

Benutzung der von uns empfohlenen Methoden, die er merkwürdigerweise auch bei seinen, nicht zum Ziel führenden Kontrollversuchen verschmähte. Wir kommen überhaupt auf die Frage nur deswegen zurück, weil wir die Richtigstellung ungenauer Angaben auf alle Fälle für nötig halten.

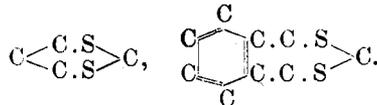
Daß wir Minunnis Mitteilung erst so spät beantworten (nach 4 Jahren), liegt an äußeren Umständen, die wir nicht ändern konnten. Für uns ist das Thema hiermit erledigt.

Zürich. Analyt.-chem. Lab. des Eidgenöss. Polytechnikums.

660. W. Autenrieth und Alfred Geyer: Über Pentamethylenmercaptan und vielgliedrige cyclische Mercaptole und Disulfone.

[Mittlg. aus d. med. Abt. d. Chem. Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 19. November 1908.)

Der eine von uns hat seinerzeit in Gemeinschaft mit K. Wolff¹⁾ und R. Hennings²⁾ eine ganze Reihe von cyclischen schwefelhaltigen Verbindungen, nämlich cyclische Mercaptole, Mercaptale und Disulfone, beschrieben, die sich sämtlich von dem folgenden sechs- bzw. sieben-gliedrigen schwefelhaltigen Ringsystem ableiten:



Derartige schwefelhaltige Substanzen werden leicht erhalten, wenn man Trimethylen- und *o*-Xylylenmercaptan mit Aldehyden oder Ketonen unter Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Reaktion bringt. Unter Austritt von Wasser wird das betreffende Kondensationsprodukt gebildet, das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure in das entsprechende Disulfon übergeht.

Mit Hilfe der vor kurzem von J. von Braun³⁾ aufgefundenen, äußerst glatt verlaufenden Reaktion kann man jetzt leicht zu größeren Mengen von 1.5-Dibrom-pentan, $[\text{BrCH}_2]_5 \cdot \text{Br}$ gelangen. Im Hinblick auf die oben erwähnten Arbeiten des einen von uns lag der Ge-

¹⁾ W. Autenrieth und K. Wolff, diese Berichte **32**, 1375 [1899].

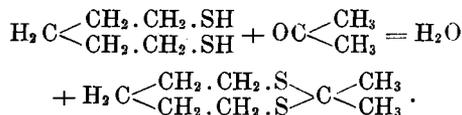
²⁾ W. Autenrieth und R. Hennings, diese Berichte **35**, 1388 [1902].

³⁾ J. von Braun, diese Berichte **37**, 3210 [1904].

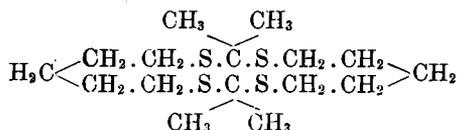
danke nahe, aus dem letzteren das Pentamethylenmercaptan, $\text{HS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$ darzustellen, um es auf seine Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden und Ketonen zu untersuchen. Wir haben in der Tat durch Umsetzung des 1.5-Dibrompentans mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat mit guter Ausbeute das Pentamethylenmercaptan als eine farblose Flüssigkeit erhalten und von ihm verschiedene Abkömmlinge, wie sein schön krystallisierendes Dibenzoylderivat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ sowie 1.5-Disulfone der allgemeinen Formel $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{R}$ darstellen können.

Es war zu erwarten, daß bei den Kondensationsversuchen des Pentamethylenmercaptans mit Aldehyden und Ketonen Verbindungen mit dem achtgliedrigen Ringsystem $\text{C} \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \\ \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \end{matrix} \text{C}$ entstehen, falls überhaupt wie beim Trimethylen- oder *o*-Xylylenmercaptan unter Ringschluß Reaktion eintreten würde. Trotz umfassender Versuche in dieser Richtung haben sich bis jetzt nur die Kondensationen des Pentamethylenmercaptans mit zwei einfachen Ketonen, nämlich mit Aceton und Diäthylketon, verwirklichen lassen.

