

wurden 6.65 g (1 Mol) 2-Dimethylaminomethyl-pyrrol (I, R=CH<sub>3</sub>) in 20 ccm absol. Alkohol zugetropft, auf 0° gekühlt und allmählich 4.0 ccm (1 Mol) Methyljodid in 20 ccm absol. Alkohol zugefügt. Nach Stehen über Nacht wurde vom Niederschlag (5.2 g) abfiltriert, dieser mit absol. Alkohol und Äther gewaschen und das Filtrat unter Stickstoff i. Vak. bei tiefer Temperatur eingeeengt. Der ölige Rückstand wurde in 100 ccm Chloroform aufgenommen, mehrmals mit Wasser, 0.5 n HCl und anschließend mit 5% Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wurde bei tiefer Temperatur eingeeengt. Der ölige Rückstand (9.0 g) kristallisierte beim Anreiben in derben Würfeln vom Schmp. 89–92°. Aus Äther + Petroläther umgelöst, schmolz der Diester III (R'=H) bei 95–97°. Eine Probe wurde i. Hochvak. destilliert; unter 0.05 Torr ging zwischen 110 und 125° ein gelbliches, zähes Öl über, das nach dem Anreiben kristallisierte, den Schmp. 93–95° hatte und mit der nicht dest. Hauptmenge keine Schmp.-Erniedrigung ergab.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (282.1) Ber. C 55.31 H 6.43 N 9.92 Gef. C 55.34 H 6.43 N 9.77

Hydrolyse der Esterbase V (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>): 1.0 g Diäthylamino-methyl-phenylacetamino-malonester wurden mit 5 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt, wobei die Salzsäure hin und wieder ergänzt wurde. Schließlich wurde in 25 ccm Wasser aufgenommen, zur Entfernung von Phenylessigsäure mit Äther ausgeschüttelt und die wäßr. Lösung zur Trockne eingeeengt. Der ölige Rückstand wurde mit absol. Alkohol versetzt und einige Tage stehengelassen. Nach Zusatz von etwas absol. Äther schieden sich bei 0° mikroskopische, stark hygrokopische Prismen ab, die bei 122–125° schmolzen und das Dihydrochlorid des α-Amino-β-diäthylamino-propionsäureäthylesters darstellten.

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·2HCl (261.1) Ber. Cl 27.20 N 10.72 Gef. Cl 27.00 N 10.89

### 53. Sigurd Olsen und Carl Rutland: Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Buten-(1)-thiol-(4) und Δ<sup>3</sup>-Dihydrothiopyran\*). Neue Wege zur Synthese von Thiopyran-Verbindungen

[Universitetets Kjemiske Institutt, Blindern-Oslo, Norwegen]

(Eingegangen am 10. Oktober 1952)

Olefin-mercaptane und -thioäther sind in Eisessig-Schwefelsäure dem Glykolaufbau durch Formaldehyd zugänglich. Diese neuen Reaktionen wurden benutzt zur Darstellung von 4-Acetoxy-tetrahydrothiopyran und einer Substanz, der wahrscheinlich die Formel eines 4-Acetoxy-3-acetoxymethyl-tetrahydrothiopyrans zukommt. Mit dieser Verbindung wurde eine Reaktionsfolge durchgeführt, bei der vermutlich die 4-Oxy-tetrahydrothiopyanyl-(3)-essigsäure bzw. deren Lacton entsteht. Zur Darstellung von Δ<sup>3</sup>-Dihydrothiopyran werden zwei neue Wege angegeben.

