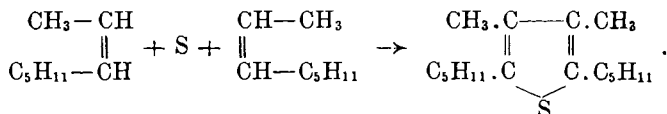


163. Walter Friedmann: Einwirkung von Schwefel auf Octylen unter Druck.

(Eingegangen am 21. Juni 1916)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung von Schwefel auf *n*-Octan unter Druck die Thiophen- und Thiophthen-Derivate $C_8H_{12}S$ und $C_8H_8S_2$ gebildet werden. Die gleichen, mit Octylen angestellten Versuche lieferten kein klares Bild, solange mit einem aus *n*-Octyljodid hergestellten Octylen gearbeitet wurde. Als dann Caprylen (Methyl-*n*-amyl-äthylen) zu weiteren Versuchen verwandt wurde, gelang es, einige Reaktionsprodukte analysenrein zu erhalten. Bei diesen Versuchen konnten die gleichen Thiophen- und Thiophthen-Derivate $C_8H_{12}S$ und $C_8H_8S_2$ isoliert werden; ersteres entsteht in einer Ausbeute von ca. 20%, während letzteres in noch geringeren Mengen gebildet wird als beim Octan.

Die mit Olefinbenzolen gemachte Erfahrung, daß zwei Olefinmoleküle mit Schwefel unter Bildung von Thiophen-Derivaten zusammentreten, scheint auch für das aliphatische Olefin Caprylen zutreffen. Der Bildung des Dimethylthiophens aus Styrol²⁾ und des Thionessals³⁾ aus Stilben entsprechend, besteht beim Caprylen die Bildungsmöglichkeit für ein Dimethyl-diamyl-thiophen:



In der Tat gelang es, eine Verbindung $C_{16}H_{28}S$ unter den Produkten der Einwirkung des Schwefels auf Caprylen zu isolieren, und zwar in einer Ausbeute von ca. 10%. Dieser Körper gibt allerdings weder mit Isatin noch mit Phenanthrenchinon die Thiophenreaktion. Gegen die Annahme, ihn als Sulfid aufzufassen, spricht sein Unvermögen, mit Halogenalkyl zu Doppelverbindungen zusammenzutreten; ferner spricht gegen diese Auffassung der Befund, daß der Schwefel auch bei sehr langem Kochen mit alkoholischer Natronlauge nicht abspaltbar ist; ebensowenig geht beim Destillieren über metallischem Natrium eine Veränderung mit dem Körper vor sich, so daß der Schwefel thiophenartig gebunden zu sein scheint. Das Ausbleiben der Farbenreaktion dürfte seine Erklärung in dem Umstande finden, daß sämtliche Kernwasserstoffe substituiert sind, in welchem Fall auch beim Tetramethylthiophen die Farbstoffbildung nicht eintritt⁴⁾.

¹⁾ B. 49, 1344 [1916].

²⁾ B. 28, 891 [1895].

³⁾ B. 24, 1456 [1891].

⁴⁾ V. Meyer und P. Jacobson, II. Bd., III, S. 119.

Als weiteres Reaktionsprodukt wurde eine Verbindung $C_{24}H_{38}S_2$ isoliert. Das Nächstliegende wäre, diesen Körper als Disulfid aufzufassen; dem widersprach sein Verhalten beim Erhitzen mit Kaliumsulfid, wobei es nicht gelang, ihn in ein Mercaptan überzuführen. Die Entstehung dieser Verbindung könnte durch Zusammentritt von 1 Mol. $C_8H_{12}S$ und 1 Mol. $C_{16}H_{28}S$ in ähnlicher Weise erfolgen, wie die Bildung von Dibenzyl aus Toluol¹⁾ oder von den Dinaphthyläthanen bei der Einwirkung von Schwefel auf Methylnaphthalin²⁾ vor sich geht. Der »aromatische Charakter« der Thiophenverbindungen dürfte zur Genüge die gleiche Neigung zum Zusammenschlusse zweier Ringsysteme mittels der Seitenketten zu einem neuen Molekül erklären, wobei in diesem Fall ein durch Zusammentreten von $C_8H_{12}S$ und $C_{16}H_{28}S$ gebildeter Körper $C_{24}H_{38}S_2$ erhalten wurde.

