

Als solche kam bisher außer der lange bekannten durch Destillation von β -Oxybuttersäure mit Schwefelsäure noch die von Komnenos¹⁾ in Betracht. Malonsäure wird mit Paraldehyd und Essigsäureanhydrid erhitzt. Hierbei zerfällt die zunächst gebildete Äthylidenmalonsäure in Kohlensäure und Crotonsäure. Zur Darstellung ungesättigter Säuren speziell der Sorbinsäure aus Malonsäure ist von Döbner²⁾ Pyridin als Kondensationsmittel verwandt worden. Die von ihm angegebene Vorschrift wurde nun dahin abgeändert, daß Alkohol als Lösungsmittel verwandt wurde.

Eine Lösung von 100 g Malonsäure in 135 g absolutem Alkohol wird in einem mit gut wirkendem Energieküller versehenen Rundkolben mit 86 g Pyridin versetzt. Nach guter Kühlung mit einer Kältemischung werden 85 g Acetaldehyd in 2—3 Portionen im Laufe von einer halben Stunde zugesetzt. Bei Zimmertemperatur ist nur eine schwache Reaktion wahrnehmbar. Beim kurzen Erwärmen auf dem Wasserbad beginnt aber bald eine Gasentwicklung. Um Verluste an Acetaldehyd zu vermeiden wird der Kolben sofort vom Wasserbad genommen und gewartet, bis keine Bläschen mehr aufsteigen. Dies wird einige Male wiederholt und zum Schluß noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Der Kolben wurde alsdann gut gekühlt und kalte verdünnte Schwefelsäure zugegeben, bis die Lösung auf Kongopapier sauer reagierte. Die Crotonsäure wurde mit Äther extrahiert und krystallisiert nach dem Verdampfen desselben aus. Von einer ölichen Mutterlauge wurden die Krystalle durch scharfes Absaugen befreit. Die Ausbeute betrug 45 g oder 54.5 % der Theorie.

218. Helmuth Scheibler: Über die chemischen Bestandteile der schwefelreichen, bituminösen Teeröle (Ichthyolöle). I.³⁾

[Aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1915.)

Ichthyol, Ichthynat, Isarol, Petrosulfol und ähnliche, als Heilmittel verwandte Schwefelpräparate werden aus Teerölen hergestellt, die durch trockne Destillation gewisser bituminöser Gesteine gewonnen werden. Ihre hauptsächlichsten Fundorte sind in Tirol, im Kanton Tessin, in Oberitalien und in Südfrankreich. Sowohl das Bitumen als auch das Teeröl enthalten reichliche Mengen Schwefel, und zwar nicht in freiem Zustande sondern in fester chemischer Bindung. Im Gegen-

¹⁾ A. 218, 147 [1889]. ²⁾ B. 83, 2140 [1900].

³⁾ Meine denselben Gegenstand ausführlich behandelnde Habilitations-schrift (Charlottenburg, 1915) soll später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

satz zu den Rohölen haben die im Handel befindlichen Präparate die Fähigkeit sich in Wasser zu lösen oder richtiger, mit Wasser eine Emulsion zu bilden. Sie werden gewonnen durch Behandlung der Rohöle mit konzentrierter Schwefelsäure. Unter Erwärmung und Entwicklung von Schwefeldioxyd findet eine heftige Reaktion statt, bei der der größte Teil des Öles in eine stark sauer reagierende, in Wasser lösliche Substanz übergeführt wird. Durch Neutralisation mit Basen werden diese als »Sulfosäuren« angesprochenen Produkte in »sulfosaure Salze« übergeführt, die in Wasser noch erheblich leichter löslich sind als die freien Säuren¹⁾. Durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln lassen sich den salzartigen Produkten neutrale, ölige, schwefelreiche Körper entziehen, die im wesentlichen mit dem schwefelhaltigen Rohöl identisch sind, während nur der Rest aus wirklichen sulfosauren Salzen besteht²⁾. In Wasser gelöst sind diese befähigt, den öligen Bestandteil zu emulgieren³⁾. Als therapeutisch wirksam werden die schon im Rohöl enthaltenen Schwefelkörper angesehen⁴⁾. Über ihre Natur ist bis jetzt wenig bekannt.

