

salzes ein Gemisch der vorgenannten Dicarbonsäure mit niederen Homologen — durch trockne Destillation mit Baryhydrat das Normaloctadecan, $C_{18}H_{38}$, unter 12 mm Druck bei ca. 180° destillierend und nach dem Auspressen bei $27-28^{\circ}$ schmelzend, sowie Normalheptadecan, $C_{17}H_{36}$, unter 13 mm Druck gegen 170° siedend und bei $20.5-22.5^{\circ}$ schmelzend, in einer zur Charakterisierung ausreichenden Reinheit fast mühelos isolieren; daneben resultierte aus dieser Fraktion auch noch etwas Nonadecan, $C_{19}H_{40}$. Hieraus folgt bei dem glatten Verlauf dieser Kohlendioxidabspaltungen, daß neben der Säure $C_{21}H_{40}O_4$ auch noch, in nach unten zurücktretenden Mengen, die Säuren $CO_2H.(CH_2)_{18}.CO_2H$ und $CO_2H.(CH_2)_{17}.CO_2H$ im Japanwachs auftreten.

Wie schon bemerkt, scheint hier eine natürliche Abbaureihe vorzuliegen; ob dieselbe zu dem Haupt- und Endbestandteil des Japanwachses, der Palmitinsäure, $CH_3.(CH_2)_{14}.CO_2H$, in genetischen Beziehungen steht, wird man jedenfalls erst nach etwaiger Isolierung der noch fehlenden Zwischenglieder, welche diesmal wohl übersehen worden sein könnten, fragen dürfen.

Die Tatsache aber, daß es sich in dem untersuchten Pflanzenfett um Gemische homologer Dicarbonsäuren, der höchsten, die man kennt, handelt, macht es überflüssig, auf die auch unter einander nicht stimmenden Resultate der eingangs genannten Autoren hier nochmals näher einzugehen.

Dagegen zeigen diese Versuche, daß die fraktionierte Destillation im Vakuum zur genaueren Untersuchung von Pflanzenfetten ein Hilfsmittel ist, welches gestattet, bisher unzugänglichen Aufgaben näher zu treten.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Kraft.

690. Theodor Posner: Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. — V. Über die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Säuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 26. November 1907.)

Nachdem ich in früheren Arbeiten gefunden hatte, daß in ungesättigten Ketonen, gleichgültig, ob ihre Ketogruppe sich mit Mercaptanen kondensiert oder nicht, stets die Doppelbindungen mit großer Leichtigkeit 1 Molekül Mercaptan anlagern, gewann eine neue Frage Interesse für mich. Ich hatte früher einen gesetzmäßigen Einfluß benachbarter Doppelbindungen auf die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe

feststellen können und versuchte nun zu entscheiden, ob etwa umgekehrt die Doppelbindung ihre Fähigkeit, Mercaptan zu addieren, der Nachbarschaft der Ketogruppe verdankt. Diese Frage konnte ich in verneinendem Sinne beantworten, indem ich in Gemeinschaft mit S. Tscharno nachwies, daß auch den Doppelbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe im allgemeinen die gleiche Fähigkeit zukommt¹⁾. Die gleiche Arbeit zeigte aber, daß diese Regel nicht ohne Ausnahmen ist. Stilben und Diphenylbutadien waren nämlich in keiner Weise zur Mercaptan-Anlagerung zu bewegen, und bei 15 untersuchten Diolefinen trat in 13 Fällen Anlagerung nur an eine der beiden Doppelbindungen ein. Die Doppelbindung muß also in manchen Fällen infolge irgend einer Beeinflussung ihre Reaktionsfähigkeit einbüßen. Da auch meine Arbeiten über Hydroxylamin-Anlagerung Ähnliches ergaben, versuchte ich zunächst festzustellen, unter welchen Verhältnissen die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung gestört wird, um womöglich auch hier bestimmte Gesetzmäßigkeiten über die Einwirkung benachbarter Gruppen auf die Doppelbindung aufzufinden. Einen kleinen Teil des experimentellen Materials möchte ich im folgenden veröffentlichen.

