

**434. Erich Rosenhauer, Hans Hoffmann
und Walter Heuser: Über eine Synthese von $\alpha(\gamma)$ -Chinolyl-
mercaptanen.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 17. September 1929.)

$\alpha(\gamma)$ -Chinolyl-mercaptane stellt man entweder dar nach Roos¹⁾ aus $\alpha(\gamma)$ -Oxy-chinolinen mittels Phosphorpentasulfids oder nach O. Fischer²⁾ aus $\alpha(\gamma)$ -Chlor-chinolinen und Kaliumsulfhydrat. In der Umsetzung der $\alpha(\gamma)$ -Chlor-chinoline mit Thio-harnstoff wurde von uns ein neuer Weg gefunden, die Mercaptane in guter Ausbeute und Reinheit unter vereinfachten Reaktions-Bedingungen zu erhalten.

Ganz glatt verläuft die Einwirkung von Thio-harnstoff auf α -Chlor-chinoline; es genügt kurzes Erhitzen der beiden Komponenten in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade.

Der Reaktions-Mechanismus ließ sich in allen wesentlichen Punkten aufklären. Er wurde besonders eingehend studiert beim α -Chlor-lepidin, das in größerer Menge zur Verfügung stand. Beim längeren Stehen der alkohol. Lösung dieser Verbindung mit Thio-harnstoff bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich zunächst ein schwach gelbes, krystallisiertes Additionsprodukt (VII), das sowohl beim Erhitzen der wäßrigen Lösung als auch schon in der Kälte durch Zusatz von Ammoniak oder Soda fast quantitativ in das gelbe Thio-lepidin (I) übergeht. Daneben wurde Dicyandiamid (IX) isoliert. Die Reaktion verläuft so, daß das α -Chlor-lepidin mit dem Thio-harnstoff³⁾ in erster Stufe ein Thiuroniumsalz (VII) bildet, in dem sich der Chinolyrest an den negativen Schwefel, das Halogen an den positiven Stickstoff anlagert. Beim Zusatz von Alkali oder beim Erhitzen der wäßrigen Lösung zerfällt die primär gebildete Base (VIII) (nicht isoliert) in α -Chinolyl-mercaptan (I) und Cyanamid, das sich unter den vorliegenden Arbeits-Bedingungen (Eindampfen der schwach soda-alkalischen Lösungen) zu Dicyandiamid (IX) polymerisiert.

α -Chlor-chinolin selbst verhält sich ganz wie das γ -Methyl-Homologe; über ein schwach gefärbtes Zwischenprodukt kommt man glatt zum gelben α -Chinolyl-mercaptan (II). Nicht so einfach liegen die Verhältnisse bei γ -Chlor-chinolinen. Läßt man γ -Chlor-chinaldin und Thio-harnstoff in absolut-alkohol. Lösung unter Erhitzen aufeinander einwirken, so entsteht nicht das gelbe γ -Chinaldyl-mercaptan (III), sondern das farblose Dimethyl-2.2'-dichinolyl-4.4'-sulfid (IVa).

Die Isolierung eines Zwischenproduktes (X), die unter den gleichen milden Bedingungen gelingt wie bei den α -Chlor-chinolinen, führte aber schließlich auch hier zur Darstellung des γ -Thio-chinaldins (III), wie auch zur Aufklärung des zunächst recht undurchsichtigen Reaktionsverlaufs.