Die Reaktion mit Aceton wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:



Das hierbei [entstehende, schön krystallisierende Mercaptol wäre als cyclisches 1.3-Dithio-2.2-dimethyl-hexamethylen zu bezeichnen. Mehrere Molekulargewichtsbestimmungen dieser Substanz haben die doppelte Molekularformel ergeben, so daß ihr die folgende verdoppelte Formel mit einem sechzehngliedrigen Ringsystem, nämlich die Formel

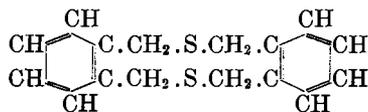


zukommen dürfte; die obige Bezeichnung ist daher zu ändern in Duplo-1.3-dithio-2.2-dimethyl-hexamethylen.

Auch dem mit Hilfe von Diäthylketon dargestellten Pentamethylenmercaptol, das ebenfalls gut krystallisiert, muß nach dem Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung die Duploformel gegeben werden. Während die vom Aceton und Diäthylketon abgeleiteten

cyclischen Mercaptole des Trimethylenmercaptans und *o*-Xylylenmercaptans leicht bewegliche, auch in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeiten bilden, sind die beiden, mit den gleichen Ketonen erhältlichen Pentamethylenmercaptole krystallisierende Substanzen, deren Schmelzpunkt erheblich über 100° liegt. Wären die letzteren monomolekular, so wären sie höchst wahrscheinlich ebenfalls Flüssigkeiten, da sie ja in ihrem Ringsystem nur eine CH₂-Gruppe mehr enthalten als die entsprechenden *o*-Xylylenmercaptole (s. oben).

Daß übrigens vielgliedrige, schwefelhaltige Ringsysteme verhältnismäßig leicht entstehen können, ist an der Entstehung des zehngliedrigen Duplo-*o*-xylylensulfids von der Formel



zu ersehen. Diese Substanz haben zuerst W. Autenrieth und R. Hennings (loc. cit.) bei der Darstellung des *o*-Xylylensulhydrats aus *o*-Xylylenbromid und Kaliumsulfhydrat als Nebenprodukt erhalten; sie krystallisiert in Nadelchen vom Schmp. 234°, während das von Leser¹⁾ und von Hjelt²⁾ dargestellte monomere *o*-Xylylen-

sulfid, $\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{S}$, ein farbloses, mercaptanähnlich riechendes

Öl bildet. Auch bei der Darstellung des letzteren nach der von Leser gegebenen Vorschrift haben Autenrieth und Brüning³⁾ die Duploverbindung isolieren können, und haben sowohl aus der letzteren ein über 320° schmelzendes Disulfon, als auch aus dem monomolekularen *o*-Xylylensulfid ein in großen Prismen krystallisierendes, bei 150° schmelzendes cyclisches Monosulfon erhalten. Alle diese Tatsachen zeigen, daß ein zehngliedriges schwefelhaltiges Ringsystem verhältnismäßig leicht entstehen kann, und daß es verhältnismäßig auch recht beständig ist.

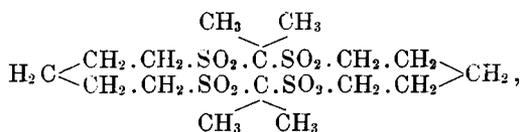
Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure lassen sich die beiden erhaltenen Pentamethylenmercaptole in ebenfalls gut krystallisierende Disulfone überführen. Infolge ihrer geringen Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln konnte eine Bestimmung ihres Molekulargewichts nicht ausgeführt werden. Nimmt man für dies ebenfalls die Duploformel

1) Diese Berichte 27, 1824 [1894].

2) Diese Berichte 22, 2904 [1889].

3) Diese Berichte 36, 188 [1903].

an, so kommt dem aus dem Pentamethylenmercaptol des Acetons bei der Oxydation hervorgehenden Derivat die Formel eines Tetrasulfons,



zu, und es wäre dasselbe somit als cyclisches Duplo-2.2-dimethylhexamethylen-1.3-disulfon zu bezeichnen.