Um zunächst die der Ketogruppe verwandte Carboxylgruppe zu prüfen, veranlaßte ich Hrn. Robert Baumgarth, der den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit ausführte, Mercaptane auf eine Reihe von ungesättigten Säuren einwirken zu lassen. Hierbei war zugleich zu prüfen, welchen Einfluß andere neben der Carboxylgruppe vorhandene Gruppen haben. Als wichtig will ich gleich hier erwähnen, daß das, was sich für die Mercaptan-Addition ergeben hat, durchaus nicht in gleicher Weise für die Anlagerung von Hydroxylamin gilt, so daß sehr wahrscheinlich ein gewisser Zusammenhang zwischen den anzulagernden und den schon im ungesättigten Molekül vorhandenen Gruppen existiert.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind kurz die folgenden: Die einfachste ungesättigte Säure, die *Acrylsäure*, $\text{CH}_2\text{:CH.COOH}$, lagert Mercaptane an, und diese Fähigkeit wird nicht vermindert, sondern eher verstärkt durch Eintritt eines Phenylrestes in β -Stellung zum Carboxyl. Die *Phenylacrylsäure* (*Zimtsäure*), $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.COOH}$, lagert mit größter Leichtigkeit Mercaptane an. Dagegen gelang es trotz vielfacher Variierung der Versuchsbedingungen²⁾ nicht, *Furfur-*

¹⁾ Diese Berichte 38, 646 [1905].

²⁾ Wegen der Versuchsbedingungen bei den negativ verlaufenen Versuchen muß auf die Dissertation von Robert Baumgarth (Greifswald 1907) verwiesen werden.

acrylsäure, $C_4H_5O.CH:CH.COOH$, in Reaktion mit Mercaptanen zu bringen. Trotz der sonst so großen Ähnlichkeit zwischen diesen beiden Säuren hat also der Ersatz der Phenylgruppe durch den heterocyclischen Rest die Additionsfähigkeit für Mercaptane aufgehoben. Es wurde nun ausführlich untersucht, ob auch der Eintritt von Substituenten in den Benzolkern im gleichen Sinne wirkt, was um so eher möglich erschien, als ich früher¹⁾ für die Reaktionsfähigkeit aromatischer Aldehyde und Ketone derartige Beeinflussungen nachweisen konnte. Hier ergab sich jedoch, daß Substitution durch Methyl- oder durch Nitrogruppen in keiner Stellung die Additionsfähigkeit beeinflusst. Anders verhält es sich mit Substituenten in der Seitenkette selbst. *α-Methyl-* und *α-Äthylzimtsäure*, $C_6H_5.CH:C(Alk).COOH$, waren auf keine Weise zur Addition zu bewegen. Merkwürdigerweise lagerte aber *α-Phenylzimtsäure*, $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).COOH$, Mercaptan an. Ob hier bestimmte Gesetzmäßigkeiten vorliegen, soll noch näher untersucht werden. Da sich früher²⁾ ergeben hat, daß Stilben, $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$, nicht imstande ist, Mercaptan zu addieren, scheint dieses Ergebnis bei der *α-Phenylzimtsäure* (Stilbencarbonsäure), $C_6H_5.CH:C(COOH).C_6H_5$, darauf hinzudeuten, daß die Carboxylgruppe günstig auf die Additionsfähigkeit einwirkt. Dies findet eine gewisse Bestätigung darin, daß die Ester der besonders leicht addierenden Zimtsäure deren Additionsfähigkeit für Mercaptane eingebüßt haben. In einem Falle, bei der Zimtsäure, wurde noch besonders nachgewiesen, daß auch bei der Mercaptan-Anlagerung, wie zu erwarten war, die RS-Gruppe in *β*-Stellung zum Carboxyl tritt. Schließlich soll noch erwähnt werden, daß in allen Fällen auf die Isolierung der zersetzlichen, unbequem zu handhabenden Alkylsulfidverbindungen verzichtet wurde, daß diese vielmehr stets in bekannter Weise mit Permanganat zu den gut krystallisierenden Alkylsulfonverbindungen oxydiert wurden. Von einer dieser Säuren wurden zur näheren Charakterisierung einige Derivate dargestellt.