Schließlich soll noch erwähnt werden, daß besonders bei den Versuchen mit Octylen aus *n*-Octyljodid häufig wasserstoffreichere Verbindungen erhalten wurden, die eher für die Formeln $C_8H_{16}S$, $C_{16}H_{32}S$, $C_{24}H_{42}S_2$ sprachen. Die Klärung dieser Verhältnisse soll noch weiter angestrebt werden; immerhin scheint die Möglichkeit zu bestehen, daß bei diesen unter sehr starken Druckverhältnissen sich abspielenden Reaktionen der Schwefel wohl einerseits wasserstoffabspaltend wirkt, andererseits aber auch Hydrierungsprodukte durch die Reduktionswirkung des sich in großen Mengen während des Reaktionsverlaufs bildenden Schwefelwasserstoffes entstehen.

Experimentelles.

In der gleichen Weise wie beim Octan wurden 100 g Caprylen vom Sdp. 123—124° in Portionen von 25 g auf 4 Röhren verteilt, denen je 6 g Schwefel zugesetzt wurden; die Einschlußröhren aus Duraxglas wurden dann 24 Stunden auf 270—280° erhitzt.

Beim Öffnen der Röhren war sehr starker Druck vorhanden, jedoch war keine Verkohlung der Substanz eingetreten. Das Reaktionsprodukt wurde bei 11 mm destilliert, wobei folgende Fraktionen bei der ersten Destillation erhalten wurden:

1. 30—50°	15 g	5. 145—168°	14 g
2. 50—70°	32 »	6. 168—175°	6 »
3. 70—130°	7 »	7. 175—190°	10 »
4. 130—145°	4 »		

Rückstand: asphaltartig.

Vakuum-Fraktion 1 ging bei gewöhnlichem Druck destilliert zwischen 120° und 180° über, wobei sich das meiste als unverändertes

¹⁾ C. 1903, I, 502.

²⁾ B. 49, 277 [1916].

Caprylen erwies, das mit geringen Mengen der folgenden Fraktion verunreinigt war.

Fraktion 2 zeigte nach wiederholtem Destillieren den Sdp. 180° und gab folgende Analysenwerte:

0.1535 g Sbst.: 0.3866 g CO_2 , 0.1205 g H_2O . — 0.1394 g Sbst.: 0.3500 g CO_2 , 0.1098 g H_2O . — 0.1992 g Sbst.: 0.3274 g BaSO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}$. Ber. C 68.57, H 8.57, S 22.86.

Gef. » 68.69, 68.47, » 8.79, 9.02, » 22.58.

Die Verbindung erweist sich durch die Indophenin- und durch die Laubenheimersche Reaktion als Thiophenderivat. Durch Einwirkung von Acetylchlorid konnte die gleiche Acetylverbindung¹⁾ vom Sdp. $252\text{--}254^{\circ}$ erhalten werden, die auch aus dem Thiophenderivat $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}$ des Octans dargestellt wurde, so daß der aus Caprylen erhaltene Thiophenkörper mit dem aus *n*-Octan erhaltenen identisch ist. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug annähernd 20%.

Fraktion 3 und 4 scheinen Gemische darzustellen, deren Trennung nicht gelang; aus Fraktion 4 schieden sich im Eis-Kochsalzgemisch schöne Krystalle ab, von denen ein Teil durch Filtrieren erhalten werden konnte. Aus Methylalkohol umkrystallisiert schieden sie sich in den für das Dimethylthiophthen charakteristischen Marienglas-ähnlichen Krystallen vom Schmp. $116\text{--}117^{\circ}$ aus. Auch durch das aus absolutem Alkohol in intensiv roten Nadeln krystallisierende Pikrat, Schmp. 127° , konnte der Körper als Dimethylthiophthen²⁾ gekennzeichnet werden.

Vakuum-Fraktion 5 konnte, nachdem ein Vorlauf abgesondert worden war, nach wiederholtem Destillieren als konstant bei $160\text{--}162^{\circ}$ siedendes Destillat erhalten werden.

