

bicarbonatlösung kann man leicht 2-Acetoxy-3-methoxy-phenyl-essigsäure, die bei 146° schmilzt, gewinnen.

0.1048 g Sbst.: 0.2244 g CO<sub>2</sub>, 0.0512 g H<sub>2</sub>O.

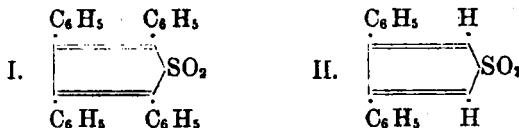
C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 58.91, H 5.41.

Gef. > 58.39, > 5.48.

199. O. Hinsberg: Über Sulfone der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 4. Oktober 1915.)

Erwärmst man das Tetraphenyl-thiophen (Thionessal) in Eisessiglösung mit Hydroperoxyd, so entsteht als Reaktionsprodukt eine gelb gefärbte Verbindung vom Schmp. 265°, welche ohne Zweifel als das Sulfon des Thionessals (I) anzusprechen ist.



Ganz analog verhält sich das 3,4-Diphenyl-thiophen, welches leicht aus seiner Dicarbonsäure<sup>1)</sup> durch Erhitzen erhalten werden kann. Auch hier wird beim Behandeln mit Hydroperoxyd und Essigsäure ein schwachgelb gefärbtes Dioxyd (II) von Sulfoncharakter erhalten.

Dies Ergebnis ist nicht ohne theoretisches Interesse, denn es zeigt, daß der Schwefel der beiden Thiophene sich Sauerstoff gegenüber wie zweiwertiger Sulfidschwefel verhält, was bei der Indifferenz des Thiophens und seiner Derivate Jodalkylen gegenüber<sup>2)</sup> durchaus nicht zu erwarten war. Wie weit dies Verhalten ein den Thiophenderivaten Gemeinsames ist, müssen weitere Erfahrungen zeigen.

Das Thiophen selbst ist übrigens bereits von Lanfry<sup>3)</sup> auf sein Verhalten gegen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> geprüft worden. Dabei erhielt Lanfry zwei Verbindungen von der Formel C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> und C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, von denen die erstere nach seiner Ansicht den Sauerstoff am Schwefelatom gebunden enthält. Sie wäre hiernach als das Sulfon des Thiophens aufzufassen. Sie verhält sich aber chemisch anders wie die beiden hier beschriebenen Dioxyde. Diese werden durch Reduktionsmittel, wie

<sup>1)</sup> Hinsberg, B. 48, 902 [1910].

<sup>2)</sup> Ich habe mich noch besonders davon überzeugt, daß auch Diphenyl-thiophen nicht mit Jodmethyl reagiert.

<sup>3)</sup> C. 1911, II 693.

Zink und Eisessig, nicht verändert, während das Thiophendioxyd Lanfrys durch Zink und Essigsäure in Thiophen zurückverwandelt wird.

Das spricht, zusammen mit den physikalischen Eigenschaften der Verbindung — sie ist eine Flüssigkeit, welche bei  $-25^{\circ}$  noch nicht erstarrt — gegen ihren Sulfoncharakter und man darf wohl annehmen, daß das echte Sulfon des Thiophens bisher noch nicht dargestellt worden ist.

Tetraphenyl-thiophendioxyd und Diphenyl-thiophendioxyd sind, wie schon erwähnt, gleich dem Chinon, gelb gefärbt. Man kann dies auf eine gewisse Übereinstimmung in der Struktur beider Verbindungs-klassen — ich denke dabei speziell an die Orthochinone — zurück-führen.

#### Thionessal-sulfon. Dioxyd des Tetraphenyl-thiophens (I).

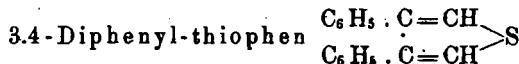
Eine Auflösung von Thionessal in heißem Eisessig wird unter Zusatz von  $2\frac{1}{2}$ —3 Mol. Gewicht Hydroperoxyd (30 %) einige Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der gelbgefärbten Lösung krystallisieren dann beim Erkalten Prismen aus, die sich durch Verdunsten ihrer Auflösung in Alkohol-Chloroform leicht in ganz reiner Form erhalten ließen. Die Ausbeute an Rohprodukt erreicht nahezu die theoretische. Intensiv gelbe Prismen vom Schmp.  $265^{\circ}$ . Unlöslich in Alkalien und Säuren, leicht löslich in Chloroform; schwer in Eisessig und Alkohol.

Die Verbindung wird beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub nicht verändert, wohl aber, wenn dem Reduktionsgemisch konzentrierte Salzsäure zugesetzt wird; in diesem Falle wird sie in Thionessal zurückverwandelt. Das Thionessal-dioxyd ist demnach gegen reduzierende Agenzien nicht ganz so beständig wie die gewöhnlichen Sulfone; denn diese werden auch durch Zink und Eisessig-Salzsäure nicht umgewandelt. — Lösung in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte farblos, in der Wärme gelb.

37.5 mg Subst.: 109.8 mg  $\text{CO}_2$ , 17.5 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{SO}_2$ . Ber. C 80.0, H 4.76.

Gef. » 79.7, » 5.17.



Die als Ausgangsmaterial verwendete 3.4-Diphenyl-thiophen-dicarbonsäure wurde nach dem früher angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> durch

<sup>1)</sup> Hinsberg, B. 43, 901 [1910].

