Das ölige Produkt¹⁾ mit Phenoleigenschaften war zum größten Teil mit Dampf destillierbar. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Entfernen des Äthers einer fraktionierten Destillation unterworfen. Der Anteil, der bei 125 bis 135° und 20 mm Druck übergang, war chlorfrei. Die Analyse stimmte auf ein *Isobutyrylphenol* XXXIII.

0,1451 g gaben 0,3870 CO₂ und 0,0944 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Gef.
C	73,13	72,74
H	7,37	7,28

[Achte Abhandlung.]

Über Indandionderivate des Thianthrens;

von *Karl Fleischer* und *Johann Stemmer*²⁾.

Heterocyclische Verbindungen, an Stelle der aromatischen Kohlenwasserstoffe zur Indandionsynthese herangezogen, haben bisher keine Derivate vom Indandiontypus geliefert. Pyridin und Chinolin wirken auf Diäthylmalonylchlorid Chlorwasserstoff abspaltend³⁾, Thiophen läßt sich wohl mit substituierten Malonsäurechloriden gemäß der Friedel-Craftsschen Reaktion umsetzen, aber es entstehen dabei acyclische Mono- und Diketone⁴⁾.

Es wurde nun im *Thianthren* eine heterocyclische Substanz gefunden, die zur Bildung von Indandionderi-

¹⁾ Aus dem Öl schieden sich nach längerem Stehen Spuren eines festen Körpers ab, der nicht weiter untersucht werden konnte. Nur ließ sich feststellen, daß es sich nicht um Dimethylmalonsäure handelte, da die Substanz um 10° höher und ohne Zersetzung schmolz.

²⁾ Vgl. Johann Stemmer, Beitrag zur Kenntnis disubstituierter Indandione. Inaug.-Dissert. Frankfurt 1916.

³⁾ Diese Annalen 373, 304 (1910).

⁴⁾ Diese Annalen 373, 305 (1910); 399, 196 (1913).

vaten befähigt ist. Die Einwirkung molekularer Mengen von Thianthren und Diäthylmalonylchlorid läßt die Entstehung der beiden Substanzen I und II voraussehen.

Tatsächlich hat die Kondensation nur *eine*, bei 135 bis 136° schmelzende, gelb gefärbte Verbindung von der Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O_2S_2$ eines *Thianthrendiäthylindandions* geliefert. Ein Beweis dafür, welcher der beiden obigen Formeln die Substanz entspricht, konnte noch nicht erbracht werden. Unter der Annahme jedoch, daß die beiden Schwefelatome auf die neu eintretenden Substituenten in gleicher Weise richtend wirken und diese daher in symmetrischer Stellung ins Molekül eingreifen, möchten wir der Formel I den Vorzug geben und der Einfachheit halber diese Formel (allerdings unter Vorbehalt) den weiteren Entwicklungen zugrunde legen.

Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd nahm das Indandion vier Sauerstoffatome auf, um in ein Thianthrendisulfon-diäthylindandion, eine schwachgelbe Substanz vom Schmelzp. 213 bis 215° (III), überzugehen.

Ähnlich wie andere Indandione ließ sich auch das Thianthrendiäthylindandion mit amalgamiertem Zink

und Salzsäure zu dem zugrunde liegenden Hydrinden (IV) reduzieren. Dasselbe wurde als gelbes, dickflüssiges Öl vom Siedep. 277 bis 278° (16 mm) erhalten und scheint sich auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Indandion unter Druck zu bilden. Dagegen wird beim Kochen des Indandions mit Jodwasserstoffsäure nur eine unvollkommene Reduktion erreicht.

Der Versuch, das *Thianthrendiäthylhydrinden* (IV) nochmals mit Diäthylmalonylchlorid zu kondensieren, lieferte ein Öl, das sich bei der Vakuumdestillation zersetzte. Es gelang aber, das Hydrinden durch Wasserstoffsuperoxyd zu einem *Thianthrendisulfondiäthylhydrinden* (V), eine weiße, bei 191 bis 192° schmelzende Substanz, zu oxydieren.

Versuchsteil.

Darstellung von Thianthren.

Zur Darstellung von Thianthren haben wir uns folgender Versuchsbedingungen bedient:

In eine Mischung von 120 g Chlorschwefel (techn.) und 200 g Benzol wurden 100 g Aluminiumchlorid portionsweise, jedoch so rasch eingetragen, daß die Reaktion stürmisch verlief und zeitweilig durch Kühlen gemildert werden mußte.¹⁾ Nach beendetem Eintragen wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, sodann das Reaktionsprodukt mit Eisstücken zersetzt und 3 Stunden lang Wasserdampf durchgeblasen. Der Kolbenrückstand, der noch mit etwas Öl durchsetzt war, wurde abgesaugt auf Ton scharf abgepreßt und aus Benzol umkrystallisiert. Das erhaltene *Thianthren* (63 g) schmolz von 153—154°.²⁾

¹⁾ Wurde die Reaktion vorsichtiger geleitet, so bildeten sich größere Mengen öligler Nebenprodukte.

