

189. Methyl-dihydrothiophen aus 3-Methyl-thiophanol-(3)

von P. Karrer und H. Asmis.

(26. V. 52.)

Vor einigen Jahren¹⁾ haben wir aus 3-Methyl-thiophanol-(3) über das daraus gewonnene Bromid ein Methyl-dihydro-thiophen dargestellt und die Frage offen gelassen, ob es sich um 3-Methyl-2,5-dihydro-thiophen oder 3-Methyl-4,5-dihydro-thiophen oder eine Mischung beider handelt.

Durch eine Arbeit von *S. F. Birch & D. T. Mc Allan*²⁾ wurden wir darauf aufmerksam, dass wir den Sdp. des Methyl-dihydro-thiophens irrtümlicherweise als 108–110° angegeben hatten, während die Verbindung in Wirklichkeit unter 720 mm bei 142–143° destilliert. Wir haben sie mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig oxydiert und dabei ein Gemisch zweier kristallisierten Sulfone erhalten. Das eine, das die Hauptmenge bildete und beim Aufnehmen des Gemisches in Petroläther direkt auskristallisierte, schmolz bei 63–64° und erwies sich mit dem Sulfon des 2,5-Dihydro-3-methyl-thiophens identisch³⁾. Die nicht mehr direkt kristallisierenden Anteile wurden durch Chromatographie an Aluminiumoxyd gereinigt (Durchlaufchromatogramm), wobei man das Chromatogramm zuerst mit Petroläther, hierauf Benzol und schliesslich mit Äther entwickelte. Aus den ersten Ätherelutionen erhielten wir weitere Mengen des 2,5-Dihydro-3-methyl-thiophensulfons (Smp. 63–64°), aus den späteren Ätherelutionen kristallisierte das Sulfon des 4,5-Dihydro-3-methylthiophens vom Smp. 76–77°.

Das von uns s. Z. beschriebene 3-Methyl-dihydrothiophen enthält somit, wie wir dies vermutet hatten, 3-Methyl-2,5-dihydro-thiophen und 3-Methyl-4,5-dihydro-thiophen, wobei ersteres der Menge nach überwiegt.

Analysen des 3-Methyl-2,5-dihydro-thiophen-sulfons (Smp. 63–64°) (a), des 3-Methyl-4,5-dihydro-thiophen-sulfons (Smp. 76–77°) (b):

$C_6H_8SO_2$ Ber. (132,1) C 45,43 H 6,12%
Gef. (a) „ 45,51 „, 6,20% (b) C 45,30 H 6,50%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ *P. Karrer & A. Kieso*, *Helv.* **27**, 1285 (1944).

²⁾ *Soc.* **1951**, 3411.

³⁾ Siehe *E. Eigenberger*, *J. pr. Ch.* **127**, 307 (1930); **129**, 312 (1931); *E. de Roy von Zuydewijn*, *Rec.* **56**, 1047 (1937); **57**, 445 (1938); *Birch & Mc Allan*, *Soc.* **1951**, 3411.