 h H_2S ein, gießt auf Eis, saugt ab und wäscht mit Schwefelkohlenstoff nach. Aus Äthanol 2.4 g (quantitat.) gelbe Kristalle, Schmp. 203°C (Zers.). — IR (KBr): 3390 und 3355 cm^{-1} (NH_2).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$ (246.3) Ber. C 34.16 H 2.46 N 11.38

Gef. C 34.39 H 2.37 N 11.15

Mol.-Masse 252 (osmometr. in Aceton)

2,5-Dibrom-3,4-methylendioxythiophen (1l): Unter Rühren versetzt man in der Siedehitze 54.4 g 3,4-Methylendioxy-2,5-thiophendicarbonsäure-diäthylester¹⁾ in 600 ml Methanol mit einer Lösung von 56 g KOH in 800 ml Methanol, erhitzt 5 h unter Rückfluß und saugt nach dem Erkalten ab. Den Rückstand löst man in 1000 ml Wasser, stellt durch tropfenweise Zugabe von Essigsäure pH 7 (!) ein und tropft bei 50°C (Badtemp.) innerhalb von 45 min

20.8 ml Brom zu. Das abgekühlte Gemisch saugt man scharf ab, extrahiert den Feststoff mit ca. 1.5 Liter Äther in der Siedehitze, filtriert und kristallisiert den Destillationsrückstand aus Cyclohexan um. 45.0 g (79%) farblose Kristalle, die sich durch Licht- und Lufteinwirkung sehr schnell zersetzen, Schmp. 74°C. — IR (KBr): 1049 und 962 cm⁻¹ (OCH₂O). — ¹H-NMR (CD₃COCD₃): δ = 6.42 ppm (s, CH₂).

C₅H₂Br₂O₂S (285.9) Ber. C 21.00 H 0.70 Gef. C 21.13 H 0.84

2,5-Dijod-3,4-methylendioxythiophen (1m): In 100 ml Eisessig erhitzt man 4.3 g Dicarbonsäure **1a** und 25.3 g Quecksilber(II)-acetat 15 min zum Sieden, gibt anschließend portionsweise 11.1 g Jod zu und gießt nach 15 min Rühren auf Eis. Man extrahiert 2mal mit je 500 ml Äther, wäscht die vereinigten Extrakte neutral und trocknet über MgSO₄. Den Rückstand extrahiert man in der Siedehitze mit Cyclohexan, filtriert und kristallisiert den Destillationsrückstand aus Äthanol um. 0.90 g (12%) farblose Substanz, Schmp. 105–106°C. — IR (KBr): 1035 und 941 cm⁻¹ (OCH₂O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.26 ppm (s, CH₂).

C₅H₂J₂O₂S (379.9) Ber. C 15.79 H 0.53 Gef. C 16.04 H 0.71

5-Äthoxycarbonyl-3,4-methylendioxy-2-thiophencarbonsäure (3a): Unter Rühren versetzt man eine siedende Lösung von 136.1 g 3,4-Methylendioxy-2,5-thiophendicarbonsäure-diäthylester¹⁾ in 2000 ml Äthanol tropfenweise mit 28 g KOH, gelöst in 500 ml Äthanol, erhitzt 24 h unter Rückfluß, saugt ab und gießt das Filtrat in kalte verd. Salzsäure. Aus Äthanol/Wasser (1:1) 99 g (80%) farblose Kristalle, Schmp. 193°C. — IR (KBr): 1705 und 1678 cm⁻¹ (CO).

C₉H₈O₆S (244.2) Ber. C 44.27 H 3.3 Gef. C 44.24 H 3.22

5-Methoxycarbonyl-3,4-methylendioxy-2-thiophencarbonsäure (3b): Unter Rühren tropft man in eine siedende Lösung von 13.6 g 3,4-Methylendioxy-2,5-thiophendicarbonsäure-diäthylester¹⁾ in 150 ml Methanol eine Lösung von 2.8 g KOH und 100 ml Methanol, kocht 4 h unter Rückfluß und saugt ab. Das Kaliumsalz löst man in Wasser, filtriert und gießt in kalte verd. Schwefelsäure. Aus Äthanol/Wasser (1:1) 6.2 g (54%) farblose Substanz, Schmp. 217°C (Zers.). — IR (KBr): 1705 und 1661 cm⁻¹ (CO).