Es erscheint mir zweckmässiger, die Rohöle zu untersuchen, als die im Handel befindlichen Präparate, weil durch den energischen Eingriff bei Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure weitgehende Zersetzung und Verharzungen verursacht werden, wodurch die Aufgabe, die einzelnen chemischen Körper zu isolieren, erschwert wird. Ist erst einmal die Frage der Zusammensetzung der Rohöle gelöst, so ergibt sich diejenige der ichthyolartigen Präparate von selbst, denn es wird dann verhältnismässig leicht sein, festzustellen, welche Produkte die einzelnen Bestandteile der Rohöle bei Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure liefern.

Für meine Untersuchungen standen mir drei verschiedene Öl-muster zur Verfügung, von denen zwei aus Tirol, das dritte aus Südfrankreich stammten. Ich beschränke mich hier auf eine Beschreibung meiner Versuche mit letzterer Ölprobe. (»Französisches Steinöl«)⁵⁾.

Zunächst versuchte ich, das Rohöl unter verminderter Druck zu fraktionieren. Die zuerst siedenden Anteile lassen sich ohne Schwierig-

¹⁾ R. Schröter, B. 16, (R) 1105 [1883]; B. 19, (R) 375 [1886]; D.R.P. 35216. E. Baumann und C. Schotten, B. 17, (R) 176 [1884].

²⁾ O. Helmers, B. 27 (R) 914 [1894]; D.R.P. 76128.

³⁾ O. Helmers, C. 1897, II, 1076 und 1909, I, 784.

⁴⁾ P. Unna, Ichthyol und Rosorein als Repräsentanten der Gruppe reduzierender Heilmittel; vgl. auch O. Helmers, Dermatol. Studien 20. 303 und 308 [1910]. — S. Fränkel, Arzneimittel-Synthese, 2. Aufl., S. 620.

⁵⁾ Für Überlassung reichlicher Mengen dieses Öls spreche ich der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel meinen besten Dank aus.

keit abdestillieren, dann beginnt aber das Öl bei stärkerem Erhitzen stark zu schäumen, so daß die Destillation nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln durchführbar war; augenscheinlich tritt eine starke Zersetzung ein. Alle Fraktionen, vor allem die hoch siedenden Anteile enthalten Körper, die befähigt sind, mit Natrium unter Bildung von dunkelgefärbten unlöslichen Produkten zu reagieren. Eine Untersuchung derselben zeigte nun, daß nicht nur Substanzen mit ausgesprochen sauren Eigenschaften wie organische Säuren, Phenole und Mercaptane hier vorlagen, sondern bei der Zersetzung mit Wasser werden auch in wäßrigen Alkalien unlösliche destillierbare Öle gebildet, die unangenehmen Geruch und starke Neigung zu Kondensationen aufweisen. Wahrscheinlich liegen hier Kohlenwasserstoffe mit sauren Methylengruppen vor, wie sie Cyclopentadien, Inden und Fluoren besitzen.

Wird das Rohöl mit Natrium behandelt und dann noch mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um basische Bestandteile zu entfernen, so erhält man ein Öl, das heller gefärbt ist als das Ausgangsmaterial; es hat den unangenehmen Geruch verloren und läßt sich ohne Schwierigkeit und ohne daß Zersetzung eintritt unter verminderter Druck destillieren. Es enthält dann aber noch eine geringe Menge sauerstoffhaltiger Substanzen. Von diesen konnte es durch Behandlung mit Magnesiumhalogenalkylen befreit werden, die mit den sauerstoffhaltigen Körpern unter Bildung von Substanzen reagieren, die wieder befähigt sind, mit Natrium in Reaktion zu treten. Wahrscheinlich enthält das vorgereinigte Öl noch Ketone und diese werden durch die Magnesiumhalogenalkyle in tertiäre Alkohole übergeführt¹⁾.

Nach Zersetzung der Organomagnesiumverbindungen und Destillation des Öles über Natrium erhält man nun ein hellgelbes Öl von angenehmem Geruch, das nur noch aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel besteht. Es läßt sich leicht in eine Anzahl von Fraktionen zerlegen, die sich in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich verhalten. Verschiedene Reaktionen, wie z. B. die Farbstoffbildung mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure wiesen auf die Anwesenheit von Thiophenkörpern hin; es wurde daher versucht, Methoden zu deren Isolierung in Anwendung zu bringen. Da die Thiophenkörper und die Benzolkohlenwasserstoffe in ihrem Verhalten sehr grosse Ähnlichkeit haben und sich nur dadurch von ihnen unterscheiden, daß sie den verschiedenen Eingriffen gegenüber reaktionsfähiger sind, so mußte auf diesen Umstand besonders Gewicht gelegt werden. Ich habe mich folgender Methoden bedient:

¹⁾ Über das Vorkommen von Ketonen im Steinkohlen- und Braunkohlen-Teeröl vergl. Heusler, B. 28, 488 [1895].

