

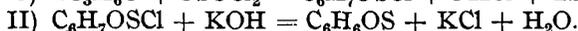
355. Ernst Philippi, Hans Moser und Heimo Moser: Ein neuer Weg in die Penthiophen-(Thiopyran-)Gruppe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

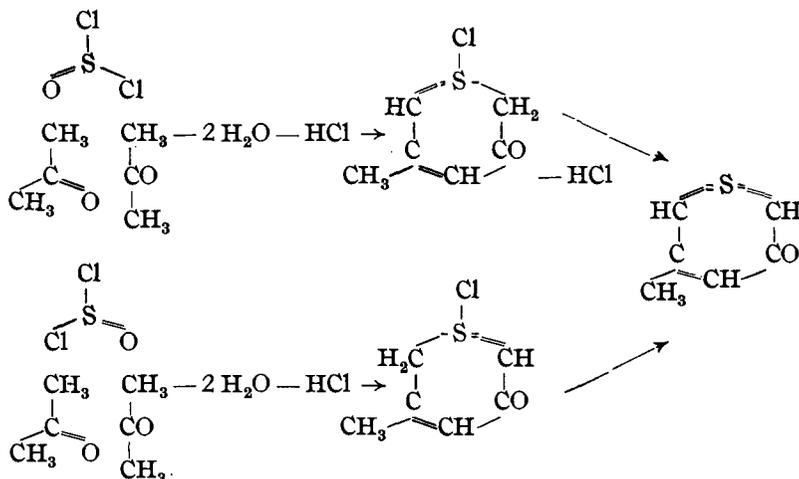
(Eingegangen am 31. Juli 1935.)

Bekanntlich gibt Aceton unter der Einwirkung wasser-entziehender Mittel verschiedene Verbindungen, wie Mesityloxyd, Phoron oder Mesitylen; bekannt ist ferner, daß Aceton mit Schwefeldioxyd eine lose Verbindung eingeht, die sogar zur Erzeugung von Kälte patentiert wurde¹⁾. Es hat uns nun interessiert, zu untersuchen, wie sich Aceton gegen Thionylchlorid verhält, das einerseits ein Derivat der schwefeligen Säure ist, andererseits häufig als wasser-entziehendes Mittel verwendet wird. Das Resultat war überraschend: Unter bestimmten, weiter unten angegebenen Bedingungen erhält man in recht befriedigender Ausbeute Produkte, deren Analyse und Eigenschaften zu der Annahme zwingen, daß es sich um ein schwefel-haltiges, sechsgliedriges Ringsystem, also Derivate der Penthiophen- oder Thiopyran-Reihe, handelt.

Die Reaktion verläuft in zwei Stufen, die folgenden Brutto-Gleichungen entsprechen:



Es entsteht also zuerst ein chlor-haltiger Körper, beim Neutralisieren mit Alkali wird nicht etwa Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht, sondern es wird Chlorwasserstoff abgespalten. Der niedrige Wasserstoff-Gehalt zwingt zur Annahme ringförmiger Struktur, die auch durch Zugrundelegung folgender Formelbilder verständlich wird:



Es handelt sich also nach dieser Auffassung bei dem halogen-freien Körper um ein 3-Methyl-5-oxo-penthiophen (-thiopyran). Merkwürdig bleibt bei Annahme dieser Formel allerdings das Auftreten des Schwefels in 4-wertiger Form.

¹⁾ Boessneck, Dtsch. Reichs-Pat. 47093; B. 22, Ref. 303 [1889].

Zur Struktur-Frage und Eigenschaften wollen wir nur kurz folgendes bemerken: Der halogen-freie Körper läßt sich in den halogen-haltigen rückverwandeln, z. B. durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung. Die Carbonylgruppe wurde durch Darstellung eines Phenyl-hydrazons nachgewiesen. Die Substanz ist gegen Säuren recht beständig; mit überschüssigem Alkali erwärmt und dann angesäuert, spaltet sie den Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff ab, während das restliche Molekül verharzt, ohne daß definierte Substanzen isoliert werden können. Versuche, die sauerstoff-freie Stammsubstanz, also ein Methyl- β -thiopyran zu erhalten, ergaben, daß für diesen Zweck nur die Zinkstaub-Destillation in Betracht kommt. Die Isolierung des reinen Methyl-thiopyrans gelang uns nicht, die indirekte Analyse ergab unter der Annahme, daß Mesityloxyd und Mesitylen beigemengt waren, leidlich stimmende Werte.

Wir konnten unsere Substanzen auch aus Thionylchlorid und Mesityloxyd (an Stelle von Aceton) darstellen, was für die Richtigkeit des angenommenen Reaktions-Verlaufes spricht. Praktisch bietet das Mesityloxyd aber als Ausgangsmaterial keinen Vorteil, da es sich wegen seines höheren Siedepunktes gegenüber Aceton schwerer entfernen läßt und dabei Verharzung in größerem Maße eintritt. Außerdem ist es teurer. Aus ersterem Grunde ergaben auch Versuche mit den Homologen des Acetons keine befriedigenden Resultate.

