

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

0.1048 g Stbst.: 0.2244 g CO₂, 0.0512 g H₂O.

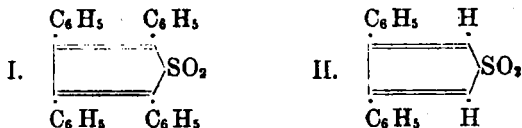
C₁₁H₁₂O₃. Ber. C 58.91, H 5.41.

Gef. > 58.39, > 5.48.

199. O. Hinsberg: Über Sulfone der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 4. Oktober 1915.)

Erwärmt man das Tetraphenyl-thiophen (Thionessal) in Eisessig-lösung 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 Dicarbonsäure¹⁾ 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 gegenüber²⁾ 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 Lanfry³⁾ auf sein Verhalten gegen H₂O₂ geprüft worden. Dabei erhielt Lanfry zwei Verbindungen von der Formel C₄H₄SO₂ und C₄H₄SO₄, 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

¹⁾ Hinsberg, B. 43, 902 [1910].

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

³⁾ C. 1911, II 693.

¹⁾ Hinsberg, B. 43, 901 [1910].

Kondensation von Benzil mit Thiodiglycolsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat dargestellt. Ausbeute 18 g aus 20 g Benzil. Behufs 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 aufhört. 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 verdünntem Alkohol um. Das so in guter Ausbeute erhaltene Diphenylthiophen 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 CO₂, 3.90 mg H₂O.

C₁₆H₁₂SO₂ 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 Piaxthiolreihe, das 3-Methyl-piazthiol mit Eisessig und Wasserstoff-superoxyd (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.

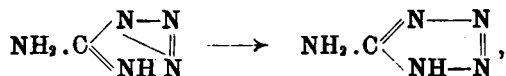
**200. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Mälier:
Die sogenannten Pentazol-Verbindungen von J. Lifschitz.**

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

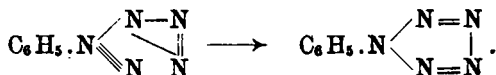
(Eingegangen am 1. Oktober 1915.)

Versuche, den Stickstoffwasserstoff Pentazol, N_5H , oder wenigstens Derivate dieses aus fünf Stickstoffatomen gebildeten Ringes darzustellen, sind schon wiederholt von verschiedener Seite unternommen worden, waren aber bisher stets erfolglos.

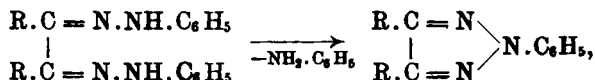
So gelang es Hantzsch¹⁾ nicht, analog dem von ihm und Vagt²⁾ beobachteten Übergang des Carbamidimidazids (Diazoguanidins) in Aminotetrazol:



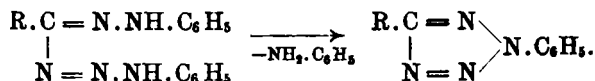
Benzoldiazoniumazid in Phenyl-pentazol umzulagern:



Einen anderen Weg schlugen Dimroth und de Montmollin³⁾ ein. Wie bei der Pechmannschen Synthese⁴⁾ von Osotriazolen aus Osazonen aus einer offenen Kette unter Abspaltung von Anilin sich der Fünfring zusammenschließt:



so hatten Dimroth und Merzbacher⁵⁾ aus Phenylazid und Benzalphenylhydrazon durch Zerfall des offenbar zunächst entstehenden Anlagerungsproduktes 1.4-Diphenyl-tetrazol erhalten:



¹⁾ B. 36, 2056 [1903].

²⁾ A. 314, 339 [1901].

³⁾ B. 43, 2904 [1910]. ⁴⁾ A. 262, 265 [1891]. ⁵⁾ B. 43, 2899 [1910].