1. Reaktion mit Quecksilbersalzen,
2. Reaktion mit Halogenen,
3. Reaktion mit organischen Säurechloriden und Säureanhydriden unter Vermittlung von Aluminiumchlorid.

Am günstigsten erwies sich die letzte Methode. Sie führte zur Isolierung eines reinen Thiophenkörpers, wenn eine bestimmte Arbeitsweise innegehalten wurde. Diese bestand darin, daß Aluminiumchlorid und das organische Säurechlorid — als solches wurde Acetylchlorid gewählt — in nicht ausreichender Menge mit der Ölfraktion in Reaktion gebracht wurde und daß bei niedriger Temperatur gearbeitet wurde.

Es gelang so, den Thiophenkörper aus der Fraktion vom Sdp. 170—180° als Acetylverbindung zu isolieren. Er war frei von Benzolabkömmlingen und lieferte mit salzaurem Semicarbazid ein kristallisiertes Derivat, dessen Analyse den exakten Nachweis lieferte, daß ein reiner Thiophenkörper aus dieser Ölfraktion isoliert worden war. Es war dies das Semicarbazon eines Propyl-acetyl-thiophens oder einer isomeren Verbindung (Trimethyl-, Methyl-äthyl- und Isopropyl-acetylthiophen).

Derselbe Körper konnte auch aus den entsprechenden Fraktionen der beiden anderen Ölmuster isoliert werden. Da die drei Ölproben gereinigte Öle lieferten, deren chemisches Verhalten völlig übereinstimmte, Unterschiede waren nur in den relativen Mengen der einzelnen Bestandteile vorhanden, so kann man sie zu derselben Klasse schwefelhaltiger Teeröle rechnen. Sie enthalten als typische Schwefelkörper höhere Homologe des Thiophens. Wenn auch die Isolierung der Thiophenkörper bis jetzt nur in beschränktem Umfange durchgeführt worden ist, so ist doch kein Zweifel vorhanden, daß sich in ähnlicher Weise noch eine ganze Anzahl weiterer Vertreter dieser Körperklasse aus den schwefelreichen, bituminösen Teerölen wird gewinnen lassen. — Außer dem Thiophen sind bis jetzt im Steinkohlen-teeröl nur noch das Methyl- und das Dimethyl-thiophen aufgefunden worden und zwar in geringer Menge, etwa 0,5 %. Einige der von mir untersuchten Öle bestehen aber zur Hälfte aus Thiophenkörpern. Die daneben vorhandenen Kohlenwasserstoffe gehören zur Hauptsache der Benzolreihe an, doch sind auch in geringer Menge wasserstoffreichere Reihen zugegen.

Es besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den Schwefelkörpern der durch trockne Destillation erhaltenen Teeröle und denjenigen, die sich im Erdöl vorfinden. Aus dem amerikanischen Petroleum sind von Mabery außer Mercaptanen aliphatische und cyclische

gesättigte Sulfide isoliert worden. Letztere mit der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}S$ bezeichnet Mabery als Thiophane. Es sind wahrscheinlich Derivate des Tetra- und Pentamethylen sulfids¹⁾.

Die Menge dieser Sulfide ist aber lange nicht so groß wie die der Thiophenkörper in den hier beschriebenen Ölen, da der Schwefelgehalt des Rohpetroleums im allgemeinen nicht über 2% steigt, meist ist er viel geringer^{2) 3)}. — Alkylsulfide reagieren mit Halogenalkylen und mit Magnesiumhalogenalkylen unter Bildung von Sulfoniumverbindungen, während Thiophenkörper gegenüber beiden Reagenzien sich indifferent verhalten. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß Thiophen auch bei höherer Temperatur ebensowenig mit Magnesiumhalogenalkylen reagiert wie Benzol. Dasselbe gilt auch für die in den Teerölen vorkommenden Thiophenhomologen.