Experimenteller Teil.

I. Acrylsäure und *β*-substituierte Acrylsäuren. *β-Phenylsulfonhydracrylsäure*, $CH_2(SO_2.C_6H_5).CH_2.COOH$. 8 g Acrylsäure und 16 g Phenylmercaptan wurden mit 10 ccm Eisessig 4 Wochen stehen gelassen und dann in üblicher Weise mit Kaliumpermanganat in Tetrachlorkohlenstofflösung oxydiert. Weiße, silberglänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 56—57°. Die Verbindung ist löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Ligroin, weniger löslich in Petroläther.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 2343 [1902]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 646 [1905]

0.1388 g Sbst.: 0.258 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1065 g Sbst.: 0.1180 g BaSO₄.

C₉H₁₀O₄S. Ber. C 50.5, H 4.7, S 15.0.

Gef. > 50.7, > 4.8, > 15.2.

β-Phenylsulfon-hydrozimtsäure, C₆H₅.CH(SO₂.C₆H₅).CH₂.COOH. 10 g Zimtsäure und 8 g Phenylmercaptan wurden mit 10 ccm chlorwasserstoffgesättigten Eisessigs 9 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt und der beim Eingießen in Wasser ausfallende, weiße, krystallinische Körper (*Phenylsulfid-hydrozimtsäure*) in Tetrachlorkohlenstofflösung oxydiert. Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmp. 171—172°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, weniger leicht in Ligroin und Petroläther, leicht löslich in Alkalien.

0.2235 g Sbst.: 0.5110 g CO₂, 0.1011 g H₂O. — 0.2152 g Sbst.: 0.1742 g BaSO₄.

C₁₅H₁₄O₄S. Ber. C 62.1, H 4.8, S 11.0.

Gef. > 62.4, > 5.1, > 11.1.

Diese Säure erwies sich als identisch mit der von Kohler und Reimer¹⁾ aus Zimtsäure und Benzolsulfinsäure dargestellten Verbindung, deren Konstitution nachgewiesen ist. Das Ammoniumsalz dieser Säure liefert mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag eines Silber-salzes C₁₅H₁₃O₄SAg.

0.3022 g Sbst.: 0.0826 g Ag.

C₁₅H₁₃O₄SAg. Ber. Ag 27.2. Gef. Ag 27.3.

β-Phenylsulfon-hydrozimtsäure-amid, C₆H₅.CH(SO₂.C₆H₅).CH₂.CO.NH₂. Die Säure wurde mit Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid verwandelt und dies mit trockenem Ammoniumcarbonat verrieben. Farblose Krystalle aus Wasser. Schmp. 123—124°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Ligroin.

0.0841 g Sbst.: 0.0700 g BaSO₄. — 0.0570 g Sbst.: 2.5 ccm N (28°, 762 mm).

C₁₅H₁₅O₂SN. Ber. S 11.1, N 4.9.

Gef. > 11.4, > 4.8.

β-Phenylsulfon-hydrozimtsäure-anilid, C₆H₅.CH(SO₂.C₆H₅).CH₂.CO.NH.C₆H₅. Das Chlorid der Säure wurde in ätherischer Lösung mit Anilin versetzt. Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmp. 157—158°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Ligroin und Petroläther, wenig löslich in heißem Wasser.

0.0890 g Sbst.: 0.0586 g BaSO₄. — 0.0604 g Sbst.: 2.15 ccm N (23°, 762 mm).

C₂₁H₁₉O₃SN. Ber. S 8.8, N 3.8.

Gef. > 9.0, > 4.0.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **31**, 163. Chem. Zentralbl. **1904**, I, 876.

β-Phenylsulfon-hydrozimtsäure-äthylester, $C_6H_5.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.COOC_2H_5$. 10 g *β*-Phenylsulfonhydrozimtsäure werden mit 200 ccm absolutem Alkohol und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht und in Wasser gegossen. Weiße Nadeln aus Ligroin, löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroin. Schmp. 54—55°.

0.0925 g Sbst.: 0.0663 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{18}O_4S$. Ber. S 10.1. Gef. S 9.8.