²⁾ Die Ausbeute an Thianthren (gerechnet auf den angewandten Chlorschwefel) ist besser, wie nach den von Genyresse, Bull. soc. chim. [3] 410 (1896), angegebenen Versuchsbedingungen. Fries und Vogt, diese Annalen 381, 320 (1911), haben das Verfahren genau ausgearbeitet. Ihre Ausbeute ist höher, als oben angegeben, jedoch scheint uns unsere Vorschrift einfacher und schneller.

Kondensation von Thianthren mit Diäthylmalonylchlorid.¹⁾

In eine warme Lösung von 21,6 g Thianthren und 19,7 g Diäthylmalonylchlorid (0,1 molekulare Mengen) in 150 ccm Schwefelkohlenstoff wurden im Laufe einer halben Stunde 30 g Aluminiumchlorid portionsweise eingetragen. Es trat lebhafte Reaktion unter Dunkelfärbung ein. Nach 1½ stündigem gelinden Erwärmen wurde mit Eis zersetzt und 2 Stunden lang Dampf durchgeleitet. Der in der Wärme ölige Destillationsrückstand wurde heiß ausgegossen, und erstarrte beim Erkalten zu einer harten, krystallinischen, gelben Masse, die auf Ton abgepreßt wurde. In Benzol gelöst, krystallisierte auf Zusatz von Ligroin das *Thianthren-diäthylindandion* in zitronengelben, schiefwinkligen Prismen vom Schmelzpt. 135 bis 136°. Ausbeute 17 g.

I. 0,1364 g gaben 0,8320 CO₂ und 0,0382 H₂O.

II. 0,1476 g „ 0,3610 „ „ 0,0656 „

III. 0,1977 g „ 0,2378 BaSO₄.

IV. 0,1849 g „ 0,2566 „

	Ber. für	Gef.			
	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ S ₂	I	II	III	IV
C	67,01	66,38	66,70	—	—
H	4,74	4,78	4,97	—	—
S	18,85	—	—	19,96	19,03

Die Substanz ist in Benzol, Chloroform, Toluol schon in der Kälte leicht löslich; ebenso in heißem Alkohol, Ligroin und Eisessig. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Substanz eine schmutzige, blauschwarze Färbung, die auf Zusatz einer Spur verdünnter Salpetersäure in rot umschlägt.

Thianthrendisulfondiäthylindandion.

Eine Lösung von 8 g Thianthrendiäthylindandion in 50 ccm heißem Eisessig wurde mit 12 g 30prozentigem

¹⁾ Gelegentlich wurde versucht, das Thianthren nach der von Liebermann und Zsuffa, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 204 und 852, angegebenen Methode zu carboxylieren. Nach 16 stündigem Erhitzen mit Oxalylchlorid auf 160 bis 170° unter Druck wurde das Thianthren jedoch unverändert wieder erhalten.

Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Während des zweistündigen Kochens am Rückflußkühler wurden halbstündlich noch je 3 g Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt. Aus der erkalteten Lösung schied sich das Disulfon ab, das, aus Eisessig nochmals umkrystallisiert, in schwach gelben, langen Nadeln vom Schmelzp. 213 bis 215° erhalten wurde.¹⁾

I. 0,1446 g gaben 0,2980 CO₂ und 0,0521 H₂O.

II. 0,1623 g „ 0,1914 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₉ H ₁₆ O ₆ S ₂	(Gef. I	II
C	56,40	56,21	—
H	3,99	4,03	—
S	15,87	—	16,17

Die Substanz war in Alkohol auch in der Wärme ziemlich schwer löslich, leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol und heißem Eisessig, sehr schwer löslich in Ligroin.

Um das Thianthrendisulfondiäthylindandion in das Selenanthrendiäthylindandion überzuführen, wurde es nach der von Krafft und Kaschau²⁾ für die Gewinnung von Selenanthren angegebenen Methode mit Selen zusammengeschmolzen. Es konnte jedoch keine Verbindung der erwarteten Zusammensetzung isoliert werden.

Reduktion des Thianthren-diäthylindandions.

A. Mit amalgamiertem Zink und Salzsäure.

400 g geraspelttes, nach Clemmensen³⁾ amalgamiertes Zink und 50 g Thianthrendiäthylindandion wurden mit Salzsäure (spez. Gew. 1,14) überschichtet und 15 Stunden unter wiederholter Zugabe von Salzsäure unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Erkalten wurde der Kolben-

¹⁾ In ähnlicher Weise läßt sich auch das einfache Thianthrendisulfon, das meist mit Hilfe von Salpetersäure dargestellt wird, durch Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd gewinnen.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 443 (1896).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1913).

inhalt ausgeäthert und getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Öl wurde im Vakuum destilliert. Bei 16 mm Druck gingen zwischen 160 bis 300° 40 g Substanz über; bei 300° trat Zersetzung ein. Bei der nochmaligen Destillation der vereinigten Fraktionen ging die Hauptmenge (23 g) bei 277 bis 278° (16 mm) als gelbes, dickflüssiges Öl über, dessen Analyse auf das *Thianthrendiäthylhydrinden* hinwies.