0.1307 g Sbst.: 0.3626 g CO_2 , 0.1313 g H_2O . — 0.1259 g Sbst.: 0.3475 g CO_2 , 0.1267 g H_2O . — 0.1995 g Sbst.: 0.1864 g BaSO_4 . — 0.1800 g Sbst.: 0.1705 g BaSO_4 . — 0.1991 g Sbst.: 0.1818 g BaSO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{S}$. Ber. C 76.19, H 11.11, S 12.70.

Gef. » 75.66, 77.03, » 11.24, 11.26, » 13.11, 13.02, 12.54.

Wie bereits erwähnt, konnte mit Jodäthyl weder beim Erwärmen auf Wasserbadtemperatur noch bei stärkerem Erhitzen im Einschmelzrohr ein Additionsprodukt erhalten werden. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali tritt ebensowenig eine Veränderung mit der Verbindung ein wie beim Destillieren über metallischem Natrium.

Während Vakuumfraktion 6 eine Mischfraktion darzustellen scheint, konnte aus Fraktion 7 ein Destillat isoliert werden, das V_8 bei 186

¹⁾ B. 49, 1350 [1916].

²⁾ B. 49, 1351 [1916].

—188° als schweres gelbrotes Öl $D_{20} = 0.966$ überging. Die Analyse ergab:

0.1492 g Sbst.: 0.4012 g CO_2 , 0.1367 g H_2O . — 0.1558 g Sbst.: 0.4206 g CO_2 , 0.1398 g H_2O . — 0.1970 g Sbst.: 0.2384 g BaSO_4 . — 0.2064 g Sbst.: 0.2517 g BaSO_4 .

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{S}_2$. Ber. C 73.84, H 9.74, S 16.42.

Gef. » 73.46, 73.62, » 10.25, 10.02, » 16.63, 16.75.

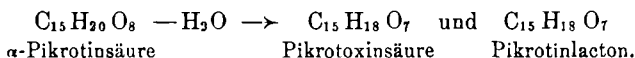
Bei gewöhnlichem Druck destilliert zersetzt sich die Substanz.

164. Paul Horrmann und Hans Wächter: Über die Aufspaltung des Pikrotoxins mit methylalkoholischer Kalilauge und über die Pikrotoxinsäure.

[Mittel. a. d. Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 7. Juni 1916.)

Das Pikrotoxinin und das Pikrotin nehmen beim längeren Kochen mit verdünnten Mineralsäuren 1 Molekül Wasser auf und werden dadurch in einbasische Säuren, das Pikrotoxinin in die Pikrotoxinsäure, das Pikrotin in die α -Pikrotinsäure übergeführt¹⁾. Die beiden Säuren unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung durch 1 Mol. Wasser. Spaltet man dieses aus der α -Pikrotinsäure durch Erhitzen derselben über ihren Schmelzpunkt ab, so erhält man neben der Pikrotoxinsäure das Pikrotinlacton nach der Gleichung²⁾:



Die Pikrotoxinsäure ist eine ungesättigte Verbindung, das Pikrotinlacton hingegen ist ein γ -Lacton, was aus seiner schweren Aufspaltbarkeit durch ätzende Alkalien und seiner leichten Rückbildung aus der aufgespaltenen Säure hervorgeht³⁾.

Da bei der Abgabe von 1 Mol. Wasser aus der α -Pikrotinsäure fast die Gesamtmenge des angewandten Körpers in Form der ungesättigten Pikrotoxinsäure und des Pikrotinlactons wiedergewonnen werden konnte, so ergab sich eine zwanglose Erklärung des Reaktionsverlaufes durch die Annahme, daß die α -Pikrotinsäure eine β -Oxysäure sei⁴⁾. Diese Säuren können bei der Destillation oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfallen in Wasser einerseits und in α , β - und β , γ -ungesättigte Säuren, von denen die letzteren durch Iso-

¹⁾ A. 411, 284, 287 [1916].

²⁾ A. 411, 286 [1916].

³⁾ B. 45, 3085 [1912].

⁴⁾ A. 411, 286 [1916].