Kondensation von Benzil mit Thiodiglycolsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat dargestellt. Ausbeute 18 g aus 20 g Benzil. Be-  
hufs Abspaltung der Kohlensäure werden 1—2 g der Dicarbonsäure im Reagensrohr über freier Flamme bis zum Schmelzen erhitzt; man erwärmt dann vorsichtig weiter bis die Kohlensäureentwicklung auf-  
hört. Der im Reagensrohr verbleibende dunkel gefärbte Rückstand wird durch Aufnahme in Chloroform von etwa noch vorhandenen Carbonsäuren getrennt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms krystallisiert man mehrmals aus starker Essigsäure und schließlich aus ver-  
dünntem Alkohol um. Das so in guter Ausbeute erhaltbare Diphenyl-  
thiophen krystallisiert aus Eisessig in farblosen gestreckten Prismen vom Schmp. 114°. Es ist leichtlöslich in Alkohol und Chloroform. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es beim Erwärmen mit intensiv gelber Farbe gelöst; bei Zusatz von Isatin entsteht eine blaugrüne Färbung.

### 3.4-Diphenyl-thiophen-dioxyd (II).

Einige Gramm Diphenylthiophen werden in Eisessiglösung unter Zusatz von überschüssigem 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd (etwa 3 Mol. Gew.) während 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes gießt man die gelbe Lösung in Wasser und krystallisiert den ausfallenden Niederschlag mehrmals aus starker Essigsäure oder Alkohol um. Die so erhaltenen Krystalle werden zur weiteren Reinigung in Eisessiglösung mit etwas Zinkstaub erwärmt. Das Filtrat vom Zinkstaub scheidet beim vorsichtigen Zusatz von Wasser hübsche, schwach gelb gefärbte, haarfeine Nadeln ab, welche sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigsäure in hellgelb gefärbte Prismen des reinen Dioxyds verwandeln.

Die Ausbeute an reinem Produkt ist, da bei der Reinigung viel Material verloren geht, unbefriedigend und beträgt nur einige Prozent vom angewandten Diphenylthiophen. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Verbindung liegt bei 182°, sie ist mäßig löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Chloroform. Durch Kochen mit Essigsäure und Zinkstaub wird sie, wie schon erwähnt, nicht verändert.

8.3 mg Sbst. (bei 120° getr.): 21.83 mg CO<sub>2</sub>, 3.90 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>SO<sub>2</sub> Ber. C 71.64, H 4.47.

Gef. > 71.65, > 5.21.

### 3-Methyl-piazthiol und Wasserstoffsuperoxyd.

Da das Schwefelatom im Thiophen und Piazthiol offenbar ähnliche Funktionen ausübt, wurde ein Versuch unternommen ein Glied

der Piazthiolreihe, das 3-Methyl-piazthiol mit Eisessig und Wasserstoffsuperoxyd (30%) zu einem sulfonähnlichen Produkt zu oxydieren. Es ergab sich aber, daß das Methyl-piazthiol bei Wasserbad-Temperatur von den genannten Reagenzien kaum angegriffen wird.

Freiburg i. Br.

**200. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:  
Die sogenannten Pentazol-Verbindungen von J. Lipschitz.**

[Aus den Chemischen Instituten der Universität Heidelberg und der  
Stadt. Handels-Hochschule Cöln.]

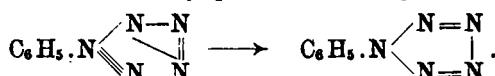
(Eingegangen am 1. Oktober 1915.)

Versuche, den Stickstoffwasserstoff Pentazol,  $N_4H$ , oder wenigstens Derivate dieses aus fünf Stickstoffatomen gebildeten Ringes darzustellen, sind schon wiederholt von verschiedener Seite unternommen worden, waren aber bisher stets erfolglos.

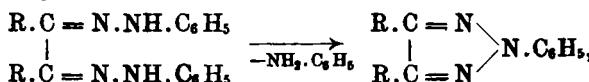
So gelang es Hantzsch<sup>1)</sup> nicht, analog dem von ihm und Vagt<sup>2)</sup> beobachteten Übergang des Carbamidimidazids (Diazoguanidins) in Aminotetrazol:



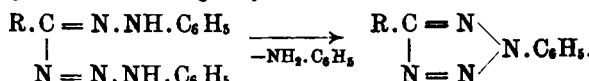
Benzoldiazoniumazid in Phenyl-peutazol umzulagern:



Einen anderen Weg schlugen Dimroth und de Montmollin<sup>3)</sup> ein. Wie bei der Pechmannschen Synthese<sup>4)</sup> von Osotriazolen aus Osazonen aus einer offenen Kette unter Abspaltung von Anilin sich der Fünfring zusammenschließt:



so hatten Dimroth und Merzbacher<sup>5)</sup> aus Phenylazid und Benzalphenylhydrazon durch Zerfall des offenbar zunächst entstehenden Anlagerungsproduktes 1,4-Diphenyl-tetrazol erhalten:



<sup>1)</sup> B. 86, 2056 [1903].

<sup>2)</sup> A. 314, 339 [1901].

<sup>3)</sup> B. 43, 2904 [1910].

<sup>4)</sup> A. 262, 265 [1891].

<sup>5)</sup> B. 48, 2899 [1910].