Mit der vorliegenden Untersuchung wurden zwei Zielsetzungen verfolgt: Nachdem die Reaktionsfähigkeit von Formaldehyd gegenüber Olefin-alkoholen und -äthern allgemein bewiesen worden ist<sup>1)</sup>, sollte nun festgestellt werden, ob auch ungesättigte Mercaptane und Thioäther einem Aufbau durch Formaldehyd in saurem Medium zugänglich sind. Zutreffendenfalls wollten wir ver-

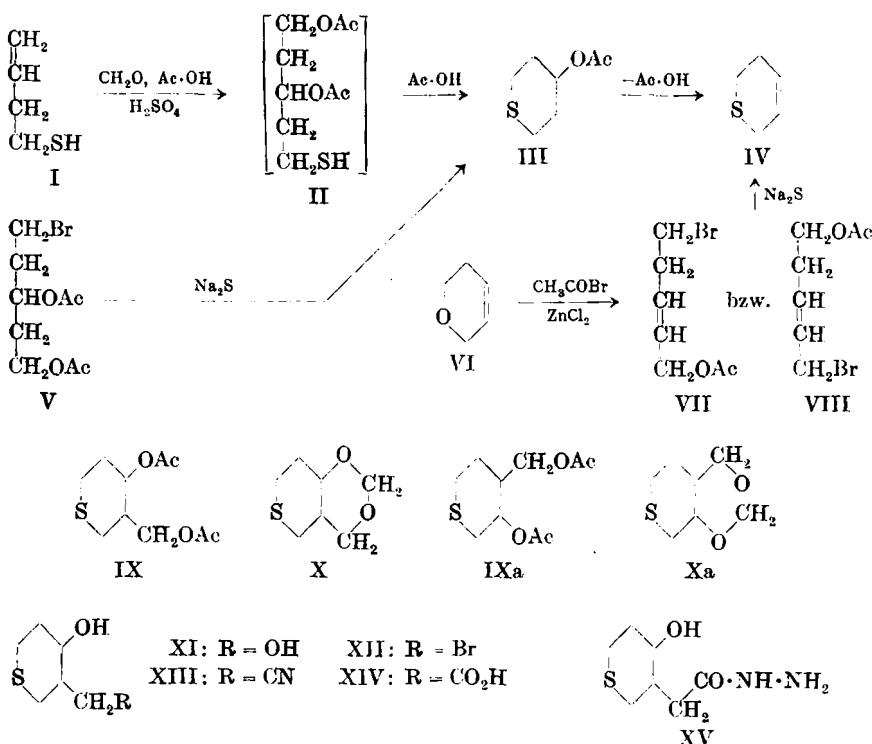
\*.) XIV. Mitteil. über Formaldehyd-Olefin-Reaktionen; XIII. Mitteil.: Acta chem. scand. 6, 859 [1952].

<sup>1)</sup> S. Olsen u. Mitarbb., Z. Naturforsch. 1, 448, 676 [1946], 3b, 314 [1948]; Acta chem. scand. 4, 462, 901, 993 [1950], 5, 1326, 1339 [1951], 6, 641, 859 [1952].

suchen, diese neue Reaktion zur Synthese von Thio-Verbindungen der Patulin-Reihe heranzuziehen, die möglicherweise den Sauerstoffanalogen therapeutisch überlegen sind. Wir dachten dabei auch besonders an deren Abwandlung in die entsprechenden Sulfoxide und Sulfone.

Analog der von uns kürzlich durchgeführten Totalsynthese der Dihydrodesoxy-patulinsäure mit Allylcarbinol als Ausgangsmaterial und  $\Delta^3$ -Dihydropyran als Reaktionszwischenstufe<sup>2)</sup> haben wir das Buten-(1)-thiol-(4) (I) durch Umsetzung mit Formaldehyd in Eisessig-Schwefelsäure über das hypothetische Diacetat (II) in das 4-Acetoxy-tetrahydrothiopyran (III) und dieses durch Essigsäure-Abspaltung in das  $\Delta^3$ -Dihydrothiopyran (IV) überführen können.

Das 4-Acetoxy-tetrahydrothiopyran ist bisher nicht beschrieben worden, wohl aber der diesem zugrunde liegende freie Alkohol, der von Naylor durch Reduktion des Tetrahydrothiopyranon-(4) dargestellt wurde und bei der Dehydratisierung das  $\Delta^3$ -Dihydrothiopyran (IV) ergab<sup>3)</sup>.



