

mit Petroläther aus methylalkoholischer Lösung keine Krystalle gab. Die Untersuchung der aus der 1., 2. und 3. Fraktion erhaltenen Produkte gab folgende Werte:

*p*-Nitrophenyl-hydrazon aus Fraktion 1.

Der Schmelzpunkt wurde nach einmaligem Krystallisieren bei 166—167° (korr.), nach nochmaligem Krystallisieren bei 170—171° (korr.) gefunden und änderte sich dann beim weiteren Umkrystallisieren nicht mehr.

0.1935 g Sbst.: 22.9 ccm N (20°, 755 mm). — Gef. N 13.46.

0.1532 g Sbst.: 0.1148 g BaSO<sub>4</sub>. — Gef. S 10.29.

Vergleicht man die oben erhaltenen Werte mit denen des *p*-Nitrophenyl-hydrazons des *n*-Propyl-3-acetothienons-2(5) (Schmp. 171° [korr.], 13.86% N, 10.58% S), so zeigt sich völlige Übereinstimmung, was auch durch die Bestimmung des Misch-Schmelzpunktes: 170—171° (korr.) bestätigt wurde.

*p*-Nitrophenyl-hydrazon aus Fraktion 2.

Schmelzpunkt des *p*-Nitrophenyl-hydrazons nach 2-maligem Umkrystallisieren 193—194° (beob.), 197—198° (korr.).

0.2073 g Sbst.: 25.3 ccm N (20°, 760 mm). Gef. N 14.04. — 0.1650 g Sbst.: 0.1255 g BaSO<sub>4</sub>. Gef. S 10.45.

Diese Werte stimmen mit denen des *p*-Nitrophenyl-hydrazons vom *i*-Propyl-2-acetothienon-5 überein: Schmp. 198° (korr.); 13.86% N, 10.58% S.

*p*-Nitrophenyl-hydrazon der Fraktion 3.

Die Untersuchung der hier erhaltenen Krystalle gab dieselben Werte wie bei der 2. Fraktion: Schmp. 198°; 13.98% N, 10.55% S.

### 199. Julius v. Braun und Robert Murjahn: Haftfestigkeit organischer Reste (IV).

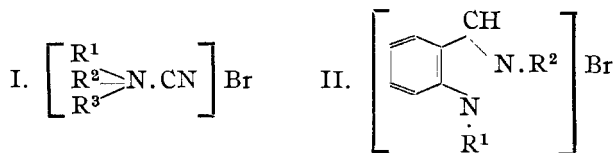
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 17. April 1926.)

Die — mit Hilfe der Bromcyan-Reaktion gemessene — Haftfestigkeit des *i*-Propyl-Restes am Stickstoff ist, wie der eine von uns schon vor längerer Zeit festgestellt hat<sup>1)</sup>, größer als die Haftfestigkeit des *n*-Propyls; im Gegensatz hierzu kamen kürzlich K. v. Auwers und W. Pfuhl<sup>2)</sup> auf Grund von Beobachtungen über den thermischen Zerfall von Indazoliumhalogeniden zu dem Ergebnis, daß die beiden Haftfestigkeiten etwa gleich seien, und sie finden beide Resultate befremdend: denn sie glauben, daß das *i*-Propyl eigentlich ein Radikal von geringem Affinitätsverbrauch und darum auch geringer Bindungsenergie sein sollte; daraus schließen sie, daß räumliche Faktoren für seine feste Bindung die Verantwortung tragen müssen.

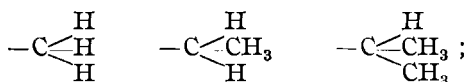
Wenn es auch keinem Zweifel unterliegen kann, daß sterische Verhältnisse vielfach in ausschlaggebender Weise Art und Umfang chemischer Umsetzungen beeinflussen, so glauben wir doch nicht, daß sie gerade bei den beiden zur Diskussion stehenden Reaktionen stark in die Wagschale fallen. Handelt es sich doch in beiden Fällen:

<sup>1)</sup> B. 33, 2728 [1900].    <sup>2)</sup> B. 58, 1360 [1925].