Die einzelnen Bestandteile, die in den von mir untersuchten Teerölen aufgefunden worden sind: Benzolkohlenwasserstoffe, indenartige Kohlenwasserstoffe, Phenole und Thiophenkörper sind typisch für die durch trockne Destillation unter normalem Druck hergestellten Steinkohlenteeröle. — Ähnlich wie die Vakuumdestillation der Kohle durch Pictet neue Aufschlüsse über die in der Steinkohle enthaltenen Bitumina zu liefern verspricht⁴⁾, so würde auch in dem vorliegenden Falle die Untersuchung eines in ähnlicher Weise erhaltenen Teeröls großes Interesse bieten⁵⁾.

Gereinigtes französisches Steinöl⁶⁾.

500 g Rohöl lieferten 225 g gereinigtes Öl. Es wurde unter 16 mm Druck fraktioniert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

¹⁾ Ch. F. Mabery, Am. **35**, 404 [1906].

²⁾ Ch. F. Mabery, Am. **13**, 233 [1891]; **17**, 713 [1895]; **18**, 43 [1896]; Am. Soc. **28**, 415 [1906].

³⁾ Über ein eigenartiges, sehr schwefelreiches Erdöl aus Ostgalizien berichtet E. Siegfried, Petroleum, **7**, 1320; vergl. auch L. Gurwitsch, Z. Ang. **26**, 377 [1913]. Er hält es für identisch mit dem Ichthyolöl; dem widerspricht jedoch, daß das Öl bei der Vakuumdestillation in seinem Schwefelgehalt von 10.15 auf 2.5% zurückgeht.

⁴⁾ A. Pictet und Ramseyer, B. **44**, 2486 [1911]; A. Pictet und M. Bouvier, B. **46**, 3342 [1913]; **48**, 926 [1915].

⁵⁾ Eine Vakuumdestillation des Seefelder Ölsteins, aus dem das Ichthyol-Rohöl hergestellt wird, wurde von N. Zwingauer ausgeführt. C. 1910, I, 393. — D. R. P. 21 6906.

⁶⁾ Über die Einzelheiten des Reinigungsverfahrens wird später berichtet werden.

1. Frakt. Sdp. ₁₆	54—70°	: 43.9 g	9. Frakt. Sdp. ₁₆	140—150°	: 6.9 g
2. » »	70—80°	: 10.0 »	10. » »	150—160°	: 6.4 »
3. » »	80—90°	: 10.4 »	11. » »	160—170°	: 17.5 »
4. » »	90—100°	: 12.6 »	12. » »	170—180°	: 21.5 »
5. » »	100—110°	: 6.9 »	13. » »	180—200°	: 7.4 »
6. » »	110—120°	: 12.4 »	14. » »	200—220°	: 23.2 »
7. » »	120—130°	: 15.1 »	15. » »	220—240°	: 14.7 »
8. » »	130—140°	: 10.3 »			219.2 g

Nach Beendigung der Destillation blieb im Kolben eine braune, teerartige Masse zurück; es tritt nämlich auch unter verminderter Druck bei stärkerer Erwärmung Zersetzung ein. Dies erklärt den Verlust von 5.8 g bei der Destillation. — Fraktion 1 und 2 wurden nun unter normalem Druck destilliert und in Einzelfraktionen von je 10° Temperaturintervall zerlegt. Dann wurde jede Fraktion noch zweimal aus einem kleinen Claisenschen Kolben mit Fraktionierkolonne über Natrium destilliert. Verluste waren hierbei unvermeidlich, daher haben die Zahlen nur einen Vergleichswert. Nachdem ein geringer Vorlauf abdestilliert war, wurden folgende Fraktionen erhalten:

I. Frakt. Sdp. ₃₆₀	140—150°	: 3.4 g	IV. Frakt. Sdp. ₃₆₀	170—180°	: 17.6 g
II. » »	150—160°	: 3.9 »	V. » »	180—190°	: 3.9 »
III. » »	160—170°	: 3.4 »	VI. » »	190—200°	: 6.4 »

Da der von 170—180° siedende Anteil besonders reichlich war, so wurde die genauere Untersuchung dieser Fraktion zunächst in Angriff genommen.

Die niedrig siedenden Fraktionen (Fraktion 1 und 2) sind fast farblos, dann folgen hellgelbe, gelbe und zum Schluß gelbbraune Anteile. Mit der Vertiefung der Farbe wird eine grüne Fluorescenz deutlicher ausgeprägt; die zuletzt siedenden Anteile fluorescieren stark. Alle Fraktionen haben einen eigenartigen, angenehmen Geruch, der eine gewisse Ähnlichkeit mit demjenigen mancher Terpene hat. Der Geruch ist besonders stark bei den niedrigsiedenden Anteilen. — Auf der Haut lassen die Öle sich leicht verreiben und scheinen stark in sie einzudringen.