Mit Acetaldehyd, Benzaldehyd und Benzophenon haben wir das Pentamethylenmercaptan zu krystallisierenden, einheitlich zusammengesetzten Verbindungen bis jetzt nicht kondensieren können. — Es scheint daher, als ob die Grenze der glatten Ringschlußbildung der zweiwertigen Mercaptane mit Ketonen beim 1.5-Pentamethylenmercaptan erreicht sei. Durch Untersuchungen von J. von Braun¹⁾ ist das 1.6-Hexamethylenchlorid, Cl.[CH₂]₆.Cl, verhältnismäßig leicht zugänglich geworden; aus diesem wird voraussichtlich das 1.6-Hexamethylenmercaptan, HS.[CH₂]₆.SH, erhältlich sein. Höchst wahrscheinlich wird dieses zweiwertige Mercaptan keine Neigung mehr zur Ringschlußbildung mit Aldehyden oder Ketonen zeigen. Andererseits dürfte das 1.4-Tetramethylenmercaptan, HS.[CH₂]₄.SH, sich gegen Aldehyde und Ketone gerade so verhalten wie das *o*-Xylylenmercaptan. Diese noch fehlenden Versuche werden von anderer Seite ausgeführt werden.

Experimenteller Teil.

Pentamethylenmercaptan, HS.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.SH.

Eine etwa 20-prozentige absolut-alkoholische Kalilauge, deren Titer man vorher ermittelt hat, wird unter guter Kühlung mit Schwefelwasserstoff gesättigt; zu der so erhaltenen Lösung von Kaliumsulfhydrat (etwas mehr als 2 Mol.) wird das 1.5-Dibrompentan unter Umschütteln allmählich zugefügt. In der Kälte tritt keine Reaktion ein, wohl aber bei gelindem Erwärmen, wie an der reichlichen Ausscheidung von Bromkalium zu ersehen ist. Das Reaktionsgemisch wird nun in etwa die dreifache Menge Wasser gegossen, wobei sich ein großer Teil des Mercaptans als ein gelblich gefärbtes Öl abscheidet. Dieses wird mit Äther ausgeschüttelt und der ätherischen Lösung das Mercaptan mit wäßriger Natronlauge entzogen. Hierbei bleiben sulfidartige Substanzen und eine geringe Menge unverändert gebliebenes 1.5-Dibrompentan im Äther gelöst.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2340 [1905].

Aus der Lösung in wäßriger Natronlauge wird das Mercaptan mit verdünnter Schwefelsäure wieder frei gemacht, dann mit Äther aufgenommen und, nach dem Trocknen der Ätherlösung mit Chlorcalcium, durch fraktionierte Destillation im Vakuum rein erhalten. Das reine Pentamethylenmercaptan destilliert bei 15 mm Druck zwischen 108—109° und bei 27 mm Druck bei 123° fast unzersetzt über. Die Ausbeute an Mercaptan ist bei allen Darstellungen recht befriedigend gewesen und hat meist 60—65% der Theorie betragen.

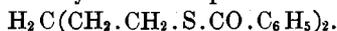
Pentamethylenmercaptan bildet eine wasserklare, farblose Flüssigkeit, die sich mit Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton in jedem Verhältnisse mischen läßt. Auch von den wäßrigen Alkalilaugen wird das Mercaptan leicht gelöst.

Wird eine alkoholische Lösung des Mercaptans mit einer Essigsäure enthaltenden Lösung von Bleiacetat versetzt, so fällt gelbes Bleimercaptid aus, das nach dem Auswaschen mit essigsäurehaltigem Alkohol und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure als ein amorphes, citronengelb gefärbtes Pulver von der Zusammensetzung $[\text{CH}_2]_5\text{S}_2\text{Pb}$ erhalten wird.

0.2486 g Sbst.: 0.2189 g SO_4Pb .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2\text{Pb}$. Ber. Pb 60.70. Gef. Pb 60.14.

Pentamethylenmercaptan-dibenzoat.



Pentamethylenmercaptan läßt sich durch Schütteln mit Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge mit fast quantitativer Ausbeute in sein Dibenzoylderivat überführen, das aus Alkohol in feinen, bei 45° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Es ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol sowie in Äther, Aceton und Benzol ziemlich leicht löslich. Auch von geschmolzenem Naphthalin wird es leicht gelöst, so daß eine Molekulargewichtsbestimmung desselben in Naphthalinlösung ausgeführt werden konnte.

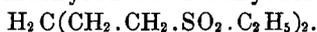
0.2369 g Sbst.: 0.3080 g SO_4Ba .

0.2204 g Sbst.; Lösungsmittel: 10 g Naphthalin; Schmelzpunktserniedrigung: 0.46°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. S 18.16. Gef. S 17.90.

Mol.-Gew. Ber. 344. Gef. 333.