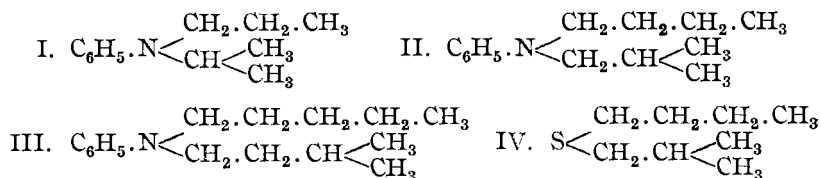
primär um eine Lockerung der Bindung zwischen einem Stickstoffatom und einem Kohlenwasserstoffrest, eine Lockerung, die bei I schon bei verhältnismäßig niedriger, bei II erst bei höherer Temperatur einen meßbaren Betrag erreicht, und es ist nicht recht ersichtlich, welche Rolle hierbei die geringere oder größere Verzweigung von R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> spielen soll.

Freilich geben wir auf der anderen Seite zu, daß die größere Valenzbeanspruchung durch das Methyl im Vergleich zum Wasserstoff für das *i*-Propyl tatsächlich eine besonders lockere Bindung postulieren würde, ebenso wie sie eine lockere Bindung des Äthyls im Vergleich zum Methyl verlangt:



wenn aber die experimentell beobachteten Tatsachen zu einem anderen Ergebnis führen, dann bedeutet das eben nur, daß unsere Anschauungen über Valenzbeanspruchung noch zu primitiv sind, um eine zuverlässige Voraussage zu gestatten, und daß einstweilen nur eine Vermehrung des Beobachtungsmaterials uns auf diesem Gebiete weiterführen kann.

Wir haben von diesem Gesichtspunkt aus unsere Versuche auf die Vierkohlenstoff- und Fünfkohlenstoff-Reihe ausgedehnt und kamen hierbei zu sehr einfachen Ergebnissen. Unterwirft man das *n*-Butyl-*i*-butyl-anilin (II) der Einwirkung von Bromcyan, so wird vorwiegend *n*-Butylbromid herausgelöst, das nur eine kleine Beimengung von *i*-Butylbromid aufweist, und geht man zum *n*-Amyl-*i*-amyl-anilin (III) über, so findet die Ablösung der beiden Reste in ungefähr gleichem Betrage statt: das bedeutet im Vergleich zum Propyl-*i*-propyl-anilin (I), daß der Einfluß der Verzweigung immer mehr zurücktritt in dem Maße, als die absolute Größe der Reste wächst, und was für den Stickstoff gilt, gilt auch für den Schwefel: auch im *n*-Butyl-*i*-butyl-sulfid (IV) wird mit Bromcyan vorwiegend *n*-Butylbromid herausgelöst.



Gerade das Verhalten von II und IV bekräftigt uns in unserer Annahme, daß räumliche Verhältnisse für die beobachteten Reaktionen keine ausschlaggebende Rolle spielen; denn mit dem Wegrücken der Verzweigung vom Liganden, wie es beim Übergang von  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  zu  $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  eintritt, müßte der Einfluß der Verzweigung fast vollständig erlöschen und nicht, wie die tatsächliche Beobachtung lehrt, nur wenig geschwächt werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### *n*-Butyl-*i*-butyl-anilin und Bromcyan.

Das *n*-Butyl-*i*-butyl-anilin stellten wir über das *n*-Butyl-anilin dar. Während letzteres nach Reilly und Hickingbottom<sup>3)</sup> aus Anilin und *n*-Butylchlorid in guter Ausbeute entsteht, führt die Verwendung von *n*-Butylbromid zu einem Gemisch von primärer, sekundärer und tertiärer Base, aus dem die reine sekundäre nur mühsam und in schlechter Ausbeute (15–20%) herausgearbeitet werden kann. Glatt kann man sie aber nach dem Verfahren von Pictet und Crèpieux<sup>4)</sup> gewinnen, wenn man in alkoholischer Lösung je 1 Mol. Formanilid, *n*-Butylbromid und Kaliumhydroxyd bei Wasserbad-Temperatur etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. aufeinander einwirken läßt, vom Bromkalium filtriert, den Alkohol abdestilliert und den Rückstand zur Verseifung kurze Zeit mit konz. Salzsäure kocht. Beim Fraktionieren der Basen geht erst Anilin, dann unter 12 mm Druck bei 119–120° völlig reines *n*-Butyl-anilin über (Ausbeute 50%).