Da die Darstellung des  $\Delta^3$ -Dihydrothiopyrans (IV) sowohl aus Buten-(1)-thiol-(4) wie auch nach dem Verfahren von Naylor präparativ zu umständlich war, haben wir uns zu dessen Darstellung zweier neuer Wege bedient. Der eine geht aus vom 1-Brom-pentandiol-(3,5)-diacetat (V), das beim Behandeln mit wasserfreiem Natriumsulfid das 4-Acetoxy-tetrahydrothiopyran (III) lie-

<sup>2)</sup> S. Olsen, Acta chem. scand. 5, 1326 [1951].

<sup>3)</sup> R. F. Naylor, J. chem. Soc. [London] 1949, 2749.

fert. Dieses geht bei der Destillation mit *p*-Toluolsulfonsäure oder besser mit entwässertem Magnesiumsulfat unter Essigsäure-Abspaltung glatt in das  $\Delta^3$ -Dihydrothiopyran (IV) über.

Der zweite Weg benutzt als Ausgangsstoff das  $\Delta^3$ -Dihydropyran (VI). Es reagiert mit Acetylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid unter Bildung des 1-Brom-penten-(?)ol-(5)-monoacetates (VII bzw. VIII), das beim Behandeln mit Natriumsulfid ohne weiteres in das  $\Delta^3$ -Dihydrothiopyran (IV) übergeht. Hierbei entstand jedoch ein unreines Produkt. Die verunreinigende Komponente besteht aus einem ungesättigten Ester, der keinen gebundenen Schwefel enthält (vielleicht Pentadien-(2,4)-ol-(1)-acetat) und der wegen annähernd gleichen Siedepunktes durch Destillation schwer abtrennbar ist. Wir haben daher zur Darstellung größerer Mengen  $\Delta^3$ -Dihydrothiopyrans den ersten Weg vorgezogen.

Der weitere Aufbau des  $\Delta^3$ -Dihydrothiopyrans mit Formaldehyd in Eisessig-Schwefelsäure verlief völlig normal, wenn auch hier, wie übrigens auch bei der Umsetzung des Buten-(1)-thiols-(4), die Reaktion nicht so stürmisch war wie bei den entsprechenden Sauerstoffanalogen. Wir erhielten ein Glykoldiacetat und einen kristallinen Methylenäther, für welche Verbindungen wir, analog den aus  $\Delta^3$ -Dihydropyran<sup>2)</sup> und Butadien<sup>2, 4)</sup> erhaltenen Verbindungen, die Strukturformeln IX und X für die wahrscheinlichsten ansehen. Eine sichere Entscheidung zwischen diesen Formeln und den theoretisch denkbaren Formeln IXa und Xa konnte jedoch noch nicht getroffen werden. Dessenungeachtet haben wir das Diacetat genau der gleichen Reaktionsfolge unterworfen wie das 4-Acetoxy-3-acetoxymethyl-tetrahydropyran im Rahmen der früher beschriebenen Synthese der 4-Oxy-tetrahydropyranyl-(3)-essigsäure<sup>2)</sup>.

Unter der Voraussetzung, daß die auf einem Analogieschluß beruhende Diacetatformel IX richtig ist, lassen sich die vorgenommenen Umsetzungen wie folgt wiedergeben: Das 4-Acetoxy-3-acetoxymethyl-tetrahydropyran (IX) wurde durch Umesterung in das 4-Oxy-3-oxymethyl-tetrahydropyran (XI) und dieses mittels Bromwasserstoffs in das 4-Oxy-3-brommethyl-tetrahydropyran (XII) übergeführt. Das daraus durch Umsetzung mit Kaliumcyanid erhaltene rohe Oxynitril XIII lieferte bei der sauren Hydrolyse die unreine 4-Oxy-tetrahydrothiopyranyl-(3)-essigsäure (XIV) (bzw. deren Lacton), die nicht kristallisierte und daher als Hydrazid (XV) abgeschieden wurde. Es sei hier bemerkt, daß die Zwischenprodukte XI–XIV wegen zu geringer Mengen nicht rein dargestellt wurden.