In ihrem chemischen Verhalten zeigen die Fraktionen die größte Übereinstimmung. Mit konzentrierter Schwefelsäure findet unter Erwärmung und Entwicklung von Schwefeldioxyd die Abscheidung dunkelgefärbter Massen statt. Es ist dies die vom Rohöl her bekannte Bildung von Sulfosäuren unter teilweiser Verharzung. Verdünnt man das Öl mit Äther oder Petroläther, kühlst mit Eis und setzt vorsichtig konzentrierte Schwefelsäure zu, so färbt sich diese braunrot. — Beim Zusammenbringen mit rauchender Salpetersäure erfolgt sofort Zersetzung unter Feuererscheinung. Daher kann die Cariussche Me-

thode zur Bestimmung des Schwefelgehaltes nicht angewandt werden. Beim Versuch explodierten die Rohre meist sofort. Da sich die vollständige Zersetzung der leicht flüchtigen, niedrig siedenden Fraktionen durch Natriumsperoxyd nicht durchführen läßt, so mußte auf eine der Methoden zurückgegriffen werden, die auf der Verbrennung in einer Sauerstoff-Atmosphäre beruhen. Als geeignet erwies sich die Methode von Marcusson und Döscher¹⁾. Alle Fraktionen sind stark schwefelhaltig. Es wurden folgende Fraktionen analysiert:

Frakt. vom Sdp. ₂₆₀	140—150°	: 15.0 % S
" "	170—180°	: 14.3 ▶ ▶
" "	Sdp. ₁₆	160—180° : 11.5 ▶ ▶
" "		180—200° : 11.4 ▶ ▶

Die niedrig siedenden Fraktionen haben also den höchsten Schwefelgehalt. — Qualitativ ist der Schwefel durch Erhitzen mit Kalium nachweisbar. Während Natrium mit dem siedenden Öl nicht reagiert, findet durch Kalium Abspaltung von Kaliumsulfid statt. — Kaliumpermanganat in wäßriger oder wäßrig-acetonischer Lösung wird durch das Öl stark reduziert. — Halogene wirken stark ein; bei vorsichtigen Reaktionsbedingungen entstehen eigentlich aromatisch riechende Produkte. Mit alkoholischen Lösungen von Quecksilbersalzen liefern alle Fraktionen nach einigem Stehen Fällungen weißer, zuweilen krystallisierter Körper.

Besonders interessant ist die Farbstoffbildung mit Phenanthrenchinon. Wird ein Tropfen einer Ölfraktion mit einer Lösung dieses Chinons in viel Eisessig vermischt, alsdann mit Eis gekühlt, und nun ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, so entsteht eine violettrote Färbung. Nach dem Aufgießen auf Eis läßt sich mit Chloroform ein gelbbrauner Farbstoff extrahieren. Die Lösung des Öles in Eisessig gibt mit Schwefelsäure ohne Zusatz von Phenanthrenchinon nur hellgelbrote Farbe. — Die gleiche Färbung mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure geben die substituierten Thiophene, wie z. B. Isopropylthiophen²⁾ und Butylthiophen³⁾, während das Thiophen selbst einen grünen Farbstoff liefert. (Laubenheimersche Reaktion.)

Die Fraktion 170—180° (Fraktion IV) wurde analysiert:

0.1225 g Sbst.: 0.3370 g CO₂, 0.1065 g H₂O. — 0.0833 g Sbst.: 0.0869 g BaSO₄.

Gef. C 75.03, H 9.73, S 14.33⁴⁾.

¹⁾ Ch. Ztg. 84, 417 [1910].

²⁾ V. Meyer, Thiophengruppe (1888), S. 47.

³⁾ V. Meyer, Thiophengruppe (1888), S. 48.

⁴⁾ Der Wert für den Schwefelgehalt ist wahrscheinlich zu niedrig. Bei diesen stark schwefelhaltigen Ölen wird nach der angegebenen Methode leicht etwas zu wenig Schwefel gefunden.

Das spezifische Gewicht bei 20° betrug 0.901. — Nach dem Siedepunkt könnte die Fraktion Propyl- oder Butyl-thiophen oder isomere Verbindungen enthalten.

Einwirkung von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid auf die Fraktion vom Sdp.₁₄₀ 170—180°.