I. 0,1392 g gaben 0,3710 CO₂ und 0,0804 H₂O.

II. 0,2029 g „ 0,3089 BaSO₄.

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₉ H ₂₀ S ₂	I	II
C	73,01	72,69	—
H	6,44	6,46	—
S	20,54	—	20,67

B. Mit Jodwasserstoffsäure.

1 g Thianthrendiäthylindandion wurde mit 1 g rotem Phosphor und 10 bis 12 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2,0¹⁾) 7 Stunden lang (unter weiterem Zusatz von 2 ccm Säure) unter Rückfluß gekocht. Das zähe Reaktionsprodukt wurde von der Flüssigkeit getrennt, in Alkohol gelöst und vom Phosphor abfiltriert. Die sich zunächst ölig abscheidende, später erstarrende Substanz ließ sich aus Ligroin umkrystallisieren und schmolz unter vorherigem Sintern bei 104 bis 106°. Trotz öfterem Umkrystallisieren konnte die Substanz, die scheinbar noch etwas Ausgangsmaterial beigemischt enthielt, nicht ganz rein gewonnen werden. Die Analyse deutet darauf hin, daß nur eine von den beiden im Indandion C₁₉H₁₆O₂S₂ enthaltenen Ketogruppen angegriffen worden ist.

0,1077 g gaben 0,2705 CO₂ und 0,0527 H₂O.

	Ber. für	Gef.	Ber. für
	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ S ₂		C ₁₉ H ₁₈ OS ₂
C	67,01	68,50	69,88
H	4,74	5,48	5,54

¹⁾ Säure vom spez. Gew. 1,7 ließ die Substanz unverändert.

Thianthrendisulfondiäthylhydrinden.

Die mit 5 g 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzte Lösung von 3 g Thianthrendiäthylhydrinden in 40 ccm Eisessig wurde 2 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht, wobei halbstündlich noch je 3 g Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wurden. Schon nach einstündigem Kochen trat Krystallabscheidung ein; die nach dem Erkalten ausgeschiedene Substanz (2,5 g) wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße, kleine Nadeln vom Schmelzp. 191 bis 192°.

I. 0,1656 g gaben 0,3654 CO₂ und 0,0773 g H₂O.

II. 0,1875 g „ 0,4158 „ „ 0,0869 g „

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₈ H ₂₀ O ₄ S ₂	I	II
C	60,59	60,18	60,48
H	5,36	5,22	5,19

Die Substanz war leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, schwerer in heißem Eisessig, wenig löslich in Alkohol und sehr schwer löslich in Ligroin.

Darstellung von Dimethylthianthren.¹⁾

In ein Gemisch von 100 g Toluol und 60 g Chlorschwefel wurden unter Kühlung allmählich 60 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Beendigung der sehr heftigen Einwirkung wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, mit Eiswasser zersetzt und 3 Stunden Wasserdampf durchgeblasen. Der Kolbenrückstand wurde ausgeäthert, getrocknet und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zunächst zur Vorreinigung im Vakuum übergetrieben und das Destillat hierauf der fraktionierten

¹⁾ Das Dimethylthianthren ist schon von Genvresse, Bull. soc. chim. [3] 15, 424 (1896), als ein bei 248 bis 250° (15 mm) siedendes Öl beschrieben worden. Da sich in dieser Abhandlung keine genaueren Zahlenangaben, namentlich auch im Hinblick auf die erzielte Ausbeute vorfinden, geben wir hier unsere, übrigens auch etwas abgeänderte Vorschrift wieder.

Vakuumdestillation unterworfen. Der weitaus größte Teil (41 g) ging als rotes Öl bei 244° (17 mm) über.

I. 0,1232 g gaben 0,3067 CO₂ und 0,0565 H₂O.

II. 0,1440 g „ 0,3618 „ „ 0,0642 „

III. 0,1649 g „ 0,3190 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₉ S ₂	I	Gef. II	III
C.	68,78	67,89	68,52	—
H	4,95	5,13	4,99	—
S	26,26	—	—	25,58

Das Kondensationsprodukt des Diäthylmalonylchlorids mit Dimethylthianthren war ein Öl, das sich bei der Destillation im Vakuum zersetzte.

[Neunte Abhandlung.]

Über die Einwirkung substituierter Malonsäurechloride auf partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe;

von Karl Fleischer und Fritz Siefert.¹⁾

In den vorhergehenden Arbeiten sind Indandionderivate der verschiedenartigsten cyclischen Systeme dargestellt und untersucht worden. Indandione, die sich von hydrierten Systemen herleiten, sind jedoch bis jetzt nicht bekannt geworden. Es wurde daher in der vorliegenden Abhandlung unternommen, die Einwirkung substituierter Malonsäurechloride auf partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe zu studieren.

Bei der Einwirkung von *Dimethylmalonylchlorid* auf *Tetrahydronaphthalin* sieht die Theorie die Bildung von zwei Isomeren voraus:

¹ Auszug aus der gleichnamigen Dissertation von F. Siefert, Frankfurt 1920.