Pentamethylen-1.5-diäthyldisulfon,



Pentamethylenmercaptan läßt sich leicht in Dithioalkyläther überführen. — Will man den Pentamethylenedithiodiäthyläther $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ darstellen, so löst man met. Natrium (2 At.) in absolutem Alkohol auf und fügt zur Lösung erst Pentamethylenmercaptan (1 Mol.), dann unter Umschütteln etwas mehr als 2 Mol. Äthyljodid zu.

Schon in der Kälte tritt hierbei Reaktion ein, was an der reichlichen Ausscheidung von Jodnatrium zu erkennen ist. Um die Reaktion zu Ende zu führen, erwärmt man das Gemisch noch kurze Zeit unter Rückfluß, verdünnt alsdann mit Wasser und schüttelt den gebildeten Dithioalkyläther mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt der Dithioäther als gelbliches Öl zurück, das durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure zum Pentamethylen-1.5-diäthylsulfon, $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ oxydiert wird. Dieses Disulfon krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, bei 154° schmelzenden Blättchen, die in Wasser unlöslich, in den organischen Lösungsmitteln aber ziemlich leicht löslich sind.

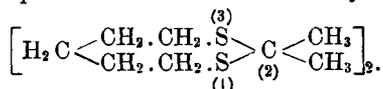
$C_9H_{20}O_4S_2$. Ber. C 42.18, H 7.80, S 25.00.
Gef. » 42.96, » 7.98, » 25.05.

Pentamethylen-1.5-dibenzylsulfon,
 $H_2C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7)_2$.

In ganz entsprechender Weise wie das im Vorhergehenden beschriebene Disulfon wurde aus Pentamethylenmercaptan (1 Mol.), Natrium (2 At.) und Benzylchlorid (2 Mol.) und darauf folgende Oxydation des zunächst entstehenden flüssigen Pentamethylen-dithiobenzylesters, $C_7H_7S \cdot [CH_2]_5 \cdot S \cdot C_7H_7$, das Pentamethylen-1.5-dibenzylsulfon erhalten, das aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. $162-163^\circ$ krystallisiert.

$C_{19}H_{24}O_4S_2$. Ber. C 59.95, H 6.36.
Gef. » 60.82, » 6.38.

Cyclisches Duplo-1.3-dithio-2.2-dimethylhexamethylen,



Man leitet durch ein Gemisch aus 5 g Pentamethylenmercaptan (1 Mol.), 2.5 g reinstem Aceton (etwas mehr als 1 Mol.) und 5 g wasserfreiem Äther unter guter Eiskühlung etwa 5 Minuten lang trocknes Chlorwasserstoffgas. Die ursprünglich klare Mischung trübt sich hierbei milchig durch Wasser, das bei der Reaktion gebildet wird und sich ausscheidet. Nun leitet man trocknes Kohlendioxyd so lange durch, bis der gelöste Chlorwasserstoff und der Äther verjagt sind, und kocht das zurückbleibende Reaktionsprodukt mit nicht zu großen Mengen Alkohol, 5—6 Mal, tüchtig aus, d. h. so lange, bis die abfiltrierten Auszüge beim Stehenlassen in einer Kältemischung keine Krystalle mehr abscheiden.

Ein relativ großer Teil des Reaktionsprodukts bleibt hierbei als schmierige, in Alkohol unlösliche Masse zurück.

Die aus den alkoholischen Auszügen erhaltenen Krystalle werden schließlich aus Aceton wiederholt umkrystallisiert, und zwar so oft, bis der Schmelzpunkt von 117—118° erreicht ist.

0.1166 g Sbst.: 0.2295 g CO₂, 0.101 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 0.3754 g SO₄Ba.

0.1522 g Sbst.; Lösungsmittel: 10 g Naphthalin; Schmelzpunktserniedrigung: a) 0.325°, b) 0.335°.

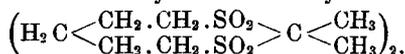
C₁₆H₃₂S₄. Ber. C 54.50, H 9.10, S 36.36.

Gef. » 53.78, » 10.10, » 36.23.

Mol.-Gew. Ber. 352. Gef. a) 326, b) 316.

Das Duplo-1.3-dithio-2-dimethylhexamethylen krystallisiert aus Alkohol oder Aceton in perlmutterglänzenden Blättchen und in schön ausgebildeten Prismen, die in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol, sowie in Aceton ziemlich leicht löslich sind. Von Äther, Benzol und Chloroform wird es leicht gelöst.