Von den Derivaten benötigten wir für die weiter unten beschriebenen Versuche das gut krystallisierende Chlorhydrat und die ebenfalls gut krystallisierende *p*-Toluolsulfoverbindung. Das Chlorhydrat ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt in ganz reiner Form (Ber. Cl 19.12. Gef. Cl 19.08) etwas höher (114°) als es Reilly und Hickingbottom angegeben haben (110°). Die mit Alkali und Toluolsulfochlorid dargestellte Toluolsulfoverbindung ist fest, leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Holzgeist und schmilzt nach dem Umkrystallisieren daraus bei 54°. Die entsprechenden Derivate des auf gleichem Wege dargestellten *i*-Butyl-anilins (Sdp. 110° unter 12 mm) zeigen die gleichen Löslichkeiten, aber sehr verschiedene Schmelzpunkte: Das Chlorhydrat schmilzt bei 192° (Ber. Cl 19.12. Gef. Cl 19.06), die Toluolsulfoverbindung bei 120°.

*n*-Butyl-*i*-butyl-anilin kann in einer Ausbeute von 75% gewonnen werden, wenn man molekulare Mengen *n*-Butyl-anilin und *i*-Butylbromid erst 20 Stdn. auf dem Wasserbade, dann ebensolange im Ölbad auf 160° erwärmt und das zähe Öl erschöpfend mit Alkali und Benzoylchlorid durchschüttelt. Der saure Auszug liefert beim Alkalisichmachen die vollkommen einheitlich unter 11 mm bei 142° als schwach gelbliche Flüssigkeit siedende tertiäre Base, deren Salze ölige Beschaffenheit besitzen.

0.1013 g Sbst.: 0.3037 g CO<sub>2</sub>, 0.1023 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N. Ber. C 81.95, H 11.22. Gef. C 81.79, H 11.30.

Die Umsetzung mit Bromcyan vollzieht sich sehr langsam, so daß wir die Komponenten (und zwar im molekularem Verhältnis) bis zu 20 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmen mußten, bevor der Umsatz zu Ende war. Die dunkle, zähe Masse löste sich dann bis auf winzige Mengen eines Stoffes von quartärem Charakter in Äther und enthielt nur sehr geringe Mengen mit Säure ausziehbarer Ausgangsbasis. Beim Destillieren im Vakuum — auf die Isolierung des niedrig siedenden Butylbromids mußte, da die Destillation unter gewöhnlichem Druck zu einer teilweisen Zersetzung führte, verzichtet werden — ging unter 11 mm in fast quantitativer Ausbeute ziemlich konstant bei 163° ein hellgelbes Öl vom typischen Geruch der aromatischen Cyanamide und der Zusammensetzung eines Butyl-phenylcyanamids über.

0.0948 g Sbst.: 0.2627 g CO<sub>2</sub>, 0.0681 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.86, H 8.04. Gef. C 75.60, H 8.03.

<sup>3)</sup> Soc. **111**, 1026 [1918].

<sup>4)</sup> B. **21**, 1106 [1888].

