

noch auf je zwei Moleküle Propylbromid, die abgespalten werden, etwas mehr wie 1 Mol. abgespaltenes Phenylpropyl-bromid entfällt. Wie sich die Verhältnisse bei noch höhermolekularen Resten,  $C_6H_5.(CH_2)_x$ , gestalten werden, wird sich unschwer feststellen lassen, nachdem durch die kürzlich von mir publizierten Versuche<sup>1)</sup> die Möglichkeit einer Synthese der entsprechenden Amine,  $C_6H_5.(CH_2)_x.NR_2$ , gegeben worden ist.

#### 495. J. v. Braun: Über cyclische Sulfide.

(II. Mitteilung.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. November 1910.)

In einer vor kurzem in Gemeinschaft mit A. Trümpler ausgeführten Untersuchung<sup>2)</sup> habe ich gezeigt, daß aus 1.4-Dijodbutan,  $J.(CH_2)_4.J$ , mit Kaliumsulfid fast quantitativ Tetrahydro-thiophen,  $(CH_2)_4 > S$ , entsteht, während 1.5-Dijodpentan vorwiegend eine höhermolekulare, noch etwas jodhaltige Verbindung von der ungefähren Zusammensetzung  $[(CH_2)_5.S]_x$  liefert und nur untergeordnet in ein monomolekulares Sulfid,  $C_5H_{10} > S$ , übergeht, welches wir als *cyclo*-Pentamethylensulfid,  $(CH_2)_5 > S$ , auffaßten. In Bezug auf die Konstitution dieses Körpers entstanden nun bei mir Zweifel, nachdem ich vor kurzem gefunden hatte<sup>3)</sup>, daß 1.6-Dijodhexan,  $J.(CH_2)_6.J$ , mit Basen nicht zu dem sich schwer bildenden Hexamethylenimin-, sondern zum  $\alpha$ -Pipicolin-Ring zusammentritt; es mußte nämlich daraufhin auch die Möglichkeit einer Isomerisierung der Pentamethylenkette bei der Reaktion mit Schwefelkalium und für die Verbindung  $C_5H_{10} > S$

die Konstitution eines  $\alpha$ -Methyl-tetrahydrothiophens,  $\begin{array}{c} CH_2.CH_2 \\ | \quad > S \\ CH_2.CH(CH_2) \end{array}$  in

Betracht gezogen werden. Um diese Frage zu entscheiden, unterwarf ich mich der Mühe, eine größere Menge 1.4-Dijod-pentan,



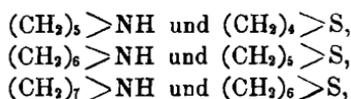
darzustellen. Das daraus mit Schwefelkalium entstehende Sulfid,  $C_5H_{10} > S$ , erwies sich als unzweifelhaft von dem aus der 1.5-Dijod-Verbindung entstehenden verschieden, so daß an der sechsgliedrigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **43**, 2837 [1910].

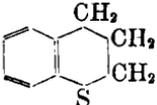
<sup>2)</sup> Diese Berichte **43**, 545 [1910].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **43**, 2853 [1910].

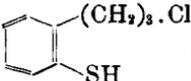
Struktur des früheren Pentamethylen-sulfids nicht zu zweifeln ist und sich somit die Bildung der cyclischen Sulfide mit fünf und sechs Gliedern der Bildung der cyclischen, sekundären (nicht aber tertiären) Basen mit sechs und sieben Gliedern vollkommen zur Seite stellt. Unter diesen Umständen war es von Interesse, auch das 1.6-Dijod-hexan auf sein Verhalten gegen Kaliumsulfid zu prüfen, nachdem sich früher bei einer gemeinsam mit C. Müller ausgeführten Untersuchung<sup>1)</sup> gezeigt hatte, daß sich das achtgliedrige Heptamethylen-imin,  $(\text{CH}_2)_7 > \text{NH}$  nur ganz spurenweise bildet: es ergab sich der Erwartung zufolge, daß das Sulfid  $\text{C}_6\text{H}_{12} > \text{S}$  zwar faßbar ist, aber nur in außerordentlich geringer Menge entsteht, so daß ein unzweifelhafter Parallelismus zwischen der Bildungstendenz von