Bei der Oxydation des Methylenäthers X bzw. Xa mit Kaliumpermanganat wurde eine kristalline Verbindung vom Schmp. 171–172° erhalten, die wahrscheinlich das dem Methylenäther entsprechende Sulfon darstellt.

Im Zusammenhang mit unseren Versuchen zur Synthese von Thiopyran-Verbindungen haben wir die Frage zu entscheiden versucht, ob auch der Thioformaldehyd in saurem Medium mit Olefin-Verbindungen reagiert. In diesem Falle könnte das 4-Acetoxy-tetrahydropyran auch bei der Umsetzung von Allylcarbinacetat mit Thioformaldehyd entstehen. Entsprechende Versuche mit Allylcarbinacetat, Penten-(2)-diol-(1.5)-diacetat und  $\Delta^3$ -Dihydropyran verliefen jedoch völlig negativ. In keinem Falle konnten Aufbauprodukte, die gebundenen Schwefel enthielten, nachgewiesen werden.

<sup>4)</sup> S. Olsen, E. Hidle, G. Svenneby u. E. Finsnes, Acta chem. scand. 6, 641 [1952].

### Beschreibung der Versuche

#### Umsetzung von Buten-(1)-thiol-(4) (I) mit Formaldehyd

In eine warme Mischung von 7.7 g Paraformaldehyd, 31 g Eisessig und 7 ccm konz. Schwefelsäure wurden 15 g Buten-(1)-thiol-(4), dargestellt aus 4-Brom-butene-(1) nach J. von Braun und Th. Plate<sup>5)</sup>, eingetragen. Beim allmählichen Erhitzen zum Sieden trat keine merkliche Reaktion ein. Nach 4 stdg. Kochen war die Flüssigkeit hellbraun gefärbt. Die Schwefelsäure wurde durch Zusatz von 14 g wasserfreier Soda neutralisiert und die überschüss. Essigsäure bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Bei der Vak.-Destillation des Rückstandes gewann man 10 g eines gelben Öles vom Sdp., 48–96° und daraus durch erneute Destillation 3.8 g einer gelben, unangenehm riechenden Flüssigkeit vom Sdp., 90–94°; V.Z. 255 (ber. für 4-Acetoxy-tetrahydrothiopyran, III, 350). Durch Umesterung dieser Fraktion mit methanol. Salzsäure erhielt man 1.5 g 4-Oxy-tetrahydrothiopyran als blaßgelbes Öl vom Sdp., 103–104°,  $n_D^{20} = 1.5291$  (Naylor<sup>3)</sup>: Sdp.<sub>0.05</sub> 70°.

Phenylurethan: Schmp. 115–117.5° (aus Alkohol).

$C_{12}H_{15}O_2NS$  (237.3) Ber. C 60.73 H 6.37 N 5.90 S 13.51

Gef. C 60.87 H 6.52 N 5.70 S 13.70

4-Acetoxy-tetrahydrothiopyran (III): Eine innige Mischung aus 330 g 1-Brom-pentandiol-(3.5)-diacetat<sup>6)</sup> und 150 g feingepulvertem, wasserfreiem Natriumsulfid wurde vorsichtig unter dauerndem Umschwenken unter Rückfluß bis zur beginnenden Reaktion erwärmt. Diese Reaktion verläuft äußerst heftig, so daß anfänglich gekühlt werden mußte. Nach dem Abklingen der Reaktion destillierte man die salzhaltige Masse i. Vakuum. Man erhielt 60 g einer rotbraunen Flüssigkeit vom Sdp., 27–108° (Destillat A). Der zurückgebliebene Rückstand wurde zerkleinert und mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers erhielt man 110 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die erneut mit 50 g Natriumsulfid wie beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet wurde. Man gewann so weitere 15 g einer rotbraunen Flüssigkeit vom Sdp., 95–108°, die mit dem Destillat A vereinigt wurde. Die entsprechenden Destillate von 3 gleichen Ansätzen wurden gesammelt und zweimal an der Widmerspirale destilliert, wobei man 196 g eines hellgelben Öles vom Sdp., 90–91° gewann; V.Z. 294 (ber. 350),  $n_D^{18} = 1.5010$ ,  $d_4^{19} = 1.1325$ , MR=41.65 (ber. 41.79).