Nach dem Verseifen mit Salzsäure im Rohr resultierte eine Base, die unter 12 mm bis 116° einige Tropfen Vorlauf, bei 116° die Hauptmenge und bis 119° einige Tropfen Nachlauf lieferte und die Zusammensetzung  $C_4H_9 \cdot NH \cdot C_6H_5$  besaß (Ber. C 80.46, H 10.07. Gef. C 80.39, H 10.04). Ihr Chlorhydrat erweichte etwas bei 173° und schmolz bei 187°, die *p*-Toluolsulfoverbindung erweichte bei 115° und schmolz bei 120°, so daß die Base von vornherein als fast reines *i*-Butyl-anilin anzusprechen war. Und in der Tat zeigte sich, daß die entsprechenden *i*-Butyl-anilin-Derivate, wenn man sie mit etwas erheblicheren Mengen der *n*-Butyl-anilin-Abkömmlinge vermischt, sich bereits bei 130–154° (Chlorhydrat) und 54–108° (Toluolsulfoverbindung) verflüssigen.

#### *n*-Amyl-*i*-amyl-anilin und Bromcyan.

Das *n*-Amyl-anilin, über welches wir die tertiäre Base darstellten, wird zweckmäßiger als nach der kürzlich von Radcliffe und Grindley<sup>5)</sup> gegebenen Vorschrift nach dem Verfahren von Pictet-Crèpieux gewonnen (Ausbeute 50% d. Th.). Den Siedepunkt bestimmten wir unter 11 mm Druck zu 130°; das leicht in Alkohol lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 120° (Ber. Cl 17.70. Gef. Cl 17.81), die leicht in warmem, schwer in kaltem Alkohol lösliche *p*-Toluolsulfoverbindung bei 76–77°. Von den zum Vergleich dargestellten analogen Derivaten des *i*-Amyl-anilins ist das Chlorhydrat schwach hygroskopisch und zeigt einen höheren Schmelzpunkt (151°), während die *p*-Toluolsulfoverbindung nur wenig höher (bei 81–82°) schmilzt.

Das *n*-Amyl-*i*-amyl-anilin wurde genau so wie die analoge Verbindung der Butylreihe dargestellt und stellt eine farblose, unter 11 mm bei 161° siedende Flüssigkeit dar, deren Derivate auch keine Neigung zum Krystallisieren zeigen.

0.1060 g Sbst.: 0.3192 g CO<sub>2</sub>, 0.1097 g H<sub>2</sub>O.

$C_{16}H_{27}N$ . Ber. C 82.40, H 11.59. Gef. C 82.15, H 11.32.

Setzt man es mit Bromcyan 24 Stdn. bei 100° um, so ist die Ausgangsbasis fast restlos verschwunden, quartäres Produkt entsteht nur in verschwindend geringer Menge. Aus der in Äther gelösten, mit verd. Säure ausgeschüttelten Reaktionsmasse wurde zuerst bei geringem Vakuum ein niedrig siedender Teil (A) abdestilliert, dann im vollständigem Vakuum (12 mm) weiter destilliert, wobei alles fast ohne Vorlauf und Rückstand um 167° übergang (B).

A erweist sich als durch etwas Bromcyan verunreinigtes Gemisch von *n*- und *i*-Amylbromid; es zeigt nach 2-maligem Fraktionieren den Sdp. 125–129° und vereinigt sich beim Stehen mit alkohol. Trimethylamin quantitativ zum quartären Bromid  $C_5H_{11} \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$ .

0.1322 g Sbst.: 6.33 ccm  $n_{10} \cdot AgNO_3$ . —  $C_8H_{20}NBr$ . Ber. Br 38.06. Gef. Br 38.27.

Das Produkt schmilzt unscharf zwischen 163° und 182° und ist schwach hygroskopisch. Aus reinem Amylbromid und Trimethylamin dargestellte quartäre Verbindung war ganz schwach hygroskopisch und zeigte den Schmp. 175–176° (Ber. Br 38.06. Gef. Br 38.21). Das entsprechende, mit *i*-Amylbromid dargestellte Produkt erwies sich etwas hygroskopischer und schmolz bei 202° (Gef. Br 38.41). Ein dem quartären Bromid aus der

<sup>5)</sup> C. 1924, II 2329.

Bromcyan-Reaktion analog schmelzendes Präparat wurde erhalten, als beide quartären Bromide zu etwa gleichen Teilen miteinander vermischt wurden.