β-Äthylsulfon-hydrozimtsäure. $C_6H_5.CH(SO_2.C_2H_5).CH_2.COOH$. 2.5 g Zimtsäure und 1 g Äthylmercaptan werden mit 10 ccm chlorwasserstoffgesättigten Eisessigs 5 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Der beim Eingießen in Wasser resultierende, weiße, kristallinische Körper (*β-Äthylsulfid-hydrozimtsäure*) wird in Tetrachlorkohlenstofflösung oxydiert. Weiße Krystalle aus Alkohol. Schmp. 139—140°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Petroläther und in Alkalien.

0.2035 g Sbst.: 0.4088 g CO_2 , 0.1067 g H_2O . — 0.1851 g Sbst.: 0.1828 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{14}O_4S$. Ber. C 54.5, H 5.8, S 13.2.

Gef. » 54.8, » 5.9, » 13.5.

Furfuracrylsäure und die Ester der Zimtsäure konnten mit keinem Mercaptan in Reaktion gebracht werden¹⁾.

II. In der Seitenkette substituierte Zimtsäuren. *β-Phenylsulfon-α-phenylhydrozimtsäure*, $C_6H_5.CH(SO_2.C_6H_5).CH(C_6H_5).COOH$. 2 g *α*-Phenylzimtsäure und 1 g Phenylmercaptan werden mit 10 ccm chlorwasserstoffgesättigten Eisessigs 7 Stunden auf 130° im Rohr erhitzt. Der beim Eingießen in Wasser sich ausscheidende, weiße, kristallinische Körper (*β-Phenylsulfid-α-phenylhydrozimtsäure*) wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und oxydiert. Das Oxydationsprodukt wird erst durch Lösen in Sodalösung und Ausfällen mit Säure, dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 233—234°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, weniger löslich in Petroläther, Ligroin und heißem Wasser.

0.1800 g Sbst.: 0.4546 g CO_2 , 0.0831 g H_2O . — 0.2017 g Sbst.: 0.1320 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{18}O_4S$. Ber. C 68.9, H 4.9, S 8.7.

Gef. » 68.9, » 5.2, » 9.0.

Mit Äthylmercaptan lieferte die *α*-Methylzimtsäure kein Additionsprodukt. *α*-Methylzimtsäure addiert weder Äthyl- noch Phenylmercaptan¹⁾.

III. Im Kern substituierte Zimtsäuren. *β-Phenylsulfon-*o*-nitrohydrozimtsäure*, $NO_2.C_6H_4.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.COOH$. 4 g

¹⁾ Robert Baumgarth, Inaug.-Dissert. Greifswald 1907.

o-Nitrozimtsäure und 2 g Phenylmercaptan wurden mit 20 ccm chlorwasserstoffgesättigten Eisessigs erst 9 Stunden auf 100° und, da hierbei keine Addition stattgefunden hatte, noch 18 Stunden auf 110° erhitzt. Das Additionsprodukt wird in Tetrachlorkohlenstofflösung oxydiert. Gelbliche Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmp. 157—160° nach vorhergehender Sinterung. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther, weniger leicht in Petroläther, Ligroin und heißem Wasser.

0.0899 g Sbst.: 0.1764 g CO₂, 0.0327 g H₂O. — 0.0900 g Sbst.: 0.0645 g BaSO₄.

C₁₅H₁₃O₆SN. Ber. C 53.7, H 3.9, S 9.6.
Gef. » 53.5, » 4.1, » 9.8.

β-Phenylsulfon-*m*-nitrohydrozimtsäure wird in ganz analoger Weise aus *m*-Nitrozimtsäure erhalten. Gelbliche Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmp. 170°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Petroläther, weniger leicht in heißem Wasser.

0.0870 g Sbst.: 0.1716 g CO₂, 0.0322 g H₂O. — 0.0706 g Sbst.: 0.0490 g BaSO₄.

C₁₅H₁₃O₆SN. Ber. C 53.7, H 3.9, S 9.6.
Gef. » 53.8, » 4.1, » 9.3.