Als zweckmäßig erwies sich z. B. folgender Arbeitsgang: 100 g Aceton werden in einer Kältemischung auf etwa -15° abgekühlt und unter Rühren allmählich die gleiche Menge (etwa $\frac{1}{2}$ Mol) ebenfalls vorgekühltes Thionylchlorid zutropfen gelassen. Es tritt Verfärbung über weinrot in braunrot ein. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte-Mischung wird das Gemisch allmählich auf $15-20^{\circ}$ gebracht und, nach im ganzen etwa 24-stdg. Einwirkung, im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur (nicht über 35°) destilliert. Dabei scheiden sich im Destillierkolben meist schon während der Destillation Krystalle ab, die durch Waschen mit Aceton, Äther oder Petroläther von den gleichzeitig entstandenen harzigen Produkten befreit und auf dem Filter gesammelt werden. Nach dem Waschen mit einem der genannten Lösungsmittel, evtl. nach dem Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther, resultiert die Substanz in Form grau gefärbter, wohlausgebildeter Nadeln und zeigt den Zers.-Pkt. 125° (Erweichen schon oberhalb 80° ; durchgeschmolzen erst bei etwa 125°). Sie ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Aceton, Chloroform wenig, in Benzol, Äther und Petroläther praktisch nicht löslich.

5.026 mg Sbst.: 8.186 mg CO_2 , 1.814 mg H_2O . — 0.1180 g Sbst.: 0.1033 g AgCl . — 4.911 mg Sbst.: 7.393 mg BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{OClS}$. Ber. C 44.29, H 4.34, Cl 21.81, S 19.72.

Gef. „ 44.42, „ 4.04, „ 21.66, „ 20.68.

Löst man obige Substanz in heißem Wasser und neutralisiert mit Alkali, so fällt in fast theoretischer Ausbeute eine halogen-freie Substanz aus. Diese wird nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol (evtl. unter Zusatz von Tierkohle) in Form farbloser Krystalle vom Schmp. 182° (unt. Zers.) erhalten. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, umkrystallisierbar aus Alkohol oder Aceton, praktisch unlöslich in Wasser, Äther oder Petroläther.

0.2772 g der halogen-haltigen Sbst. verbrauchen beim Übergang in die halogen-freie 17.00 ccm $n/_{10}$ -KOH; ber. für 1 Mol. HCl 0.0958 g KOH, verbraucht 0.0955 g KOH.

4.306 mg Sbst.: 9.054 mg CO_2 , 1.848 mg H_2O . — 4.395 mg Sbst.: 8.271 mg BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{OS}$. Ber. C 57.13, H 4.82, S 25.4. Gef. C 57.35, H 4.81, S 25.8.

Die Ausbeute an halogen-haltigem Körper beträgt bei obiger Arbeitsweise (je 100 g Aceton + Thionylchlorid) je Ansatz 10—12 g. Verwendet man aber nur die Hälfte Thionylchlorid, also auf 100 g Aceton nur 50 g, so sinkt zwar die Ausbeute auf 7—8 g, aber man gewinnt ein wesentlich helleres, nicht grau, sondern sandgelb gefärbtes Produkt, das sich leichter reinigen läßt. Die Ausbeute sinkt also wohl in bezug auf Aceton, steigt aber in bezug auf das verwendete Thionylchlorid. Sie beträgt dann, nach Gleichung I auf Thionylchlorid gerechnet, etwa 35% d. Th. Wesentlich für gute Ausbeute und ein reines Produkt scheint uns zu sein, daß die Vakuum-Destillation bei möglichst tiefer Temperatur ausgeführt wird.

Das erwähnte Phenyl-hydrizon wurde aus der halogen-freien Substanz in der üblichen Weise hergestellt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, praktisch unlöslich in Wasser; Schmp. 141°.

3.503 mg Subst.: 0.412 ccm N (16°, 716 mm).

$C_9H_9SC; N.NH.C_6H_5$. Ber. N 12.97. Gef. N 13.09.

356. H. Kaffer: Triphenylen als Chrysen-Begleiter im Steinkohlenteer.

[Aus d. Laboratorien d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.,
Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 16. August 1935.)

Aus den höchstsiedenden Anteilen des Steinkohlenteers haben sich bisher nur wenige Stoffe in reiner Form abtrennen lassen¹⁾. Von diesen Substanzen kommt dem Chrysen, auch dem Pyren, insoweit Bedeutung zu, als sie in den hochsiedenden Steinkohlenteer-Ölen in Mengen von einigen Prozenten vorhanden sind, so daß ihre Abtrennung daraus, mittels der für die Verarbeitung von Steinkohlenteer bzw. Steinkohlenteer-Ölen benutzten technischen Methoden, betriebsmäßig vorgenommen werden kann.

Veröffentlichungen der letzten Zeit zeigen, daß die in den hochsiedenden Steinkohlenteer-Ölen bisher ermittelten Stoffe nicht nur nach chemischen Gesichtspunkten untersucht wurden; man hat sich auch eingehend mit ihren physiologischen Eigenschaften, insbesondere mit dem Studium der vereinzelt beobachteten carcinogenen Wirkung, befaßt²⁾. Fortschritte in der Kenntnis über die Zusammensetzung der hochsiedenden Steinkohlenteer-Öle sind daher sowohl dem chemischen Fachgebiet dienlich, als auch für die physiologische Forschungs-Richtung von Interesse.

Bei der Verarbeitung von rohem Chrysen-Material — wie es durch Redestillation von sogenanntem Teerfettöl über eine hohe Kolonne und unter Vakuum erhalten werden kann — zu einem weiter gereinigten Produkt, müssen zunächst die in diesen Fraktionen reichlich vorhandenen zähen Begleitstoffe beseitigt werden. Durch mehrmaliges Extrahieren mit der etwa

¹⁾ A. Spilker, Kokerei u. Teerprodukte, 5. Aufl. [1933], S. 138.

²⁾ Cook u. Mitarbeiter, C. 1933, II 546/547; A. Winterstein u. Mitarbeiter, B. 68, 1079 [1935].