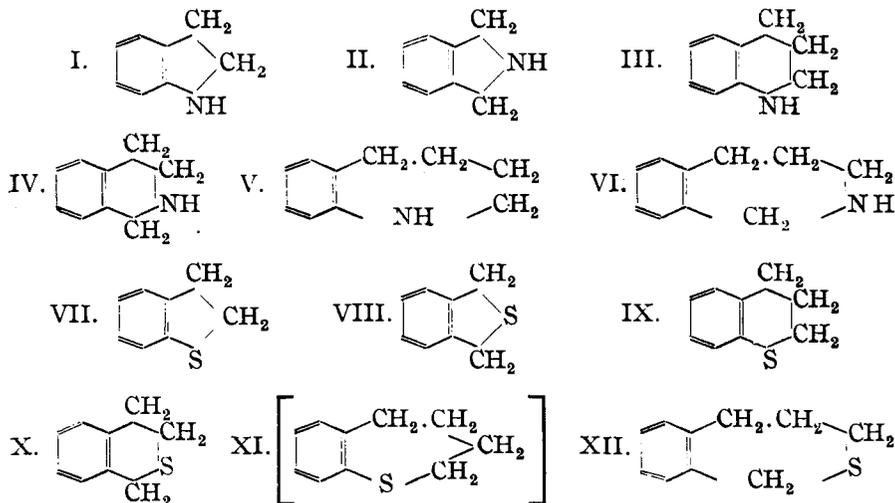


394. Julius v. Braun: Über cyclische Sulfide (III).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 15. August 1925.)

Die Bildungstendenz eines Polymethylensulfids $[\text{CH}_2]_n > \text{S}$ (aus $\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{Br}$ und Na_2S) entspricht, wie ich früher¹⁾ festgestellt habe, ungefähr der Bildungstendenz eines um ein CH_2 -Glied größeren stickstoffhaltigen Ringes $[\text{CH}_2]_{n+1} > \text{NH}$ bzw. $[\text{CH}_2]_{n+1} > \text{N.R.}$; denn es besteht ein Parallelismus zwischen der Bildung von $[\text{CH}_2]_4 > \text{S}$ und $[\text{CH}_2]_5 > \text{NH}$, von $[\text{CH}_2]_5 > \text{S}$ und $[\text{CH}_2]_6 > \text{NH}$, von $[\text{CH}_2]_6 > \text{S}$ und $[\text{CH}_2]_7 > \text{NH}$. Geht man von den Polymethylen-aminen zu ihren Benzoderivaten über, so verwischen sich merkwürdigerweise die Unterschiede in der Bildungstendenz bei den Einzelgliedern fast vollständig. Die nachstehend aufgezeichneten Imine I bis VI (bzw. ihre *N*-Alkyl- oder *N*-Arylderivate) entstehen, wenn man passend gewählte Dibromide mit primären Basen behandelt, oder chlorhaltige Basen sich intramolekular alkylieren läßt, mit praktisch gleicher Leichtigkeit und derselben (im ganzen quantitativen) Ausbeute.



Bezüglich der diesen Basen entsprechenden Sulfide wußte man bisher und aus früheren Versuchen von Leser²⁾, Hjelt³⁾, und Autenrieth und Brüning⁴⁾, daß sich das *o*-Xylylsulfid (VIII) aus *o*-Xylylenbromid nur Kaliumsulfid in einer geringen, nicht näher bezeichneten Ausbeute, neben polymeren gleich zusammengesetzten Sulfiden bildet, daß ebenso beim Iso-thiochroman (X)⁵⁾ die Ausbeute nur 40% erreicht, daß aber beim Thiochroman der Ringschluß völlig glatt mit 100% Ausbeute verläuft⁶⁾. Um einen genaueren Einblick in die hier vorliegenden Verhältnisse zu gewinnen und den Vergleich mit der Stickstoff-Reihe lückenlos durchzuführen, schien es mir erwünscht, erstens die das *o*-Xylylsulfid betreffenden älteren Versuche genau zu wiederholen und zweitens die in der Sulfid-Reihe noch fehlenden Glieder VII, XI und XII zu fassen.