$C_7H_{12}O_2S$  (160.2) Ber. C 52.49 H 7.55 S 20.01 Gef. C 52.48 H 7.85 S 20.88

Durch Umesterung mit methanol. Salzsäure erhielt man daraus das 4-Oxy-tetrahydrothiopyran vom Sdp., 104–105°;  $n_D^{20} = 1.5284$ . Phenylurethan: Schmp. und Misch-Schmp. (aus Alkohol) mit dem aus Buten-(1)-thiol-(4) und Formaldehyd dargestellten Präparat 115–117.5°.

#### $\Delta^3$ -Dihydrothiopyran (IV)

I.) aus 4-Acetoxy-tetrahydrothiopyran (III): Bei der Destillation einer Mischung aus 185 g 4-Acetoxy-tetrahydrothiopyran und 20 g *p*-Toluolsulfonsäure unter Atmosphärendruck erhielt man 110 g einer gelben Flüssigkeit vom Sdp. 93–118°, die zur Entfernung der Essigsäure mit gesättigter Soda-Lösung gewaschen und nach dem Aufnehmen in Äther über Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach Entfernen des Äthers erhielt man durch Destillation bei gewöhnl. Druck 43 g nicht ganz reines IV als fast farblose Flüssigkeit vom Sdp. 133–134° (37% d.Th.); V.Z. 13 (ber. 0), J.Z. 288 (ber. 254),  $n_D^{17} = 1.5003$ .

$C_5H_8S$  (100.2) Ber. S 32.00 Gef. S 30.26

II.) aus  $\Delta^3$ -Dihydrothiopyran: a) 1-Brom-penten-(?) -ol-(5)-monoacetat (VII bzw. VIII): 320 g  $\Delta^3$ -Dihydrothiopyran und 512 g Acetylchlorid wurden in 220 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 3 g Zinkchlorid allmählich bis zur beginnenden

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 281 [1934].

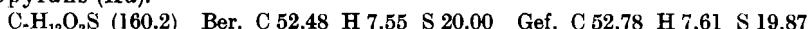
<sup>6)</sup> S. Olsen, Acta chem. scand. 5, 1169 [1951].

Reaktion (etwa 70°) erwärmt. Nachdem die Temperatur durch die nun einsetzende Spontanreaktion auf 110° gestiegen war, wurde von außen gekühlt. Nach dem Abklingen der Reaktion kochte man 1/2 Stde. unter Rückflußkühlung und destillierte dann i. Vakuum. Man erhielt 552 g des Monoacetats VII (bzw. VIII), einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp., 85—91°.

b) Umsetzung des 1-Brom-penten-(?) -ol-(5)-monoacetates mit Natrium-sulfid: Eine Mischung von 290 g des vorstehend beschriebenen Brompentenolmonoacetates und 163 g wasserfreiem Natriumsulfid wurde unter häufigem Umschwenken langsam bis zur einsetzenden Reaktion und nach deren Abklingen 7 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die feste, stark salzhaltige Masse destillierte man bei gewöhnl. Druck und erhielt 50 g einer gelben Flüssigkeit, die im wesentlichen zwischen 130 und 140° überging. Die entsprechenden Fraktionen aus drei gleichen Ansätzen wurden gesammelt und nach dem Waschen mit Soda-Lösung erneut destilliert. Man gewann 95 g einer fast farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 135—137°, die sich durch ihre Kennzahlen als unreines  $\Delta^3$ -Dihydrothiopyran erwies. (V. Z. 157.5 (ber. 0), J.Z. 284.3 (ber. 253.5).