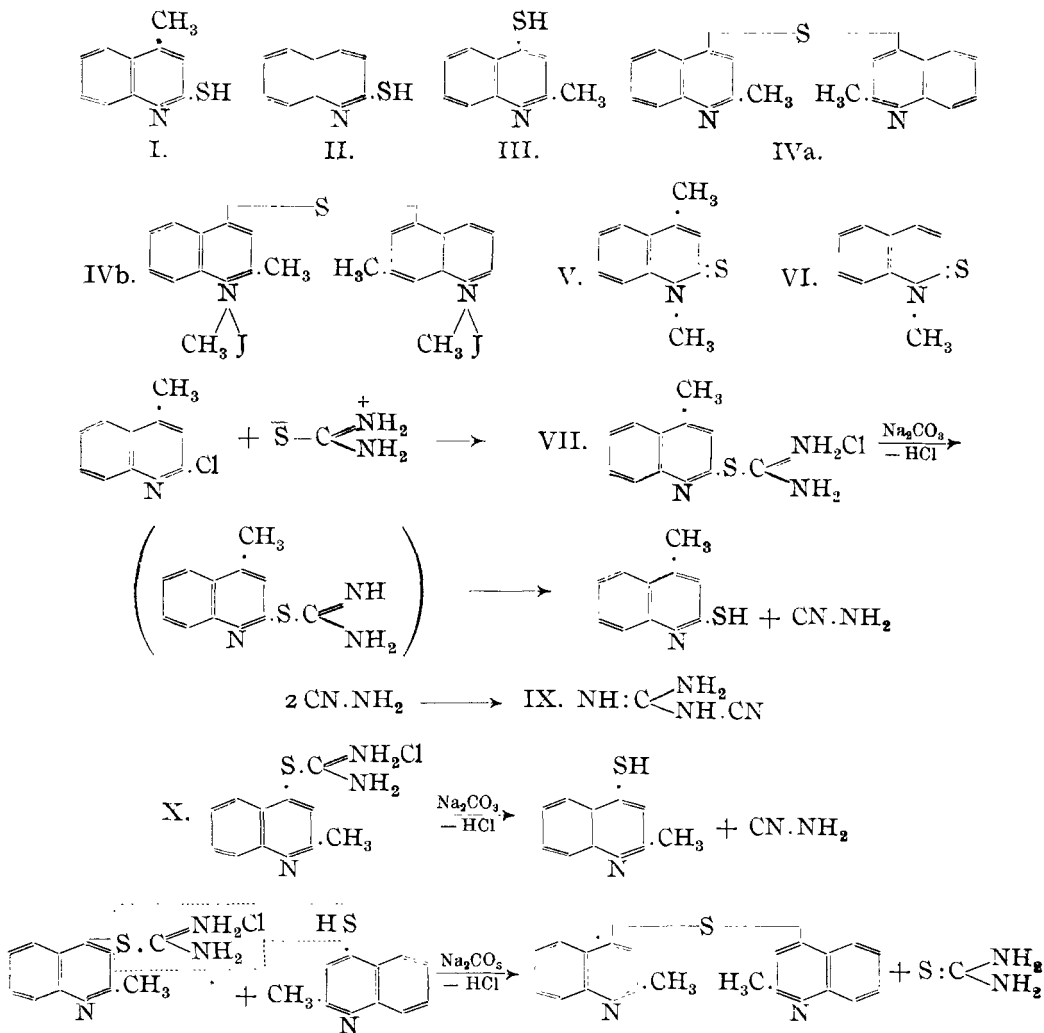
Je nach der eingehaltenen Temperatur sind die Umwandlungsprodukte des farblosen Zwischenkörpers (X) verschieden: versetzt man dessen Suspension in kaltem Wasser mit Sodalösung und erwärmt langsam, dann erhält man γ -Thio-chinaldin (III) und Sulfid (IV) nebeneinander, und zwar in einem Mengenverhältnis von 5 : 1. Gibt man aber das Alkali zur siedenden

¹⁾ B. **21**, 619 [1888].

²⁾ B. **32**, 1305 [1899].