1) B. 43, 3220 [1910]. 2) B. 17, 1824 [1884]. 3) B. 22, 2904 [1889].

4) B. 36, 183 [1903]. 5) J. v. Braun und F. Zobel, B. 56, 2142 [1923].

6) J. v. Braun, B. 43, 3225 [1910].

In bezug auf das Homo-thiochroman XI war es leider nicht möglich das Ziel zu erreichen. Wohl läßt sich das Homo-tetrahydro-chinolin (V) ähnlich dem Tetrahydro-chinolin mit PCl_5 aufspalten; die Menge des Ausgangsmaterials aber, die angewendet werden muß, um dann ähnlich, wie dies früher beim Übergang von III zu IX der Fall war, bis zu XI vorzudringen, ist eine so bedeutende, daß von der Ausführung der Operationen Abstand genommen werden mußte. Um so einfacher erwies sich die Erledigung der anderen Punkte: XII konnte man aus dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen *o*- γ -Brompropyl-benzylbromid und Schwefelalkali, VII aus dem dank der heutigen Leichtzugänglichkeit des Dihydro-indols gleichfalls leicht zugänglich gewordenem *o*- β -Chloräthyl-anilin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}) \cdot \text{NH}_2(-o)$, nach der Leuckartschen Xanthogenat-Methode, VIII endlich aus *o*-Xylylenbromid und Na_2S im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtern ohne Schwierigkeit in ganz reiner Form gewinnen. Aus den im Versuchsteil mitgeteilten Angaben folgt, daß während das *o*- β -Chloräthylthiophenol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}) \cdot \text{SH}$ so gut wie quantitativ den Ringschluß zu VII erleidet, man also hier dieselben Verhältnisse wie bei IX wiederfindet, VIII und XII sich ähnlich wie X nur mit einer Ausbeute von 40% bilden. Wie bei den Benzo-polymethylen-aminen zeigt sich also hier, daß die Gliederzahl im schwefel-haltigen Ring keine ausschlaggebende Rolle beim Ringschluß spielt, wohl aber — im Gegensatz zu den Benzo-polymethylen-aminen — die unmittelbare oder mittelbare Verknüpfung des Schwefels mit dem aromatischen Kern. Das Resultat erscheint außerordentlich merkwürdig, wenn man bedenkt, daß wohl der basische Charakter einer NH_2 -Gruppe sich sehr stark beim Übergang von der aromatischen zur nicht-aromatischen Bindung ändert, daß aber bei einer Sulfhydrylgruppe eine solche Änderung des Charakters kaum eintritt. Man beobachtet also das Gegenteil von dem, was man eigentlich erwarten sollte, und ersieht von neuem, wie kompliziert in Wirklichkeit die Verhältnisse selbst in scheinbar ganz einfachen Fällen eines heterocyclischen Ringschlusses liegen.

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von O. Bayer und W. Kaiser.)

o-Xylylensulfid (VIII).

Wenn man *o*-Xylylenbromid, in der 5-fachen Menge Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von Natriumsulfid, dessen Menge 1.5–3 Mol. betragen kann, versetzt, so vollzieht sich unter Aufwallen der Flüssigkeit die Reaktion, die durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt wird. Wasserdampf nimmt, während hochmolekulare, amorphe, schwefel-haltige Produkte zurückbleiben, mit 40% Ausbeute das *o*-Xylylensulfid als farbloses Öl mit, das im Gegensatz zu den bisherigen Bearbeitern (die allerdings die Wasserdampf-Destillation unterlassen haben), völlig konstant und ohne Rückstand unter 14 mm bei 108° destilliert, beim Abkühlen leicht zu großen, bei 26° schmelzenden Krystallen erstarrt, und bei Ausschluß von Luft viele Monate haltbar ist. An der Luft verfärbt es sich allerdings ziemlich schnell. Die Dichte (d_4^{20}) fanden wir gleich 1.143, der Geruch erinnert an den des Thiophens.

0.2272 g Sbst.: 0.5830 g CO_2 , 0.1224 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{S}$. Ber. C 70.54, H 5.92. Gef. C 70.10, H 6.08.