Angewandt wurden 10 g, die als zur Hälfte aus Propylthiophen bestehend angenommen wurden. Die Acetylierung wurde in 3 Portionen ausgeführt, zunächst nur mit der Hälfte der erforderlichen Mengen. Demnach wurde 1 Mol. Acetylchlorid (1.6 g) und 1 Mol. Aluminiumchlorid (2.7 g), berechnet auf 2.5 g Propylthiophen, in Anwendung gebracht. — Das Öl wurde mit 20 ccm niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 30—40°) verdünnt, in einem kleinen Rundkolben mit Eis gekühlt und dann Acetylchlorid und fein gepulvertes Aluminiumchlorid unter Umschütteln abwechselnd in kleinen Portionen im Laufe von einer halben Stunde zugegeben. Der Kolben wurde zwischendurch mit einem Korken verschlossen, durch den ein zu einer Capillaren ausgezogenes Glasrohr führte, wodurch das Salzsäuregas entweichen konnte. Dann wurde unter zeitweisem Umschütteln 1 Stunde bei 0° stehen gelassen. Auf dem Boden des Kolbens hatte sich nun eine dunkelrotbraune Masse abgeschieden, von der die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen wurde. Dann wurde das Reaktionsprodukt noch mehrmals mit kleinen Portionen Petroläther ausgewaschen und hierauf sofort Eis in kleinen Stücken zugegeben, und das bei der Zersetzung gebildete, aromatisch riechende Öl mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Sodalösung, hierauf mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Petroläther wurde nun langsam unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzen verdampft und das zurückbleibende Öl unter verminderter Druck fraktioniert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

Vorlauf	Sdp. ₁₄ 60—70°	: 0.4 g
Hauptfrakt.	> 118—127°	: 2.5 » (Acetylverb. I.)
Nachlauf	127—137°	: 0.2 »
Rückstand		: 0.5 »

Die von der ersten Acetylierung zurückgebliebene petrolätherische Lösung wurde mit dem Vorlauf vermischt und dann ebenso wie vorher mit 1.6 g Acetylchlorid und 2.7 g Aluminiumchlorid in Reaktion gebracht. Die in derselben Weise isolierte Acetylverbindung gab bei der Destillation folgende Fraktionen:

Vorlauf	: 0.1 g
Hauptfrakt. Sdp. ₁₄ 120—135°	: 2.0 » (Acetylverb. II.)
Rückstand	: 0.6 »

Nachdem aus den nun erhaltenen Auszügen der Petroläther zur Hauptmenge mittels einer Kolonne abgedampft war, wurde nochmals in gleicher Weise acetyliert. Erhalten wurden folgende Fraktionen:

Vorlauf	: 0.1 g
Hauptfrakt. Sdp. ₁₄ 120—140°	: 1.8 » (Acetylverb. III.)
Rückstand	: 0.9 *

Die Schwefelbestimmung (nach Carius) lieferte folgende Werte:

Acetylverbindung I :	17.68 % S
II. :	16.39 • »
III. :	10.34 » »

Es gelingt also durch die Methode der partiellen Acetylierung zu einer Anreicherung des Schwefels vor allem in der Acetylverbindung I zu gelangen. Diese gibt bei der Analyse Werte, die mit denjenigen eines Thiophenderivates übereinstimmen:

0.1150 g Sbst.: 0.2767 g CO₂, 0.0789 g H₂O. — 0.0920 g Sbst.: 0.1184 g BaSO₄.

Propyl-aceto-thienon (168.2). Ber. C 64.21, H 7.19, S 19.07.
Butyl-aceto-thienon (182.2). » » 65.86, » 7.74, » 17.60.
Gef. » 65.62, » 7.68, » 17.68.

Hiernach könnte man annehmen, daß Butyl-aceto-thienon vorliegt. In Wirklichkeit ist die Acetylverbindung I ein Gemisch verschiedener Thiophenderivate, weil die von 170—180° siedende Ölfraktion schon mehrere Thiophen-Homologe enthält. Aus der Acetylverbindung I konnte nämlich ein Semicarbazon gewonnen werden, das nach dem Umkristallisieren sich als ein Derivat des Propyl-acetyl-thiophens (Propyl-aceto-thienons) auswies. Die Acetylverbindung II und III sind augenscheinlich Gemische von Acetothienon-Derivaten mit substituierten Acetophenonen.

Semicarbazon des Propyl-aceto-thienons.