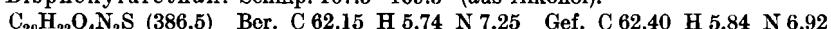
#### Umsetzung des $\Delta^3$ -Dihydrothiopyrans (IV) mit Formaldehyd

Eine Lösung von 39 g  $\Delta^3$ -Dihydrothiopyran, 15 g Paraformaldehyd, 96 g Essigsäure (etwa 80-proz.) und 4 ccm konz. Schwefelsäure wurde allmählich zum Sieden erhitzt und — da keine exotherme Reaktion zu beobachten war — 2 1/2 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Das nunmehr dunkle Reaktionsgemisch wurde mit 10 g wasserfreier Soda versetzt und destilliert, wobei man zwei Fraktionen auffing: 1) Sdp.<sub>13</sub> 23—60°, 80 g (enthält viel Essigsäure), 2) Sdp.<sub>13</sub> 60—155°, 15 g (gelbe Flüssigkeit, die z. Tl. kristallisierte). Aus der Fraktion 2 schied sich nach Zusatz von Äther in der Kälte eine weitere Menge krist. Substanz ab; diese wurde abgesaugt. Filtrat A: Die krist. Substanz wurde mehrfach aus Alkohol umgelöst, war dann völlig farblos und schmolz bei 120—121° (V. Z. 0). Eine Probe wurde mit einer stark salzsäuren Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gekocht. Beim Erkalten schied sich Formaldehyd-2,4-dinitro-phenylhydrazon aus, das durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde. Bei der krist. Verbindung handelt es sich um den Methylenäther des 4-Oxy-3-oxymethyl-tetrahydrothiopyrans (X) oder des isomeren 3-Oxy-4-oxymethyl-tetrahydrothiopyrans (Xa).



Eine Probe des Methylenäthers wurde durch Kochen mit methanol. Salzsäure in das Glykol übergeführt, das ohne weitere Reinigung in Benzol mit Phenylisocyanat umgesetzt wurde.

Bisphenylurethan: Schmp. 167.5—169.5° (aus Alkohol).



Bei der Destillation des Filtrates A gewann man neben einer weiteren Menge des Methylenäthers (insgesamt 4 g) 4 g eines gelben Öles vom Sdp.<sub>8</sub> 148—153°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.5032, V.Z. 321 (ber. für das Diacetat IX bzw. IXa 482.1). Es handelt sich hier um eine unreine Fraktion des Diacetates. 2 g dieser Fraktion gaben bei der Umesterung 0.75 ccm eines gelben, dickflüssigen Öles vom Sdp., 162—165° (wahrscheinlich 4-Oxy-3-oxymethyl-tetrahydrothiopyran, XI).

In einem neuen Versuch wurden 86 g des aus Dihydrothiopyran hergestellten unreinen  $\Delta^3$ -Dihydrothiopyrans mit Formaldehyd wie beschrieben umgesetzt. Bei der Aufarbeitung erhielt man neben niedriger siedenden Fraktionen, die z. Tl. keinen gebundenen Schwefel enthielten, 21.6 g eines hellgelben Öles vom Sdp., 151—152°, das wahrscheinlich 4-Acetoxy-3-acetoxy-methyl-tetrahydrothiopyran (IX) ist; V.Z. 486.1 (ber. 482.1), n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1.4674, d<sub>4</sub><sup>23</sup> = 1.1460, MR = 56.32 (ber. 57.30). Wie aus der gefundenen Molekular-Refraktion hervorgeht, ist jedoch auch diese Substanz nicht rein. Durch Verseifung gewann man daraus das freie Glykol XI als dickflüssiges Öl, das im wesentlichen beim Sdp., 169—171° überging.

4-Oxy-3-brommethyl-tetrahydrothiopyran (XII)(?): In 5.3 g des vorstehend beschriebenen Glykols XI leitete man unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasser-

bade trockenen Bromwasserstoff bis zu einer Gewichtszunahme von 4.3 g ein und destillierte das dunkle Reaktionsgemisch i. Vakuum. Man erhielt 3.4 g einer rotbraunen Flüssigkeit, die im wesentlichen beim Sdp.; 140–152° überging.