existiert. Nach unten hin hört der Parallelismus indessen auf, da sich bekanntlich Pyrrolidin,  $(\text{CH}_2)_4 > \text{NH}$ , leicht und quantitativ bildet,  $(\text{CH}_2)_3 > \text{S}$  dagegen nicht existenzfähig zu sein scheint<sup>2)</sup>. Die früher von mir beobachtete Tatsache, daß die Ringbildungstendenz einer stickstoffhaltigen Kette modifiziert wird, wenn zwei Kohlenstoffatome als Seite eines Benzolsechsecks fungieren<sup>3)</sup>, veranlaßte mich, auch in der Schwefelreihe die gleichen Verhältnisse zu untersuchen und zwar am Bei-

spiel des  $\alpha, \beta$ -Benzo-pentamethylensulfids, ; dabei

stellte es sich heraus, daß sich dieses cyclische Sulfid aus dem ge-

chlorten Mercaptan, , im Gegensatz zum Pentame-

thylen-sulfid selbst so gut wie quantitativ bildet. Von Wichtigkeit scheint mir dieses Resultat für die Stickstoffreihe zu sein; denn bei dem Parallelismus zwischen  $(\text{CH}_2)_5 > \text{S}$  und  $(\text{CH}_2)_6 > \text{NH}$  ist ein solcher mit Wahrscheinlichkeit auch bei den Benzoderivaten zu erwarten, und das läßt hoffen, daß sich die siebengliedrigen Ringhomologen des Tetrahydro-chinolins und Tetrahydro-isochinolins als relativ leicht zugänglich erweisen werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 4410 [1906].

<sup>2)</sup> Mansfeld, diese Berichte **19**, 698 [1886].

<sup>3)</sup> Vergl. z. B. diese Berichte **39**, 4350 [1906]; **40**, 1838 [1907].

1.4-Dijod-pentan,  $J.(CH_2)_3.CH(CH_3)_3.J$  und Kaliumsulfid.

1.4-Dibrompentan reagiert mit Schwefelkalium genau so träge wie 1.5-Dibrompentan, so daß es sich nötig erwies, für den Versuch die Jodverbindung zu benutzen.

Sie kann, wie früher mitgeteilt<sup>1)</sup>, erhalten werden, wenn man das Gemenge von Amyl- und Amylen-phenyläther,  $[CH_3.(CH_2)_4.O.C_6H_5$  und  $CH_2:CH.(CH_2)_3.O.C_6H_5]$ , welches als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Natrium auf  $\epsilon$ -Jodamyl-phenyläther,  $J.(CH_2)_5.O.C_6H_5$ , entsteht, mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 130° behandelt, und das Gemenge von *n*-Amyljodid und 1.4-Dijodpentan durch fraktionierte Destillation trennt. Aus etwas über 300 g Jodamylphenyläther, zu dessen Darstellung<sup>2)</sup> ich von 500 g Benzoyl- $\epsilon$ -Chloramyl-amin,  $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.Cl$ , ausging, wurden 40 g des Dijodids gewonnen, welches unter 13 mm bei 125–130° siedete und somit fast ganz rein war.

Mit einer konzentrierten, rein wäßrigen Lösung von Schwefelkalium (welches man zweckmäßig im fünf- bis sechsfachen Überschuß anwendet) reagiert das 1.4-Dijodpentan so träge, daß selbst nach 4-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade sich nur in ganz schwacher Weise der Geruch des cyclischen Sulfids bemerkbar macht; sobald man aber eine kleine Menge Alkohol zufügt, setzt die Reaktion mit großer Intensität ein: das spezifisch schwere Dijodid verwandelt sich in ein oben aufschwimmendes Öl, und nach kurzem Umschütteln ist das sämtliche Jod daraus eliminiert. Wenn man dann mit Wasser verdünnt und Äther zusetzt, so wird genau wie beim 1.4-Dijodbutan fast das gesamte Öl vom Äther aufgenommen, und es bleibt zwischen der wäßrigen und ätherischen Schicht nur eine ganz geringe Menge eines halbfesten, grau-grün gefärbten Körpers suspendiert. Abweichend wie beim 1.4-Dijodbutan erweist sich aber der Ätherinhalt nicht als einheitliche Verbindung. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verjagen des Äthers erhält man nämlich ein farbloses Öl (11.5 g aus 40 g Dijodid), welches zur Hälfte bei 133–141° übergeht; dann fängt die Temperatur schnell an zu steigen, und bei 229–230° destilliert die zweite Hälfte über.