Analog entsteht auch *β*-Phenylsulfon-*p*-nitrohydrozimtsäure. Gelblich weiße Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmp. 197—200° nach vorheriger Sinterung. Löslichkeit wie bei der *m*-Verbindung.

0.0885 g Sbst.: 0.1740 g CO₂, 0.0304 g H₂O. — 0.0860 g Sbst.: 0.0614 g BaSO₄.

C₁₅H₁₃O₆SN. Ber. C 53.7, H 3.9, S 9.6.
Gef. » 53.6, » 3.8, » 9.5.

β-Phenylsulfon-*o*-methylhydrozimtsäure, CH₃.C₆H₄.CH(SO₂.C₆H₅).CH₂.COOH. 2.5 g *o*-Methylzimtsäure und 2 g Phenylmercaptan werden mit 15 ccm chlorwasserstoffgesättigten Eisessigs im Rohr 9 Stunden auf 100° und dann 18 Stunden auf 110—120° erhitzt. Das Additionsprodukt wird in üblicher Weise oxydiert. Weiße, rechteckige Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 164—165°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Petroläther, weniger leicht in heißem Wasser.

0.0872 g Sbst.: 0.2016 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.0555 g Sbst.: 0.0432 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₄S. Ber. C 63.2, H 5.3, S 10.5.
Gef. » 63.1, » 5.3, » 10.8.

β-Phenylsulfon-*m*-methylhydrozimtsäure entsteht analog. Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmp. 235—236°. Löslichkeit wie vorher.

0.0899 g Sbst.: 0.2090 g CO₂, 0.0436 g H₂O. — 0.0902 g Sbst.: 0.0704 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₄S. Ber. C 63.2, H 5.3, S 10.5.
Gef. » 63.4, » 5.4, » 10.7.

β-Phenylsulfon-*p*-methylhydrozimsäure wird analog dargestellt. Kristalle von ähnlicher Löslichkeit aus verdünntem Alkohol. Schmp. 210° nach vorhergehender Sinterung.

0.1116 g Sbst.: 0.2587 g CO₂, 0.0519 g H₂O. — 0.1156 g Sbst.: 0.0906 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₄S. Ber. C 63.2, H 5.3, S 10.5.
Gef. » 63.2, » 5.2, » 10.8.

Greifswald, November 1907.

691. Herman Decker und Otto Koch:

Notiz zur Methylierung des Vanillins mittels Methylsulfat.

(Eingegangen am 21. November 1907.)

Perkin und Robinson¹⁾ machten neulich, gelegentlich der Darstellung von Veratrylaldehyd aus Vanillin, die Bemerkung, daß sie mit Schwierigkeiten verbunden ist, und geben eine Vorschrift, bei der man nur mit einem großen Überschuß von Methylsulfat und unter Zusatz von Methylalkohol zum Ziele gelangt.

Dies veranlaßt uns, eine einfache Methode (oder vielmehr Anordnung) zu beschreiben, die wir vor drei Jahren gelegentlich der Darstellung des Veratrylaldehyds ausgearbeitet haben, und welche allgemein Anwendung bei der Methylierung von Phenolen finden kann.

Ein Hindernis mechanischer Natur bei der Methylierung des Vanillins ist die Schwerlöslichkeit seines Natriumsalzes, ein anderes der Umstand, daß bereits gebildeter Veratrylaldehyd durch Alkali weiter verändert und verunreinigt wird.

Beides läßt sich umgehen, indem man Kalilauge statt Natronlauge nimmt und dieselbe allmählich in ein Gemisch von Methylsulfat und Vanillin bringt, so daß niemals Alkali oder Alkalisalz in nennenswerter Menge in der Reaktionsmasse sich befinden kann.

Man löst Vanillin (1 Mol.) in 10% weniger als der theoretischen Menge Methylsulfat (1 Mol.) auf dem Wasserbade auf und bringt nun tropfenweise in die heiße Flüssigkeit eine Lösung der dem Methylsulfat entsprechenden Menge (1 Mol.) Kaliumhydroxyd in dem doppelten Gewicht Wasser, unter gutem Umschütteln, hinein. Die Reaktion setzt energisch ein,

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1907, 1079.