**4-Oxy-tetrahydrothiopyranyl-(3)-essigsäure (XIV) (?) bzw. deren Lacton:** Das vorstehend beschriebene Bromid wurde mit 2.1 g Kaliumcyanid und 11 ccm absol. Alkohol 64 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten saugte man vom ausgeschiedenen Salz ab, fügte nach Verjagen des Alkohols überschüss. verd. Salzsäure zwecks Verseifung des Nitriles XIII(?) hinzu und kochte 2 Stdn. unter Rückflußkühlung. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Ätherauszüge über Natriumsulfat und dem Verdampfen des Äthers erhielt man ein dickflüssiges, braunes Öl, das nicht kristallisierte. Es wurde daher i. Vak. destilliert: Sdp., etwa 140–180°; Ausb. 1.3 g, V.Z. 127.7.

**4-Oxy-tetrahydrothiopyranyl-(3)-essigsäure-hydrazid XV(?)**: 0.6 g des vorstehend beschriebenen unreinen Öles wurden im Methanol mit Diazomethan methyliert. Den Eindampfrückstand kochte man 1 Stde. mit 5 ccm Methanol und überschüss. Hydrazinhydrat. Das sich beim Erkalten abscheidende krist. Hydrazid wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 214–216°.

$C_7H_{14}O_2NS$  (190.3) Ber. C 44.18 H 7.41 N 14.72 S 16.84

Gef. C 44.42 H 7.82 N 15.02 S 16.53

#### Oxydation des Methylenäthers X bzw. Xa

2 g des aus  $\Delta^3$ -Dihydrothiopyran und Formaldehyd gewonnenen Methylenäthers vom Schmp. 120–121° wurden in 300 ccm Wasser unter Zusatz von 0.70 g Kaliumhydroxyd gelöst und mit einer Lösung von 5.12 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser langsam, zuletzt durch Erhitzen auf dem Wasserbade, oxydiert. Die völlig entfärbte Flüssigkeit wurde vom ausgeschiedenen Mangandioxyd abgesaugt, mit Salzsäure kongosauer gemacht und zur Trockne eingedampft. Den Eindampfrückstand extrahierte man 4 Stdn. mit Äther im Soxhlet-Apparat, wobei sich schon während der Extraktion eine krist. Verbindung auszuscheiden begann. Von dieser Verbindung erhielt man nach dem Einengen der Äther-Lösung 1.1 g (wahrscheinlich Methylenäther-sulfon)\*). Schmp. (nach 3 maligem Umkristallisieren aus Aceton) 171–172°; S.Z. 0, Schwefelreaktion positiv. Mit salzaurem 2.4-Dinitro-phenylhydrazin entstand kein Niederschlag.

$C_7H_{12}O_4S$  (192.2) Ber. C 43.75 H 6.30 S 16.68 Gef. C 44.14 H 6.73 S 16.68

#### 54. Otto Kruber und Armin Raeithel: Zur Kenntnis des Steinkohlen- teer-Anthracenöls

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H.,  
Duisburg-Meiderich]

(Eingegangen am 16. Oktober 1952)

Im Steinkohlenteer-Anthracenöl wurden als neue Bestandteile nachgewiesen: 9.10-Dihydro-anthracen, 1-Phenyl-naphthalin, 4.5- und 6.7-Benzo-thionaphthen.

Das Anthracenöl besteht z. Tl. aus flüssigen oder zumindest tiefschmelzenden Einzelstoffen, die zwar in großer Anzahl, aber nur in kleiner Menge vorkommen und offenbar zusammen den flüssigen Zustand der Fraktion bedingen.

\*) Anm. bei der Korrektur (17. 3. 1953): Bei der Oxydation des Methylenäthers mit Chromsäure wurde eine in Äther schwerlösliche, farblose Verbindung vom Schmp. 135° erhalten, die wahrscheinlich das Methylenäther-sulfoxid ist.

$C_7H_{12}O_2S$  (176.2) Ber. C 47.72 H 6.87 S 18.19 Gef. C 47.40 H 7.19 S 17.96