Was diese zweite Fraktion (die beim nochmaligen Rektifizieren im Vakuum unter 24 mm bei 122° übergeht) darstellt, und welcher Reaktion sie ihre Entstehung verdankt, habe ich leider nicht eruieren können. Sie besitzt zwar schwachen knoblauchartigen Geruch, doch dürfte dieser nur von einer minimalen Beimengung stammen, da die Verbindung nur ganz geringe Mengen Schwefel (0.5%) enthält. Dagegen ist sie, wie aus der Analyse hervorgeht, sauerstoffhaltig und zwar entspricht ihre Zusammensetzung sehr annähernd der Formel  $C_{11}H_{18}O$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 4541 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 956 [1905].

I. 0.1903 g Sbst.: 0.5599 g CO<sub>2</sub>, 0.1729 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1742 g Sbst.: 0.5128 g CO<sub>2</sub>, 0.1589 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 80.49, H 9.76.  
Gef. » I. 80.25, II. 80.28, » 10.1, 10.13.

Natürlich kann der Körper seine Entstehung nur dem Umstand verdanken, daß die Jodatome des Dijodpentans statt mit Schwefelkalium mit Alkohol- und mit Wassermolekülen in Reaktion treten; welcher Art aber diese Reaktion ist, die aus einem Körper mit fünf Kohlenstoffatomen selbst unter Zuhilfenahme des Äthylalkohols eine Verbindung mit elf Kohlenstoffatomen entstehen läßt, ist völlig unklar und wohl ohne Analogie. Sobald ich wieder über etwas größere Mengen 1,4-Dijodpentan verfügen werde, hoffe ich, dieser Frage näher zu treten.

Das  $\alpha$ -Methyl-tetrahydrothiophen, welches in der niedriger siedenden Fraktion enthalten ist, geht beim nochmaligen Rektifizieren fast konstant bei 134° über, siedet also niedriger als das isomere Pentamethylen-sulfid (141°), und zwar beträgt die Differenz fast genau so viel, wie zwischen dem  $\alpha$ -Methyl-pyrrolidin und dem isomeren Piperidin.

0.2284 g Sbst.: 0.5072 g BaSO<sub>4</sub>.

(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>>S. Ber. S 31.4. Gef. S 30.5.

Vom Pentamethylen-sulfid unterscheidet sich die Verbindung erstens durch den zwar noch reichlich unangenehmen, aber nicht ganz so durchdringenden Geruch und zweitens durch das Verhalten gegen Jodmethyl.

Beim Zusammenbringen des Komponenten findet viel schneller als beim Pentamethylensulfid Trübung und Abscheidung des Additionsproduktes in dichten Flocken statt; das Jodmethylat krystallisiert aus Alkohol in langen, derben Nadeln, verflüchtigt sich ohne zu schmelzen bei 172—173° (also 20° tiefer wie das Jodmethylat des Pentamethylensulfids) und zeichnet sich in charakteristischer Weise dadurch aus, daß es sich im Exsiccator, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, in eine amorphe, hornartige Masse verwandelt, während die schönen Krystalle der Pentamethylenverbindung vollkommen haltbar sind. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man aus der amorphen Verbindung wieder die charakteristischen derben Nadeln.

0.1910 g Sbst.: 0.1838 g AgJ.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>>S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. J 52.05. Gef. J 52.00.

Auch das Platinsalz ist von dem Chloroplatinat der Pentamethylenverbindung verschieden; es ist in kaltem Wasser viel schwerer löslich, krystallisiert in schönen rotgelben Blättchen und schmilzt viel tiefer, nämlich bei 197° (unter Aufschäumen).

0.1110 g Sbst.: 0.0334 g Pt.

(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>>S.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 30.37. Gef. Pt 30.07.

1.6-Dijod-hexan,  $J.(CH_2)_6.J$ , und Kaliumsulfid.

