

7. Anilin-Dimethyl-anilin-Sulfochlorid. $\mathfrak{M} = 1.0$; $\mathfrak{D} = 1.0$; $\mathfrak{S} = 0.080$
 Halbwertszeit $t = 10.1$ Stdn. x (Mittel; ber. in Verbindung mit Versuch Nr. 1) = 2.455.

z_2	5.0	7.43	10.5	12.5
v	1.21	1.62	2.04	2.35
z_1	7.1	10.4	14.55	17.8
x	2.38	2.48	2.60	2.36

371. R. Weißgerber und Chr. Seidler: Über die Aufspaltung heterocyclischer Verbindungen des Steinkohlenteers.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Ges. für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]
 (Eingegangen am 7. September 1927.)

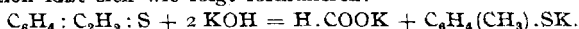
Die unter den Bestandteilen des Steinkohlenteers sich findenden, einfachen oder kondensierten Fünfringe gehören in vielen Fällen zu denjenigen Begleitern der Kohlenwasserstoffe, welche aus technischen und wirtschaftlichen Gründen entfernt werden müssen, wofür diese zur weiteren chemischen Verarbeitung geeignet sein sollen. Es sei in dieser Hinsicht nur an Körper wie Thiophen, Cumaron, Inden, Thionaphthen, Indol erinnert, über deren Trennung von den sie begleitenden Kohlenwasserstoffen seit Jahrzehnten technische Verfahren ausgearbeitet und angewendet worden sind. Die Mengen dieser Begleitkörper in den einzelnen Fraktionen sind sehr verschieden. Sie betragen vielfach nur wenige Prozente der mit ihnen annähernd gleichsiedenden Kohlenwasserstoffe, können aber in einzelnen Fällen sich in den entsprechenden Ölen derartig anhäufen, daß deren Reinigung, wie z. B. bei den hochsiedenden Lösungs-Benzolen, sehr empfindliche, 30 und mehr Prozent der Ausgangsfraktion betragende Verluste bedeuten. So hat es denn auch nicht an Versuchen gefehlt, die seit vielen Jahren angewendete Schwefelsäure-Behandlung, welche fast durchgängig die genannten Begleitkörper in nahezu wertlose Harze verwandelt, durch Verfahren zu ersetzen, welche diese Verbindungen in anderweitig brauchbare Umwandlungsprodukte überführt. Als naheliegend für derartige Verfahren erscheint hier die Aufspaltung des meist heterocyclisch auftretenden Fünfringes, welche in letzterem Falle prinzipiell zu Verbindungen von saurem oder basischem Charakter führt und damit eine glatte Trennung des Spaltprodukts von dem sich neutral verhaltenden Kohlenwasserstoff ermöglicht. Die nachfolgenden Versuche zeigen einen neuen Weg dieser Art, welcher in bestimmten Fällen in eindeutig und glatt verlaufender Reaktion zum Ziele führt. Er besteht in der Einwirkung von Ätzkali bei hohen Temperaturen auf die neben dem Fünfring einen Phenylkern enthaltenden, heterocyclischen Verbindungen, wobei, entgegen der bisherigen Erfahrung über die Beständigkeit dieser Fünfringe, in allen Fällen unter Aufspaltung die Bildung eines in *ortho*-Stellung substituierten Toluols erfolgt. Diese teils als Hydrolyse, teils als Oxydation auffaßbare Reaktion läßt sich nur unter Annahme der Bildung von Ameisensäure formulieren, die indessen unter den Versuchsbedingungen in die, auch experimentell bei den Versuchen beobachtete, Kohlensäure übergehen dürfte.

Beschreibung der Versuche.

1. Thionaphthen \rightarrow *o*-Thio-kresol.

Thionaphthen wird nach Versuchen von Fricke und Spilker¹⁾ durch Reduktion, analog dem Verhalten des Cumarons, unter Aufspalten des schwefelhaltigen Fünfringes, wenigstens zum Teil in *o*-Thioäthyl-benzol übergeführt. Daneben entsteht Dihydro-thionaphthen. In anderem Sinne, und zwar eindeutig, verläuft die von uns beobachtete Reaktion mit Ätzkali bei einer Temperatur von 300–310°. In einem mit Kupfer-Einsatz versehenen Autoklaven wurden 50 g Thionaphthen mit 200 g Stangen-Ätzkali 4 Stdn. auf die oben angegebene Temperatur erhitzt. Nach dem Erkalten löste man die erstarrte Schmelze in Wasser, blies mit Wasserdampf das unveränderte Thionaphthen (37 g) ab, säuerte an und destillierte abermals im Dampfstrom. Das hierbei übergehende Öl siedet unter Atmosphärendruck bei 192–194° und erwies sich als reines *o*-Thio-kresol. Neben diesem, in einer Ausbeute von 83% d. Th. entstandenen Reaktionsprodukt waren Nebenerzeugnisse anderer Art nicht zu beobachten.

Die Reaktion läßt sich wie folgt formulieren:



Es muß aber dahingestellt bleiben, ob sie tatsächlich im Sinne dieser Gleichung verläuft, denn eine Bildung von Ameisensäure ließ sich nicht beobachten. Dagegen entwichen beim Ansäuern der alkalischen Lösung erhebliche Mengen von Kohlensäure.

Die Reaktion ist in diesem Falle nicht ohne technisches Interesse, denn der Schwefelgehalt des Naphthalins wird, soweit bis jetzt bekannt, allein durch das Auftreten von Thionaphthen bedingt. Man kann daher das Roh-Naphthalin durch Behandlung mit Ätzkali bei geeigneter Temperatur entschwefeln, d. h. eine Reinigung durchführen, die in Rücksicht auf die katalytische Hydrierung des Naphthalins von Interesse ist²⁾.