B zeigte die erwartete Zusammensetzung eines Amyl-phenyl-cyanamids  $C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot C_5H_{11}$ :

0.1075 g Sbst.: 0.3009 g  $CO_2$ , 0.0813 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{16}N_2$ . Ber. C 76.59, H 8.51. Gef. C 76.36, H 8.46.

und lieferte bei der Verseifung eine unter 15 mm um  $133^0$  siedende Amylanilin-Base (Ber. C 80.98, H 10.42. Gef. C 80.86, H 10.64), die wiederum durch zwei Derivate: das salzsaure Salz und die *p*-Toluolsulfonylverbindung charakterisiert wurde.

Das erstere erwies sich rein (Ber. Cl 17.77. Gef. Cl 17.76), schmolz aber unscharf zwischen  $137^0$  und  $144^0$ ; das zweite zeigte gleichfalls auch nach mehrmaligem Umlösen aus Holzgeist den ganz unscharfen Schmelzpunkt  $61-75^0$ . Ähnliche Schmelzpunkte ergaben sich, als Derivate des *n*-Amyl- und *i*-Amyl-anilins zu etwa gleichen Teilen vermischt wurden.

#### *n*-Butyl-*i*-butyl-sulfid und Bromcyan.

Das *n*-Butyl-*i*-butyl-sulfid stellten wir durch Erwärmen einer alkohol. Lösung von 1 Mol. *n*-Butylmercaptan, 1 Atom Natrium und 1 Mol. *i*-Butylbromid her und erhielten es mit 70% Ausbeute als wasserhelle, bei  $177-178^0$  siedende Flüssigkeit.

0.1065 g Sbst.: 0.2554 g  $CO_2$ , 0.1146 g  $H_2O$ .

$C_8H_{18}S$ . Ber. C 65.73, H 12.32. Gef. C 65.42, H 12.05.

Wenn man es mit Bromcyan mehrere Stunden — am besten im zugeschmolzenem Rohr — auf  $70^0$  erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit gelbrot, ohne daß Verharzung eintritt. Äther fällt dann eine ganz kleine Menge eines Bromids von quartärem Charakter, und wenn man die ätherische Lösung vorsichtig mit Hilfe eines Birektifikators destilliert, so erhält man nach dem Weggang des Äthers im wesentlichen zwei Fraktionen: A  $90-120^0$  und B  $172-179^0$ . B siedet beim nochmaligen Rektifizieren im wesentlichen bei  $175-176^0$ , besitzt die Zusammensetzung eines Butylrhodanids und muß, wie aus Folgendem hervorgeht, als fast reines *i*-Butylrhodanid aufgefaßt werden.

0.0872 g Sbst.: 9.3 ccm N ( $22^0$ , 759 mm). —  $C_5H_9NS$ . Ber. N 12.18. Gef. N 12.30.

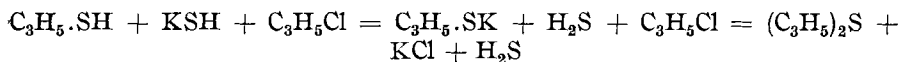
A, welches bromhaltig war und den typischen Geruch der Alkylbromide besaß, wurde durch nochmaliges Destillieren von den letzten Spuren Bromcyan befreit und mit Trimethylamin stehen gelassen. Das mit Äther ausgefällte quartäre Bromid besaß die Zusammensetzung von Butyltrimethyl-ammoniumbromid (Ber. Br 40.80. Gef. Br 40.65), war hygroskopisch und zeigte nach dem Erweichen bei  $162^0$  den Schmp.  $176^0$ . Das zum Vergleich dargestellte *n*-Butyl-trimethyl-ammonium-bromid erwies sich auch hygroskopisch und schmolz bei  $177-178^0$ , die entsprechende *i*-Butylverbindung, die gleichfalls hygroskopisch war, zeigte den Schmp.  $187-188^0$ . Gemische von beiden, in denen die *i*-Verbindung weit überwog, erweichten um  $166^0$  und schmolzen um  $183^0$ , solche, die nur wenig *i*-Verbindung enthielten, zeigten entsprechend dem Präparat aus der Bromcyan-Reaktion ein Erweichen um  $162^0$  und ein Schmelzen bei  $176^0$ .