Mit überschüssigem Schwefelkalium in möglichst konzentrierter wäßriger Lösung bei Gegenwart von etwas Alkohol setzt sich das 1.6-Dijodhexan genau so schnell wie die niederen Homologen um. Fügt man Wasser und Äther zur Reaktionsmasse, so erhält man wie beim Dijodpentan eine klare wäßrige und eine klare ätherische Schicht und zwischen beiden eine sehr voluminöse Suspension eines grauen bröckligen Körpers. Wenn man diesen festen Körper samt der ätherischen Lösung der Wasserdampf-Destillation unterwirft, so geht erst der Äther über, dann folgen wenige Tropfen eines intensiv sulfidartig riechenden Öls, und es bleibt in einer über 90% des Dijodids entsprechenden Menge ein beim Erkalten erstarrendes Öl zurück. Dasselbe enthält noch etwas Jod, viel Schwefel und stellt unzweifelhaft ein durch Zusammentreten mehrerer Kaliumsulfid- und Hexamethylenjodid-Moleküle gebildetes Produkt etwa von der Formel  $J.(CH_2)_6.S.(CH_2)_6 \dots S.(CH_2)_6.J$  dar.

Das Destillat hinterläßt nach dem Ausäthern und Abdestillieren des Äthers das Produkt der Reaktion zwischen 1 Mol. Kaliumsulfid und 1 Mol. Dijodhexan als sehr intensiv riechendes, farbloses Öl, dessen Menge kaum 6% der Theorie erreicht (aus 25 g Dijodid ca. 0.5 g). Seine Zusammensetzung ergibt sich aus der Untersuchung des Jodmethylats und des zugehörigen Platinsalzes.

Das erstere bildet sich ziemlich schnell, ist in Alkohol kalt schwer löslich und krystallisiert daraus in derben farblosen Nadeln vom Schmp. 147°.

0.1668 g Sbst.: 0.1518 g AgJ.

$C_6H_{12} > S(CH_3)J$ . Ber. J 49.22. Gef. J 49.18.

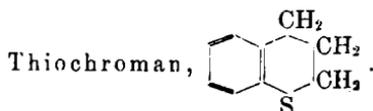
Das Platinsalz ist auch in heißem Wasser mäßig löslich und scheidet sich aus der heißen wäßrigen Lösung in schönen rotgelben Blättern ab, die bei 193° schmelzen.

0.1893 g Sbst.: 0.1753 g  $CO_2$ , 0.0800 g  $H_2O$ . — 0.1616 g Sbst.: 0.0469 g Pt.

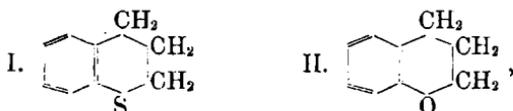
$[C_6H_{12} > S.CH_3]_2Cl_6Pt$ . Ber. C 25.07, H 4.5, Pt 29.10.

Gef. » 25.22, » 4.7, » 29.03.

Ob die Verbindung  $C_6H_{12} > S$  einen Siebenring enthält, oder das durch Isomerisierung der Hexamethylen-Kette entstandene  $\alpha$ -Methylpentamethylensulfid darstellt, ist einstweilen, so lange das 1.5-Dijodhexan nicht zugänglich ist, wohl nicht zu entscheiden. Mit Rücksicht auf die Konstitution des Sulfids aus Pentamethylen-dijodid halte ich es aber für wahrscheinlich, daß auch beim Hexamethylen-Körper die in geringem Umfange stattfindende Reaktion zwischen 1 Mol. Kaliumsulfid und 1 Mol. Dijodid ohne sekundäre Atomverschiebungen verläuft.