1.0 g (1.5 Mol.) Semicarbazid-hydrochlorid werden in Alkohol unter Erwärmung auf dem Wasserbade gelöst und dann mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat aus 0.20 g Natrium (1.5 Mol.) versetzt. Nach starkem Kühlen mit einer Kältemischung wurde von dem ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert, und die Lösung zu 1.0 g (1 Mol.) der Acetylverbindung I gegeben. Dann wurde 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht; hierbei schied sich ein fester, weißer, kristallisierter Körper ab. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wurde filtriert und die Krystalle mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen. Es wurden 0.35 g erhalten. Das alkoholische Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, zweimal mit Methylalkohol abgedampft, und dann die konzentrierte, methylalkoholische Lösung

24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Es wurden so noch 0.31 g des krystallisierten Körpers erhalten, während der Rest aus einem von Krystallen durchsetzten Öl bestand. Die Gesamtausbeute betrug mithin nur 0.66 g oder 49 % der Theorie. Das Semicarbazon wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert, hierbei findet, wenn die methylalkoholische Lösung konzentriert wird, nur ein geringer Verlust statt. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons war wenig scharf, es schmolz zwischen 178 und 192°. Die Analyse gab folgende Werte:

0.0695 g Sbst.: 11.22 ccm N (21°, 762 mm). — 0.1731 g Sbst.: 0.1767 g BaSO₄.

$C_{11}H_{17}ON_3S$ (239.24). Ber. N 17.57, S 18.40.
 $C_{10}H_{15}ON_2S$ (225.22). » » 18.66, » 14.24.
 Gef. » 18.52, » 14.02.

Es liegt mithin ein Semicarbazon eines Propyl-aceto-thienons vor oder eine isomere Verbindung, ein Trimethyl-, Methyläthyl- oder Isopropyl-Derivat. Vielleicht ist auch ein Gemisch von verschiedenen Isomeren vorhanden; hierauf deutet der unscharfe Schmelzpunkt. Da die Acetylverbindung I nicht die Zusammensetzung eines Propyl- sondern eines Butyl-Derivates besaß, so muß angenommen werden, daß in dem ölichen Produkt, das neben dem krystallisierten Semicarbazon erhalten wurde, noch Derivate höherer Thiophen-Homologer enthalten sind.

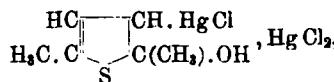
Über die Versuche mit Hilfe von Halogenen oder Quecksilbersalzen die Thiophenkörper aus den Ölfraktionen zu isolieren, wird später berichtet werden. Diese Methoden hatten weniger Erfolg als das oben beschriebene Verfahren. So entstehen bei der Behandlung mit Brom auch die bromierten Benzolderivate, während durch Quecksilbersalze die Thiophenkörper nur teilweise abgeschieden werden. Für Thiophen und verschiedene seiner niederer Homologer ist die Behandlung mit Quecksilberchlorid unter Zusatz von Natriumacetat die geeignete Methode zu ihrer Isolierung. Die Anlagerung der Quecksilbersalze wird jedoch erschwert, vielleicht auch völlig verhindert, wenn gewisse Wasserstoffatome des Thiophenkerns durch Alkylgruppen ersetzt sind¹⁾. Vielleicht lassen sich durch das verschiedene Verhalten gegenüber Quecksilbersalzen einzelne Isomere aus dem in den Ölfraktionen enthaltenen Gemisch trennen.

Aus einer Ölfraktion vom Sdp. 130—140° (aus einem Tiroler Rohöl stammend) wurde mittels Quecksilberchlorids ein krystallisierter Körper in geringer Menge isoliert. Die Reaktion wurde in gleicher

¹⁾ W. Steinkopf und Bauermeister, A. 403, 50 [1913].

Weise ausgeführt, wie sie von Steinkopf und Bauermeister für β, β - und α, α' -Dimethyl-thiophen beschrieben worden ist¹).

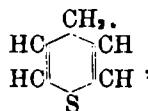
1 g Öl (als 0.5 g Dimethyl-thiophen enthaltend angenommen) gelöst in 40 ccm Alkohol wurden mit 37 g einer 10-prozentigen alkoholischen Quecksilberchlorid-Lösung und 7.5 g einer 33-prozentigen Natriumacetat-Lösung versetzt. Am Boden des Gefäßes setzte sich bald ein krystallinischer Körper ab. Nach 20-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde filtriert und die Krystalle mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen; Ausbeute 0.55 g. Beim Verdunsten des Äthers blieben 0.15 g eines krystallinischen Produktes zurück. Der ausgewaschene Körper (0.4 g) löste sich nur teilweise in siedendem Alkohol; beim Erkalten der filtrierten Lösung schieden sich 0.15 g in gut ausgebildeten Krystallblättern ab, die den Schmp. 189—193° besaßen. Steinkopf und Bauermeister erhielten aus α, α' -Dimethyl-thiophen (2.5-Thioxen) das 3-Monoquecksilberchlorid-2-oxy-dihydro-2.5-thioxen,



das von 186—187° schmolz.