C₈H₆O₆S (230.2) Ber. C 41.74 H 2.61 Gef. C 41.89 H 2.47

3,4-Methylendioxy-2,5-thiophendicarbonsäure-äthylester-methylester (3c): Zu einer äther. Lösung von 4.9 g Säure **3a** in 150 ml Äther tropft man bis zur bleibenden Gelbfärbung äther. Diazomethanlösung und zerstört nach 2 h Rühren bei Raumtemp. überschüss. Diazomethan durch Zugabe von Eisessig. — IR (KBr): 1715 cm⁻¹ (CO).

C₁₀H₁₀O₆S (258.3) Ber. C 46.52 H 3.9 Gef. C 46.62 H 4.07

5-Chlorformyl-3,4-methylendioxy-2-thiophencarbonsäure-äthylester (3d) und 5-Carbamoyl-3,4-methylendioxy-2-thiophencarbonsäure-äthylester (3e): Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 13.2 g Säure **3a**, 50 ml SOCl₂ und 1 ml DMF 4 h unter Rückfluß erhitzt, dann wird i. Vak. eingeeengt und der Rückstand in 120 ml Benzol aufgenommen. — **3e**: Die benzolische Lösung rührt man in 250 ml mit NH₃-Gas bei 0°C gesättigtes Benzol, saugt nach 1 h ab, wäscht mit kaltem Wasser und kristallisiert aus Äthanol/Wasser (1:10) um. 11.1 g (85%) farblose Substanz, Schmp. 171°C. — IR (KBr): 3410 und 3401 (NH₂), 1688 (CO₂R), 1670 cm⁻¹ (CONH₂).

C₉H₉NO₅S (243.3) Ber. C 44.45 H 3.73 N 5.76 Gef. C 44.54 H 3.83 N 5.68

5-Cyan-3,4-methylendioxy-2-thiophencarbonsäure-äthylester (3f): Man erhitzt unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 7.3 g **3e** und 50 ml POCl₃ 24 h unter Rückfluß, gießt nach dem Erkalten auf Eis, saugt ab und kristallisiert aus Cyclohexan um. 5.5 g (82%) farblose Kristalle, Schmp. 97°C. — IR (KBr): 2221 (CN), 1705 cm⁻¹ (CO).

C₉H₇NO₄S (225.2) Ber. C 48.01 H 3.13 N 6.22 Gef. C 48.00 H 3.36 N 6.34

3,4-Methylenedioxy-2-thiophencarbonsäure-äthylester (3g): 12.2 g analysenreine Substanz **3a** löst man unter Erwärmen in 35 ml *N,N*-Dimethylacetamid, gibt 1 Spatelspitze Kupferpulver zu und erwärmt unter N_2 1 h auf 165°C (Badtemp.). Nach dem Abkühlen gießt man auf Eis, extrahiert mit Äther, wäscht den Extrakt mit verd. Natronlauge, dann mit Wasser neutral und trocknet über $MgSO_4$. Aus wenig Cyclohexan 2.4 g (24%) farblose Kristalle, Schmp. 69°C. — IR (KBr): 1680 cm^{-1} (CO).

$C_8H_8O_4S$ (200.2) Ber. C 48.01 H 4.03

Gef. C 47.88 H 4.07 Mol.-Masse 198 (osmometr. in Aceton)

3,4-Methylenedioxy-2-thiophencarbonsäure (3h): Darstellung analog **1a** aus 6.8 g **3g** in 200 ml Äthanol mit 2.9 g KOH, gelöst in 50 ml Äthanol. Aus Wasser 4.4 g (75%) farblose Kristalle, Schmp. 204°C. — IR (KBr): 1653–1637 cm^{-1} (CO_2H).