Das sich leicht mit Jodmethyl bildende Jodmethylat schmilzt nicht, wie Hjelt (l. c.) angibt, bei 155°, sondern bei 175° und ist nicht gelblich gefärbt, sondern schneeweiß.

0.2850 g Sbst.: 0.2400 g AgJ. — $C_8H_{11}JS$. Ber. J 45.65. Gef. J 45.53.

2.3-Dihydro-thionaphthen (VII).

o-β-Chloräthyl-anilin-Chlorhydrat wird diazotiert und in der Kälte langsam unter Rühren mit einer Lösung von 1.3 Mol. Kaliumxanthogenat versetzt, wobei sich sofort das Umsetzungsprodukt als gelbes Öl abscheidet. Man erwärmt langsam auf etwa 70° bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung, kühlt ab, äthert aus, vertreibt den Äther und erwärmt den Rückstand $\frac{1}{2}$ Stde. mit alkohol. Kali. Man setzt dann Wasser zu und leitet Wasserdampf durch, wobei alles bis auf einen sehr geringen Rückstand sich verflüchtigt. Nach dem Ausäthern und Abdestillieren des Äthers erhält man in der fast berechneten Menge ein Öl, das bis auf einen äußerst geringen Vorlauf (der dem Geruch nach Cumaran ist) unter 13 mm bei 104° destilliert, schwach gelb gefärbt ist und reines 2.3-Dihydro-thionaphthen darstellt.

0.1439 g Sbst.: 0.3720 g CO_2 , 0.0820 g H_2O . — 0.1164 g Sbst.: 0.1962 g $BaSO_4$, C_8H_8S . Ber. C 70.54, H 5.92, S 23.56. Gef. C 70.52, H 6.35, S 23.16.

Die Verbindung riecht styrol-ähnlich mit einem schwachen Stich ins mercaptan-ähnliche, zeigt die Dichte (d_4^{21}) 1.129 und addiert Jodmethyl ähnlich dem Thiochroman äußerst träge. Oxydiert man sie in wäßriger Lösung, erst in der Kälte, zum Schluß in der Wärme mit der berechneten Menge Permanganat (das man am besten portionsweise zufügt), filtriert vom Mangan-Schlamm und konzentriert etwas, so scheidet sich beim Erkalten das zugehörige Sulfon in farblosen Nadeln vom Schmp. 98° ab.

0.1230 g Sbst.: 0.2560 g CO_2 , 0.0580 g H_2O .
 $C_8H_8O_2S$. Ber. C 57.11, H 4.80. Gef. C 56.80, H 5.25.

Beim Erhitzen mit Schwefel (1.1 At.) auf 200° entwickelt das Dihydrothionaphthen alsbald Schwefelwasserstoff. Wenn man nach 2 Stdn. Wasserdampf durchleitet, so verflüchtigt sich ein Öl von charakteristischem Naphthalin-Geruch, das beim Abkühlen schnell erstarrt und sich nach dem Abpressen auf Ton mit Thionaphthen identisch erweist. Die umgekehrte Reaktion, die Reduktion des Thionaphthens zum Dihydroprodukt, läßt sich, wie kürzlich Fricke und Spilker⁷⁾ gezeigt haben, nicht verwirklichen: unter Ringsprengung entsteht, wenn man mit Natrium und Alkohol arbeitet, *o*-Äthyl-thiophenol, $C_2H_5^1 \cdot C_6H_4^2 \cdot SH$.

Homo-isothiochroman (XII).

o-γ-Brompropyl-benzylbromid (vergl. die voranstehende Abhandlung) und Schwefelnatrium liefern, wenn man, wie beim *o*-Xylylenbromid verfährt, ein mit Wasserdampf flüchtiges Produkt, das unter 14 mm bei 141–145° siedet, fast restlos zu einer Krystallmasse erstarrt und dann bei 95–96° schmilzt (Ausbeute rund 40% der Theorie).