Zum  $\alpha,\beta$ -Benzo-pentamethylen-sulfid kann man bequem vom salzsauren *o*- $\gamma$ -Chlorpropyl-anilin,  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ ,  $\text{HCl}^{1)}$ , mit Hilfe der bekannten Leuckartschen Xanthogenat-Methode gelangen, nach welcher Gattermann und Lockhardt schon vor längerer Zeit aus *o*-Amido-chlorstyrol,  $\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , das Thionaphthen dargestellt haben <sup>2)</sup>. Das in der gewöhnlichen Weise diazotierte Chlorpropylanilin scheidet auf Zusatz von xanthogensaurem Kalium das Diazoxanthogenat,  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , als schweres gelbes Öl ab, das beim langsamen Erwärmen auf  $70^\circ$  Stickstoff abspaltet und in ein dunkler gefärbtes, aber nicht fest werdendes Öl — wahrscheinlich  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  — übergeht. Kocht man dieses in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Alkali, so wird — selbstverständlich über das Alkalisalz des Thiophenols,  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SH}$ , hinweg — das cyclische Sulfid (I) gebildet, welches dem von Steindorff und mir <sup>3)</sup> vor mehreren Jahren auf ähnlichem Wege dargestellten Chroman (II) vollkommen analog ist,



und daher kurz als Thiochroman bezeichnet werden möge. Zur Isolierung des Thiochromans treibt man nach etwa 1-stündigem Kochen Wasserdampf durch die alkalische Flüssigkeit, verdünnt das alkoholhaltige Destillat, in welchem ein farbloses, intensiv riechendes Öl schwimmt, mit Wasser und äthert aus; im Rückstand von der Wasserdampf-Destillation bleibt nur ganz wenig Harz.

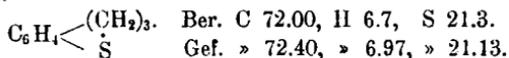
Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterläßt nach dem Verjagen des Äthers das cyclische Sulfid behaftet mit einem widerwärtigen mercaptanähnlichen Geruch, der sich jedoch beim Destillieren fast vollständig verliert. Die Verbindung geht unter 15 mm Druck bei  $125\text{--}131^\circ$ , nur einen kleinen Rückstand hinterlassend, über; beim zweiten Destillieren verflüchtigt sie sich fast vollständig zwischen  $128\text{--}130^\circ$  (15 mm), hinterläßt aber wieder eine ganz geringe Menge Harz, so daß offenbar die Destillation von einer minimalen Zersetzung begleitet ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 850 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **26**, 2808 [1893].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **38**, 850 [1905].

0.1657 g Sbst.: 0.4399 g CO<sub>2</sub>, 0.1040 g H<sub>2</sub>O. — 0.1428 g Sbst.  
0.2197 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Das Thiochroman ist schwach gelblich gefärbt, stark lichtbrechend und färbt sich bei längerem Stehen etwas dunkler.

Mit Jodmethyl reagiert es genau so wie die offenen Äther des Thiophenols nicht merklich. Mit Dimethylsulfat dagegen findet ganz entsprechend der interessanten, kürzlich von Auwers und Arndt<sup>1)</sup> an den Äthern des Thiokresols gemachten Beobachtung eine lebhaftere Vereinigung statt; das Additionsprodukt, welches in Alkohol leicht, in Äther unlöslich ist, stellt ein dunkles, schwer bewegliches Öl dar und erstarrt auch nach mehrwöchentlichem Stehen nicht.

Behandelt man das Thiochroman in der üblichen Weise mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung, bis die Öltropfen verschwunden sind, und äthert die von Braunstein filtrierte klare Flüssigkeit zweimal mit nicht zu wenig Äther aus, so geht in den Äther ziemlich vollständig das durch Oxydation gebildete Thiochroman-Sulfon; es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers in fester Form und kann durch einmaliges Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser in schneeweiß, analysenreiner Form erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 88.5°.

0.1452 g Sbst.: 0.3145 g CO<sub>2</sub>, 0.0759 g H<sub>2</sub>O.



Die Ausbeute an Thiochroman ist eine überraschend gute, denn sie beträgt 80–85 %, auf das Chlorpropyl-anilin bezogen. Da mit etwa einer solchen Ausbeute der Ersatz der aromatischen Amidogruppe durch Sulfhydryl bei der Leuckartschen Reaktion zu verlaufen pflegt, so kann man sagen, daß der Ringschluß des gechlorten Thiophenols, Cl.(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SH, zum cyclischen Sulfid in quantitativer Weise vor sich geht. Das Thiochroman erscheint jedenfalls als das wohl heute am leichtesten zugängliche ringförmige Sulfid mit einer gesättigten Polymethylen-Kette und soll noch nach verschiedenen Richtungen untersucht werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2713 [1909].