Im Anschluß an die Umsetzung des gemischten Butylsulfids mit Bromcyan versuchten wir die Reaktion auch noch mit *n*-Propyl-*i*-propylsulfid durchzuführen, um die aus den bisherigen Versuchen sich ergebende fast lückenlose Parallele zwischen den Verhältnissen am Stickstoff und Schwefel bis zu Ende durchzuführen. Leider zeigte sich, daß die Reaktion anomal verläuft. Das gemischte, aus *n*-Propylmercaptan und *i*-Propylbromid dargestellte Sulfid der Propanreihe — eine wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp. 132° (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>S. Ber. C 60.99, H 12.16. Gef. C 60.55, H 12.33) — verharzt mit Bromcyan sehr leicht und spaltet massenhaft Bromwasserstoff ab, ohne *n*-Propyl- oder *i*-Propylbromid zu liefern; und da sich das *n*-Propyl-*n*-butyl-sulfid<sup>6)</sup> normal verhält und das Di-*i*-propylsulfid vom Sdp. 120°, wie wir feststellten, ähnliche Zersetzungserscheinungen wie die *n*-Propyl-*i*-propylverbindung zeigt, so muß man den Schluß ziehen, daß das benachbart zum Schwefel stehende tertiäre Wasserstoffatom (—S—CH<) offenbar sehr leicht in die Reaktion einbezogen wird, indem es zunächst eine Substitution durch Brom erleidet, woran sich dann weitere Zersetzungsprozesse anschließen.

#### Anhang: Allylmercaptan und Cinnamylmercaptan<sup>7)</sup>.

Beim Allyl-benzyl-sulfid war von J. v. Braun und P. Engelbertz (l. c.) gegenüber allyl- und benzyl-haltigen Aminen insofern eine kleine Verschiedenheit festgestellt worden, als nicht wie dort der Allyl-, sondern der Benzyl-Komplex im größerem Umfang durch Bromcyan abgelöst wurde. Das für die Versuche nötige Allyl-benzyl-sulfid war aus Benzylmercaptan und Allylbromid erhalten worden. Um das Ergebnis zu kontrollieren, beschlossen wir, das Präparat auf umgekehrtem Wege aus Allylmercaptan und Benzylbromid zu gewinnen, kamen aber bei dem Versuch, das Allylmercaptan darzustellen, zu sehr überraschenden Ergebnissen.

Das Allylmercaptan ist vor vielen Jahren von A. W. Hofmann und Cahours<sup>8)</sup> aus Allyljodid und Kaliumsulfhydrat dargestellt und ganz kurz als eine bei 90° siedende Flüssigkeit beschrieben worden. Bei einer vielmaligen Wiederholung des Versuchs gelang es uns niemals, die Resultate der beiden berühmten Forscher zu reproduzieren: das bei der üblichen Umsetzung von K-Sulfhydrat mit Allylhalogeniden erhaltene Öl geht überhaupt nicht konstant bei einer bestimmten Temperatur über, sondern es destilliert ein Teil von etwa 80—125°, der Hauptmenge konstant bei 138—139°, und es hinterbleibt noch ein kleiner, viel höher und nicht ohne Zersetzung siedender Rückstand. Die Fraktion 138—139° erweist sich als reines Allylsulfid, und mit dessen Bildung, die nach der Gleichung:



erfolgen muß, hängt zusammen, daß man bei der Reaktion dauernd eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff beobachtet. Der Vorlauf besitzt die Zusammensetzung eines Gemisches von Allylmercaptan und Allylsulfid; was der Rückstand der Destillation darstellt, wurde uns klar, als es uns gelang, das wirklich reine Allylmercaptan zu isolieren.

<sup>6)</sup> B. 56, 1573 [1923].

<sup>7)</sup> Bearbeitet von Dr. E. Hahn.

<sup>8)</sup> A. 102, 292 [1857].