Bei Fortsetzung der Versuche müßte mit der Isolierung der Thiophenkörper aus den einzelnen Fraktionen in Form charakteristischer Derivate ihre Synthese Hand in Hand gehen. Mit derartigen Versuchen war ich mit Unterstützung einiger Mitarbeiter vor Ausbruch des Krieges bereits beschäftigt.

Ferner verdienen die neutralen Bestandteile der Rohöle, die befähigt sind, Metallverbindungen zu bilden und bei dem Reinigungsverfahren an Natrium gebunden werden, besondere Beachtung, da sie auch Schwefel enthalten. Man muß wohl annehmen, daß hier Körper vorhanden sind, die bewegliche Wasserstoffatome wie Cyclopentadien besitzen, gleichzeitig aber schwefelhaltig sind. Am einfachsten ist es, aus Cyclopentadien- und Thiophenringen kondensierte Ringsysteme anzunehmen. Doch könnten auch noch andere Ringkörper vorliegen, wie z. B. das sogenannte Pentiophen:



von dem bis jetzt nur ein Methylderivat bekannt ist, das wenig untersucht worden ist²). Gemeinsam mit W. Bube habe ich versucht,

¹) A. 403, 64 und 65 [1913].

²) A. Krekeler, B. 19, 3266 [1886].

Derivate dieses ungesättigten, sechsgliedrigen, schwefelhaltigen Ring-systems ausgehend von der β -Sulfid-dicrotonsäure herzustellen¹⁾.

Bei der Ausführung eines Teiles der beschriebenen Versuche unterstützte mich Hr. Dr. H. C. Rauch, dem ich hierfür meinen besten Dank ausspreche.

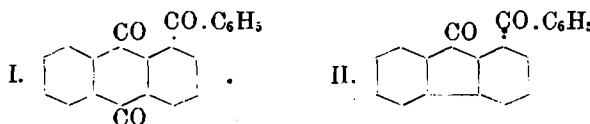
219. Alfred Schaarschmidt: Neue Darstellungsweise von Allochrysoketon-carbonsäure und ihren Derivaten.

Intramolekulare Friedel-Craftssche Reaktion bei Säure-anhydriden.

(Experimentell bearbeitet zum Teil gemeinschaftlich mit N. Irineu.)
[Aus dem Technisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1915.)

In einer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung: »Über Benzoylanthrachinone²⁾ wurde gezeigt, daß in 1- bzw. 2-Stellung benzoylierte Anthrachinone sich scharf voneinander durch das Verhalten sauren Reduktionsmitteln gegenüber unterscheiden. Die 2-Derivate geben in der Hauptsache Anthranolderivate, die 1-Derivate (vergl. Formel I) dagegen liefern intensiv blau bis blauviolett gefärbte Reduktionsprodukte. Über die Natur dieser letzteren ist ein abschließendes Urteil noch nicht gefällt worden; doch dürften sie nach den in einer vorläufigen kurzen Mitteilung³⁾ enthaltenen Resultaten als Pinakonderivate anzusprechen sein. Zur weiteren Aufklärung dieser farbigen Reduktionsprodukte und in der Absicht, auch andere Polyketone zum Vergleich heranzuziehen, habe ich dann die Reaktion auf ähnlich konfigurierte Körper zu übertragen versucht und zwar zunächst auf Halbchinone der Formel II:



Die für die Darstellung eines Benzoyl-1-fluorenons nötige Fluorenon-1-carbonsäure ist jedoch derart schwer zugänglich — Fittig

¹⁾ H. Scheibler und W. Bube, B. 48, 1445 [1915].

²⁾ Schaarschmidt, B. 48, 881 [1915].

³⁾ Schaarschmidt, B. 48, 973 [1915]: Eine neue Klasse gefärbter Reduktionsprodukte von Benzoyl-1-anthrachinonen bzw. Phthaloyl-2,3-benzophenonen, I.