$C_6H_4O_4S$ (172.1) Ber. C 41.87 H 2.34 Gef. C 41.99 H 2.41

5-Brom-3,4-methylenedioxy-2-thiophencarbonsäure-äthylester (3i): Unter Rühren versetzt man eine siedende Lösung von 44 g 3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophendicarbonsäure-diäthylester¹⁾ in 750 ml Äthanol mit 9.1 g KOH in 500 ml Äthanol, erhitzt 40 h unter Rückfluß und saugt das Kaliumsalz ab. (Das Filtrat wird i. Vak. zur Trockene eingengt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert: 9.3 g (21%) Ausgangs-Verbindung.) Man löst das Kaliumsalz in 500 ml Wasser, filtriert und versetzt unter Rühren bei 50°C im Verlaufe von 1 h mit 8.3 ml Brom, rührt weitere 15 min und läßt erkalten. Den Niederschlag saugt man ab und behandelt ihn mit 1500 ml Methylenchlorid in der Siedehitze. Der nach dem Erkalten unlösliche Anteil besteht aus 5.0 g (13%) **3a**. Den Methylenchlorid-Extrakt wäscht man mit verd. Natronlauge, dann mit Wasser neutral und trocknet über $MgSO_4$. Aus Äthanol 14.0 g (31%) farblose Kristalle, Schmp. 92–93°C. — IR (KBr): 1690 cm^{-1} (CO).

$C_8H_7BrO_4S$ (279.1) Ber. C 34.38 H 2.53

Gef. C 34.18 H 2.66 Mol.-Masse 278 (osmometr. in Aceton)

5-Brom-3,4-methylenedioxy-2-thiophencarbonsäure (3j): Darstellung, wie bei **1a** beschrieben, aus 2.8 g **3i** in 40 ml Äthanol mit 0.63 g KOH, gelöst in 20 ml Äthanol, durch 1 stdg. Erhitzen unter Rückfluß. Aus wenig Methanol 2.5 g (quantitat.) farblose Substanz, Schmp. 195°C (Zers.). — IR (KBr): 1653–1638 cm^{-1} (CO_2H).

$C_6H_3BrO_4S$ (251.1) Ber. C 28.70 H 1.20

Gef. C 29.07 H 1.17 Mol.-Masse 248 (osmometr. in Aceton)

4,5-Bis(brommethyl)-1,3-dioxolan (4): Man erhitzt 124 g 1,4-Dibrom-2,3-butandiol²⁾, 16.5 g Paraformaldehyd, 5.0 g *p*-Toluolsulfonsäure und 500 ml Benzol am Wasserabscheider und schüttelt mit $NaHCO_3$ -Lösung sowie mit Wasser bis zur neutralen Reaktion aus. Nach Trocknen über $MgSO_4$ destilliert man. Ausb. 122.2 g (94%) farbloses Öl, Sdp. 113°C/9 Torr, das so schnell wie möglich weiter verarbeitet werden soll.

3,4-Methylenoxytetrahydrothiophen (5): 65 g **4** gibt man portionsweise zu einer intensiv gerührten Lösung von 76.0 g krist. $Na_2S \cdot 9 H_2O$ in 230 ml 35proz. Methanol, erhitzt 5 h unter Rückfluß, verdünnt mit Wasser und extrahiert mehrmals mit Äther. Die vereinigten Extrakte wäscht man mit Wasser, trocknet über $MgSO_4$ und destilliert. 16.2 g (49%) farbloses Öl, Sdp. 89°C/15 Torr. — IR (Kap.): 1220 cm^{-1} (CSC). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.57$ ppm (s, CH_2), 2.5–2.9 (m, CH_2SCH_2).

$C_5H_8O_2S$ (132.2) Ber. C 45.45 H 6.10

Gef. C 45.26 H 6.14 Mol.-Masse 135 (osmometr. in Aceton)

²⁾ J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 308, 341 (1899).