Diese Isolierung gelingt ohne Mühe nach der Dithio-urethan-Methode des einen von uns<sup>9)</sup>. Wenn man das l. c. beschriebene Allyldithiourethan,  $\text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_3\text{H}_5$ , in eine wäßrige Lösung von etwa 2.5 Mol. NaOH einträgt und auf dem Wasserbade erwärmt, so findet bald vollständige Lösung statt. Man säuert unter guter Kühlung an, hebt das abgeschiedene, ekelhaft durchdringend riechende Öl ab, trocknet über Chlorcalcium und destilliert. Die Hauptmenge geht bei 67–68° über und erweist sich als reines Allylmercaptan, ein kleinerer Teil folgt bis 92°, und es hinterbleibt ein noch höher siedender Rückstand.

0.1332 g Sbst.: 0.2380 g  $\text{CO}_2$ , 0.0992 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2163 g Sbst.: 0.6770 g  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$ . Ber. C 48.58, H 8.16, S 43.25. Gef. C 48.75, H 8.33, S 42.99.

Die Dichte des Allylmercaptans, dessen Siedepunkt sich nunmehr viel besser in die Reihe der Siedepunkte der aliphatischen Mercaptane und Alkohole einfügt, als der alte von Hofmann-Cahours<sup>10)</sup>, fanden wir zu 0.9250 ( $d_4^{25}$ ); mit Benzylchlorid und Alkali setzt es sich zu dem vorhin erwähnten Allyl-benzyl-sulfid um, so daß darin der Rest  $\text{C}_3\text{H}_5$  tatsächlich die Allylstruktur  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\text{—}$  besitzt. Was nun in dem Verhalten des Stoffes gegenüber den bis jetzt bekannten Mercaptanen überraschend ist, das ist seine Unbeständigkeit, die leicht zu einer Polymerisation führt. Sie macht sich schon, wie der vorhin mitgeteilte Siedeverlauf andeutet, beim einmaligen Destillieren bemerkbar; in der Tat geht die Fraktion 67–68° beim zweiten Fraktionieren nicht mehr einheitlich über, sondern liefert über 68–90° einen kleinen Nachlauf und dann einen noch höher siedenden Rückstand, dessen Menge etwas schwankt und um 10% herum beträgt. Erwärmt man das Mercaptan unter Rückfluß auf dem Wasserbade, so kann man die Menge der Umwandlungsprodukte leicht steigern. Sie siedem im Vakuum von etwa 70° bis gegen 200°, besitzen im Vergleich zum Allylmercaptan nur schwachen Geruch und eine der Formel  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{S}]_n$  sehr nahe entsprechende Zusammensetzung, so daß es sich tatsächlich um einen Polymerisationsprozeß zu handeln scheint, dessen Ursache zwar nicht klar zutage liegt, der aber mit der Stellung der aliphatischen Doppelbindung gegenüber dem Sulfhydrylkomplex zusammenhängen muß.

Daß dem so ist, ergibt sich aus dem dem Allylmercaptan ganz analogen Verhalten des Cinnamylmercaptans,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH}$ . Schüttelt man Cinnamylbromid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ , in alkohol. Lösung mit 1 Mol. Ammonium-dithiocarbamat,  $\text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{S}\cdot\text{NH}_4$ , so findet, wie üblich, sehr schnelle Umsetzung statt, und an Stelle des verschwindenden gelben Salzes setzt sich in fast quantitativer Ausbeute eine nur schwach gefärbte Krystallmasse des Cinnamyl-dithiourethans,  $\text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\text{:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 124° schmilzt.

0.1175 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 738 mm). —  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NS}_2$ . Ber. N 6.69. Gef. N 6.45.

Nach der Spaltung mit Alkali erhält man beim Ansäuern das neue Mercaptan als ein in Eis-Kochsalz erstarrendes, sich bei Zimmertemperatur verflüssigendes, farbloses, nicht übermäßig stark riechendes Öl, das in

<sup>9)</sup> B. 35, 3368 [1907], 42, 4568 [1909].