2. Cumaron \rightarrow *o*-Kresol.

Cumaron wurde von Alexander³⁾ durch Reduktion, wenn auch nur teilweise, aufgespalten, wobei neben dem Dihydro-cumaron *o*-Äthyl-phenol erhalten wurde. Durch Erhitzen mit starkem alkoholischem Kali erhielten Stoermer und seine Mitarbeiter⁴⁾ in nicht glatt verlaufender Reaktion neben anderen Verbindungen *o*-Oxyphenyl-äthylalkohol und *o*-Oxyphenyl-essigsäure. Völlig einheitlich verläuft dagegen die Einwirkung von Ätzkali auf Cumaron bei Temperaturen von 300–310°. Hierbei gaben 30 g des Ausgangskörpers, mit 150 g Ätzkali 4 Stdn. auf 300° erhitzt, neben 1.5 g unverändertem Cumaron 20.5 g reines *o*-Kresol (d. s. 78.6% d. Th.). Nebenprodukte waren nicht entstanden. Der Verlust dürfte auf mechanische Weise in dem verhältnismäßig großen und nicht immer völlig dicht zu haltenden Autoklaven entstanden sein.

Das dem Cumaron in so vieler Beziehung ähnliche Inden ergab bei der Behandlung mit Ätzkali unter den gleichen Versuchsbedingungen ein völlig anderes Bild. Neben geringen Mengen hochschmelzender Körper (Chrysen

¹⁾ B. 58, 1589 [1925].

²⁾ Das Verfahren wurde von der Ges. für Teerverwertung m. b. H. zum Patent angemeldet.

³⁾ B. 34, 1806 [1901], 35, 1630 [1902].

⁴⁾ B. 25, 2409 [1892].

und Truxen?) wurden fast 50% des angewandten Indens als schwarze, amorphe Masse erhalten, die auch an Lösungsmittel keine charakterisierbaren Körper abgab. Der Rest bestand aus Kohlenwasserstoffen, die neben sehr wenig *o*-Xylol das bei der Druck-Erhitzung von Inden sich stets vorfindende Hydrinden enthielten.

3. Indol → *o*-Toluidin.

Die Aufspaltung des Indol-Ringes unter Vermeidung von Zwischenstadien gelang bisher gleichfalls nur auf dem Wege der Reduktion. So konnten Padoa und Carasco⁵⁾ unter den Einwirkungsprodukten von Wasserstoff auf Indol nach Sabatier und Senderens *o*-Toluidin nachweisen. Unter anderen Versuchsbedingungen, aber gleichfalls bei Gegenwart von Nickel, gelangten von Braun, Bayer und Blessing⁶⁾ außer zu Hydro-indol zu *o*-Äthyl-anilin. Wir erhitzen 50 g Indol mit 200 g Ätzkali 4 Stdn. auf 200° und konnten aus dem Einwirkungsprodukt neben 6.5 g unverändertem Indol 30 g reines *o*-Toluidin (d. s. 76.1% d. Th.) erhalten. Auch hier erfolgt die Einwirkung des Kalis anscheinend völlig eindeutig, insbesondere konnte, was beim Indol bemerkenswert ist, keinerlei Polymerisation des Ausgangskörpers nachgewiesen werden.

Die Ausdehnung unserer Versuche auf rein aromatische, heterocyclische Verbindungen des Steinkohlenteers, als welche bekanntlich Biphenylenoxyd, Biphenylsulfid und Carbazol anzusprechen sind, verlief ergebnislos. Die beiden erstgenannten Verbindungen zeigen vielmehr eine außerordentlich weitgehende Beständigkeit, auch gegen Ätzkali bei Temperaturen von 300° und darüber. Sie wurden bei den unter gleichen Verhältnissen wie oben, angestellten Versuchen praktisch restlos unverändert wiedergewonnen. Unter diesen Umständen verzichteten wir auf die Prüfung des Carbazols, zumal aus der Technik bekannt ist, daß dieser Körper die erstgenannten Verbindungen noch bei weitem an Beständigkeit gegenüber thermischen und chemischen Einwirkungen übertrifft. Von den nicht kondensierten, heterocyclischen Steinkohlenteer-Bestandteilen haben wir lediglich das leichter zugängliche Thiophen in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen, mußten aber auch hier feststellen, daß dieser Körper bei der Einwirkung des Kalis bei 300° praktisch unverändert bleibt.

372. Emil Fromm: Über cyclische Thio-ketone¹⁾.

(Eingegangen am 27. Mai 1927.)

Von hydro-aromatischen Thioverbindungen, die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf hydro-aromatische Ketone entstehen, sind bisher nur das Schwefelwasserstoff-carvon²⁾ und das Menthensulfid³⁾ bekannt. Beide Verbindungen entsprechen aber nicht dem Typus der Thio-ketone. Solche gewinnt man jedoch mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure aus Cyclopentanon, Cyclohexanon, *p*-Methyl-cyclohexanon und Pulegon. Aus den ersteren 3 Stoffen erhält man schön krystallisierte Stoffe, welche analog den aliphatischen Thio-ketonen trimolekular sind und einen

⁵⁾ Atti R. Accad. Lincei [5] 15, I 699 [1906].

⁶⁾ B. 57, 392 [1924].

¹⁾ Auszug aus den Dissertationen von Wolfram Eschenbach, Freiburg i. B. 1915, bei Speyer & Kaerner, und Markus Thau, Wien 1922 (nicht gedruckt).

²⁾ Varrentrap, Arch. Pharmaz. 221, 285.

³⁾ Fromm und Mackee, B. 41, 3652 [1908].