0.1103 g Sbst.: 0.2949 g CO_2 , 0.0709 g H_2O . — 0.1710 g Sbst.: 0.2388 g $BaSO_4$, $C_{10}H_{12}S$. Ber. C 73.11, H 7.37, S 19.52. Gef. C 72.91, H 7.19, S 19.18.

Das Homo-isothiochroman riecht schärfer als das Xylylensulfid, ist aber im übrigen genau so haltbar.

⁷⁾ B. 58, 24 [1925].

Mit Jodmethyl vereinigt es sich leicht zu einem in Alkohol schwer löslichen, farblosen Jodmethylat vom Schmp. 154°.

0.1222 g Sbst.: 0.0934 g AgJ. — $C_{11}H_{15}JS$. Ber. J 41.46. Gef. J 41.32.

Die Oxydation mit Permanganat führt auch hier mit Leichtigkeit zum zugehörigen Sulfon, das aus heißem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmp. 176° krystallisiert.

0.1012 g Sbst.: 0.2276 g CO_2 , 0.0539 g H_2O .

$C_{10}H_{12}O_2S$. Ber. C 61.19, H 6.17. Gef. C 61.35, H 5.96.

395. Julius v. Braun und Martin Kühn: Zur Kenntnis der halogen-haltigen Allylhalogenide.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 15. August 1925.)

Gelegentlich von Versuchen über die Haftfestigkeit von Allylresten, in denen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Chlor oder Brom ersetzt sind und über die etwas später in anderem Zusammenhang berichtet werden soll, haben wir einige Chlor- und Brom-Substitutionsprodukte des Allylchlorids und -bromids in größeren Mengen darstellen müssen und haben über ihr Verhalten und zum Teil auch über ihre Gewinnung einige neue Beobachtungen machen können.

Was die Darstellung betrifft, so ist, sie wie man längst weiß, eine recht einfache für die drei Glieder: $Cl.CH_2.CCl:CH_2$, $Br.CH_2.CBr:CH_2$ und $Br.CH_2.CBr:CH.Br$; denn die zwei ersteren können aus dem Trichlor- und Tribromhydrin des Glycerins, $Cl.CH_2.CH(Cl).CH_2.Cl$ und $Br.CH_2.CH(Br).CH_2.Br$, und das dritte aus dem Allen-tetrabromid, $CH_2(Br).CBr_2.CH_2.Br$ mit festem Kalü in einfacher Weise und mit guter Ausbeute gewonnen werden.

Für das γ -Chlor-allylchlorid, $CH_2(Cl).CH:CH.Cl$, das bis vor nicht langer Zeit in kleiner Menge neben dem β -Isomeren bei der Ätzkali-Reaktion oder in einer unerfreulich verlaufenden Reaktion aus dem α, α' -Dichlorhydrin, $Cl.CH_2.CH(OH).CH_2.Cl$, mit P_2O_5 gewonnen werden konnte, haben erst kürzlich Hill und Fischer einen viel einfacheren Weg angegeben¹⁾, der in der Behandlung des Dichlorhydrins mit $POCl_3$ besteht. Wie wir feststellen konnten, läßt sich dieser Weg auch recht bequem für die Gewinnung des γ -Brom-allylbromids, $Br.CH_2.CH:CH.Br$, benützen, dessen Bildung aus dem α, α' -Dibromhydrin $CH_2(Br).CH(OH).CH_2.Br$, mit P_2O_5 gleichfalls sehr unerfreulich verläuft. Es ist nicht einmal erforderlich, zur Abspaltung von Wasser Phosphoroxybromid anzuwenden, sondern schon mit Phosphoroxychlorid erhält man ein ungesättigtes Dibromid, in dem ein nur so geringer Bruchteil des Broms gegen Chlor ausgetauscht ist, daß es für die allermeisten präparativen Zwecke Verwendung finden kann.

Von diesen präparativen Anwendungen scheint uns folgende besonders aussichtsvoll zu sein. Das primär gebundene Halogen ist in den fünf vorhin erwähnten Halogenverbindungen genau so locker gebunden und reaktionsfähig wie im Allylchlorid und -bromid. Es eignet sich daher auch, wie schon

¹⁾ Am. Soc. 44, 2582 [1922].