Cyclisches 2.2-Dimethyl-hexamethylen-1.3-disulfon,



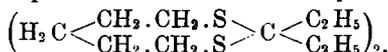
Das im Vorhergehenden beschriebene Mercaptol wird in wenig Benzol gelöst und diese Lösung mit 5-prozentiger Kaliumpermanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure, erstere im geringen Überschuß angewandt, mehrere Stunden lang tüchtig geschüttelt. Das ausgeschiedene Mangansuperoxyd, das auch das Disulfon enthält, wird abfiltriert, ausgewaschen und mit Aceton wiederholt ausgekocht. Der aus der Acetonlösung bleibende Rückstand wird nochmals in siedendem Aceton gelöst und die Lösung längere Zeit mit Blutkohle in der Wärme behandelt; fügt man alsdann zur abfiltrierten Lösung Wasser, so krystallisiert das Disulfon in feinen Nadelchen aus, die sich bei 230° etwas verfärben und bei 270° schmelzen.

Das Disulfon ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

0.0645 g Sbst.: 0.1256 g SO₄Ba.

C₁₆H₃₂S₄O₈. Ber. S 26.66. Gef. S 26.74.

Cyclisches Duplo-1.3-dithio-2.2-diäthyl-hexamethylen,



In der gleichen Weise wie die Kondensation des Pentamethylen-mercaptans mit Aceton wurde diejenige mit Diäthylketon ausgeführt. — Durch ein Gemisch aus 5 g des Mercaptans (1 Mol.), 14 g Diäthylketon (1 Mol.) und 5 g absolutem Äther wird bei guter Eiskühlung etwa 5 Minuten lang trocknes Chlorwasserstoffgas geleitet. Nachdem mit Hilfe von trockner Kohlensäure Äther und Chlorwasser-

stoff ausgetrieben sind, wird das Reaktionsprodukt wiederholt mit kleineren Mengen Alkohol ausgekocht, wobei das Mercaptol in Lösung geht und beim Erkalten auskrystallisiert. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle erhält man schließlich Nadelchen vom Schmp. 113°. Die Ausbeute an krystallisiertem Mercaptol ist meist gering, da bei dieser Kondensation der Hauptsache nach klebrige, nicht krystallisierende Substanzen entstehen.

0.1390 g Sbst.: 0.3042 g CO₂, 0.1265 g H₂O. — 0.0986 g Sbst.: 0.2284 g SO₄Ba.

0.1058 g Sbst.; Lösungsmittel: 10 g Naphthalin; Schmelzpunktserniedrigung: 0.17° und 0.18°.

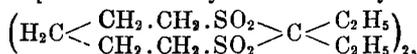
C₂₀H₄₀S₄. Ber. C 58.82, H 9.80, S 31.37.

Gef. » 59.42, » 10.10, » 31.70.

Mol.-Gew. Ber. 408. Gef. 433, 408.

Dieses Mercaptol ist in Aceton und Benzol leicht löslich und wird auch von siedendem Alkohol und von Äther reichlich gelöst.

Cyclisches Duplo-2.2-diäthyl-hexamethylen-1.3-disulfon,



wird durch Permanganat-Oxydation der im Vorhergehenden beschriebenen Verbindung erhalten. Es krystallisiert aus Aceton in feinen Nadelchen, die gegen 260° unter Zersetzung schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie das bereits behandelte cyclische Disulfon verhalten.

0.0612 g Sbst.: 0.0996 g SO₄Ba.

C₁₀H₂₀S₂O₄. Ber. S 23.88. Gef. S 23.45.

Hrn. Dr. P. Mühlinghaus danken wir auch an dieser Stelle für seine Vorversuche mit Pentamethylenmercaptan.

661. W. Autenrieth und Alfred Geyer: Über die Einwirkung von Fünffach-Chlor- und Bromphosphor auf Mercaptane.

[Mitteilung aus der Med. Abteilung des Chem. Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 19. November 1908.)

Im Anschluß an unsere früher mitgeteilten Versuche¹⁾ mit Phenolen haben wir Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid auf einige bekanntere Mercaptane einwirken lassen. In der Literatur findet sich über diese Reaktion nur eine kürzere Notiz von C. Vogt²⁾ vor, nach welcher bei der Behandlung des Benzylsulhydrats mit Phosphorpen-

¹⁾ Diese Berichte 41, 146 [1908]. ²⁾ Ann. d. Chem. 119, 148 [1861].