

Kohle<sup>1)</sup>, ein Factum, welches mich in der Ansicht bestärkt, dass Hrn. v. d. Pfordten's Silberoxydul nur mit mehr oder weniger Silberoxyd resp. organische Substanz verunreinigtes fein vertheiltes Silber ist.

Hr. v. d. Pfordten wird ohne Zweifel diese Thatsachen aufzuklären nicht verfehlen, vor allen Dingen aber mittheilen, ob denn stets bei allen untersuchten Präparaten sich genau das Verhältniss  $\text{Ag} : \text{O} = 4 : 1$  ergeben habe und durch die in Aussicht gestellten Mittheilungen über »die Salze des Silberoxyduls« weitere Beweise für die Richtigkeit seiner Anschauungen erbringen<sup>2)</sup>.

Berlin, im Juli 1887.

II. Chemisches Institut der Universität.

### 536. C. Paal und A. Püschel: Synthese des 1.3-Methylphenylthiophens und des 1.2-Thioxens.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns nachgewiesen, dass  $\gamma$ -Ketonsäuren durch Einwirkung der Sulfide des Phosphors in Thiophen- und Oxythiophenderivate übergeführt werden können<sup>3)</sup> und in Gemeinschaft mit W. Kues aus zwei dieser Körperklasse angehörigen Säuren, der Lävulinsäure<sup>4)</sup> und der  $\beta$ -Benzoylpropionsäure<sup>5)</sup> die entsprechenden Thiophene dargestellt. Dabei hatte sich gezeigt, dass, während beide Säuren mehr oder minder glatt die Thiophenkohlen-

<sup>1)</sup> Das Präparat wurde nach der ersten Methode v. d. Pfordten's hergestellt.

<sup>2)</sup> Durch ein Referat im 12. Hefte dieser Berichte, S. 465, wurde Verfasser erst nach Abschluss der Arbeit aufmerksam gemacht auf die Notiz von G. H. Bailey (Chem. News 24, 1887; 55, 1437). Derselbe unterzieht die Arbeit v. d. Pfordten's lediglich einer Kritik, die sich hauptsächlich gegen die Art und Weise der Darstellungsmethoden des Silberoxyduls richtet, die absolut keine Garantie für Herstellung eines reinen Präparates gäben, und betont am Schlusse, »dass die seitens v. d. Pfordten's gemachten Schlüsse durchaus nicht mit Sicherheit verbürgt seien«.

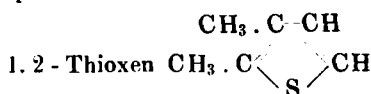
<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 551.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIX, 555.

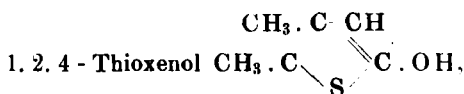
<sup>5)</sup> Diese Berichte XIX, 3141.

wasserstoffe liefern, letzterer Säure die Fähigkeit, ein Oxythiophen-derivat zu bilden, fast vollständig abgeht.

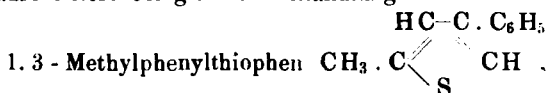
Ebenso verhalten sich 2 andere  $\gamma$ -Ketonsäuren, die  $\beta$ -Methylävlulinsäure<sup>1)</sup> und die  $\alpha$ -Phenyllävlulinsäure<sup>2)</sup>, die wir in dieser Hinsicht geprüft haben. Aus ersterer entsteht durch Einwirkung von Phosphortri- oder -pentasulfid das



neben



letztere Säure liefert bei gleicher Behandlung nur das



ohne dass auch nur eine Spur eines Oxythiophens auftritt. In neuester Zeit hat N. Zelinsky<sup>3)</sup> aus der  $\alpha$ -Methylävlulinsäure das 1. 3-Thioxen dargestellt und daneben auch die Bildung einer phenolartigen Substanz beobachtet, welche ohne Zweifel das 1. 3. 4 - Thioxenol ist, letzteres aber bis jetzt, wie es scheint, nicht näher untersucht. Lävulinsäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylävlulinsäure geben demnach Oxythiophenderivate, während aus  $\beta$ -Benzoylpropionsäure und  $\alpha$ -Phenyllävlulinsäure diese Körper nur in Spuren oder gar nicht entstehen.  $\gamma$ -Ketonsäuren, in denen ein Phenylrest enthalten ist, scheint also die Fähigkeit zu fehlen, phenolartige Verbindungen der Thiophenreihe zu bilden.

Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, dass die aromatischen  $\gamma$ -Ketonsäuren mit den Sulfiden des Phosphors erst bei höherer Temperatur reagiren, wobei die anfangs entstandenen Oxythiophene theils ganz zerstört, theils durch den im Ueberschuss vorhandenen Schwefelwasserstoff zu den entsprechenden Thiophenkohlenwasserstoffen reducirt werden.

### 1. 3-Methylphenylthiophen.

Dasselbe ist isomer mit dem von dem Einen von uns aus Acetophenonaceton dargestellten 1. 4-Methylphenylthiophen<sup>4)</sup>, mit dem es manche Aehnlichkeit besitzt. Wir erhitzen anfangs die freie Phenyl-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 313.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 66; XVIII, 790.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2017.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 367.

lävulinsäure mit Phosphortri- oder -pentasulfid, erhielten aber nur geringe Mengen des neuen Thiophens. Weit günstiger gestaltete sich die Ausbeute, als wir statt der freien Säure deren Natriumsalz in Anwendung brachten. Dasselbe muss etwas Wasser enthalten. Es entstehen dann ungefähr 30 pCt. der theoretischen Menge an Methylphenylthiophen. Das vollkommen wasserfreie Salz dagegen verkohlt ohne Thiophenbildung.

Behufs Renigung wird die neue Verbindung im Wasserdampfstrom destillirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Meistens ist aber das Rohproduct schon so rein, dass die Destillation mit Wasserdampf unnöthig ist.

Das Methylphenylthiophen krystallisirt in grossen, perlmutterglänzenden Blättern, die sich leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin lösen.

Es schmilzt bei 72—73° und destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur.

Mit Wasserdämpfen ist es erheblich schwieriger flüchtig wie sein Isomeres; es besitzt wie dieses einen anhaftenden, an Diphenyl erinnernden Geruch. Die Indophenin-Reaction zeigt das Methylphenylthiophen beim Erwärmen, oder nach längerem Stehen mit grüner Farbe. Die Laubenheimer'sche Reaction tritt nur undeutlich mit schwach rothbrauner Farbe auf.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}S$
C	75.49	75.86 pCt.
H	5.98	5.75 „
S	18.54	18.39 „

Tetrabrommethylphenylthiophen wird erhalten durch Eintragen von Methylphenylthiophen in gut gekühltes, überschüssiges Brom. Nach dem Verdunsten des letzteren erstarrt die neue Verbindung in kurzer Zeit krystallinisch und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Essigsäure von anhängenden, niedrig schmelzenden Substanzen befreit. Der Körper ist leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroin, etwas schwieriger in Alkohol und Essigsäure und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in feinen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 136—137°.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_6Br_4S$
S	67.22	66.66 pCt.

### 1. 2-Thioxen.

$\beta$ -Methylävulinsäure wurde mit dem  $1\frac{1}{2}$  fachen Gewicht Phosphorisulfid aus Retorten destillirt, das Destillat mit eiskalter, verdünnter Natronlauge behandelt, das Ungelöste abgehoben, getrocknet und über Natrium destillirt. Die destillirte Flüssigkeit besteht zum

grössten Theil aus dem gesuchten Thioxen, enthält aber noch höher siedende Körper in geringer Menge. Durch fractionirte Destillation gelingt es, die neue Verbindung als eine farblose, bei 134—138° (uncorr.) siedende Flüssigkeit abzuscheiden.

Die alkalische Lösung des ursprünglichen Destillates enthält das 1. 2. 4-Thioxenol. Wir haben dasselbe noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten. Es zeigt in seinen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Thiotenol.

Die Ausbeute von Thioxen beträgt ungefähr 25 pCt. der theoretischen Menge. Dasselbe zeigt die Indophenin- und die Laubenheimer'sche Reaction, erstere mit schön blauvioletter, letztere mit rothvioletter Farbe. Die Färbungen treten erst nach einiger Zeit auf.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_8S$
S	28.38	28.57 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.