<sup>10)</sup>  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , Sdp. 97°.  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH}$ , Sdp. 67°.  
 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , Sdp. 116°.  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH}$ , Sdp. 97°.  
 $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , Sdp. 97°.  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH}$ , Sdp. 67°.

kleinen Mengen im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann. Der Siedepunkt liegt unter 13 mm bei 124—125°, und das Destillat erstarrt beim Abkühlen restlos zu einer schneeweißen Krystallmasse, die bei 7—8° schmilzt.

0.1861 g Sbst.: 0.2910 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>S. Ber. S 21.35. Gef. S 21.48.

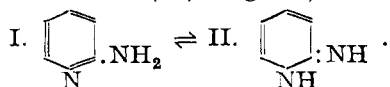
Läßt man das Mercaptan mehrere Tage stehen oder erwärmt es kurze Zeit auf dem Wasserbade oder endlich verwendet man größere Mengen zur Vakuum-Destillation, so läßt sich das Präparat nicht mehr zur Krystallisation bringen und wird dickflüssiger. Versucht man jetzt, es zu fraktionieren, so geht es nicht mehr restlos bei 125° im Vakuum über, sondern die Temperatur fängt bald an, zu steigen, erst auf 140°, dann auf 180°, schließlich über 200°, und es machen sich Zersetzungs-Erscheinungen bemerkbar, die auch bei Anwendung eines Vakuums von 0.1 mm nicht ausbleiben. Die Isolierung der einzelnen Polymerisationsprodukte war uns daher auch hier einstweilen nicht möglich. Man wird kaum fehlgehen mit der Annahme, daß die durch die β:γ-Stellung der Doppelbindung bedingte lockere Bindung der SH-Gruppe im Molekül an diesen Polymerisations-Erscheinungen, die wir an geeigneten Substitutionsprodukten des Allyl- und Cinnamylmercaptans näher aufzuklären hoffen, in erster Linie die Schuld trägt.

## 200. O. Magidson und G. Menschikoff: Über quaternäre Pyridin-Basen.

[Aus d. Synthet. Abteil. d. Staatl. chemo-pharmazeut. Forschungs-Instituts in Moskau.]  
(Eingegangen am 17. April 1926.)

Bekanntlich werden die giftigen Eigenschaften des Curares durch zwei Basen bedingt: das tertiäre Curin und das quaternäre Curarin. Curin kann durch Methylierung leicht in das 226-mal giftigere Curarin übergeführt werden<sup>1)</sup>. Diese Fähigkeit ist auch den Pyridin-Verbindungen eigen; bei der Überführung in quaternäre Ammoniumverbindungen gewinnen sie curare-ähnliche, lähmende Eigenschaften. Santessen<sup>2)</sup> fand bei den Chlormethylaten von Pyridin, Chinolin, *i*-Chinolin und Methyl-thallin am Frosch Wirkungen, die sich wie 1 : 2.5 : 3.75 : 25 verhalten.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über vergleichende Studien der Alkylhaloide des Pyridins und des α-Amino-pyridins. Während die Anlagerung von Alkylhaloiden an Pyridin in normaler Weise verläuft, ist die Bildung der quaternären Basen des α-Amino- und des α,α'-Diaminopyridins normalerweise nicht zu erreichen, weil α-Amino-pyridin (I.) dabei in seiner tautomerer Iminoform (II.) reagiert<sup>3)</sup>:



Nur mit [Di-*i*-amyl-α-amino]-pyridin haben wir ohne Schwierigkeiten quaternäre Basen erhalten, die sich aber als sehr unbeständig erwiesen und sich in kurzer Zeit unter Abspaltung von Alkohol veränderten.

Die Ergebnisse der biologischen Prüfung lassen wir jedem der untersuchten Präparate kurz folgen.

<sup>1)</sup> Ar. 235, 660 [1897].    <sup>2)</sup> A. Pth. 35, 23 [1895].

<sup>3)</sup> A. Tschitschibabin, R. Konowaloff, A. Konowalowa, Ж. 53, 133—212 [1921]; B. 57, 1168 [1924].