³⁾ s. Lecher, A. **438**, 169 [1924], dessen Auffassung des Thio-harnstoffs als Zwitter-Ion, als inneres Thiolsalz, wir folgen.

wäßrigen Lösung des Primärprodukts, dann bildet sich fast quantitativ das farblose Sulfid, die Mercaptoverbindung dagegen nur in Spuren; es handelt



sich hier um das gleiche Reaktionsbild, das schon beim Erhitzen von γ -Chlor-chinaldin und Thio-harnstoff in alkoholischer Lösung beobachtet wurde. Wir haben also folgenden Reaktionsverlauf: In erster Stufe entsteht ein ganz analoges Zwischenprodukt, ein Thiuroniumsalz X, wie bei der Einwirkung von α -Chlor-chinolen auf Thio-harnstoff unter milden Bedingungen. Dieser Zwischenkörper zerfällt beim gelinden Erwärmen unter dem Einfluß von Alkali nach dem Übergang in eine labile Base zum weitaus größten Teil in γ -Thio-chinaldin (III) und Cyanamid (das auch als Dicyandiamid nachgewiesen wurde); ferner setzt sich in einer Nebenreaktion das so gebildete γ -Thio-chinaldin III mit noch unverändertem Zwischen-

körper (X) zum Sulfid (IV) um unter Austritt von Thio-harnstoff (wegen der geringen Menge nicht faßbar).

Wirkt dagegen das Alkali auf das Zwischenprodukt in der Siedehitze ein, dann wird jene Nebenreaktion zur Hauptreaktion; man erhält neben Spuren von γ -Thio-chinaldin in fast theoretischer Ausbeute das farblose Sulfid. Nach dieser Auffassung sind als weitere Reaktionsprodukte Thio-harnstoff und Cyanamid bzw. Dicyandiamid zu erwarten; sie wurden auch tatsächlich isoliert. Es besteht somit im Prinzip kein Unterschied zwischen der Einwirkung von Thio-harnstoff auf α - und γ -Chlor-chinoline.

Auch die Jodmethylate von α -Chlor-lepidin, α -Chlor-chinolin und γ -Chlor-chinaldin reagieren in siedender alkohol. Lösung glatt mit Thio-harnstoff; es bilden sich in sehr guter Ausbeute *N*-Methyl- α -thio-lepidon (V), *N*-Methyl- α -thio-chinolon (VI) und das Dijodmethylat des 2.2'-Dimethyl-dichinoly-4.4'-sulfids (IVb).

Bemerkt sei noch, daß schon vor langer Zeit Bernthsen⁴⁾ aus Benzylchlorid und Thio-harnstoff ein Additionsprodukt darstellte, das leicht in Benzylmercaptan und Cyanamid (Dicyandiamid) zerfiel.

Versuche, die neue Reaktion auf die Pyridin-Reihe zu übertragen, zeitigten bis jetzt keinen Erfolg. Als Beispiel einer aromatischen Verbindung mit leicht beweglichem Halogenatom ließen wir noch Pikrylchlorid mit Thio-harnstoff reagieren, aber hier verläuft die Umsetzung ganz anders. Es entsteht ein schön krystallisierender, orangefarbener Farbstoff, der weder Schwefel noch Chlor enthält. Der Thio-harnstoff scheint hier nur reduzierend gewirkt zu haben. Über die Konstitution des Farbstoffs läßt sich noch nichts Sicheres sagen.

Beschreibung der Versuche.

[4-Methyl-chinoly-2]-mercaptan (α -Thio-lepidin).

Zu einer möglichst konzentrierten, heißen, alkohol. Lösung von 2.2 g Thio-harnstoff gibt man 5 g α -Chlor-lepidin und erhitzt noch ca. 15 Min. auf dem Wasserbade weiter. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich gelb. Man verdünnt mit Wasser und versetzt zur vollständigen Abscheidung des gebildeten α -Thio-lepidins mit Soda in geringem Überschuß. Die Rohausbeute ist fast quantitativ. Aus heißem Alkohol schöne gelbe Prismen vom Schmp. 266⁰. Das Roossche α -Thio-lepidin⁵⁾ aus α -Oxy-lepidin und Phosphorpentasulfid, mit dem unser Körper sonst identisch ist, schmilzt schon bei 253⁰, ist also noch nicht ganz rein gewesen.

0.0825 g Sbst.: 6.00 ccm N (15⁰, 749 mm).

C₁₀H₉NS. Ber. N 8.00. Gef. N 8.29.

[4.4'-Dimethyl-dichinoly-2.2']-disulfid.

Nach Roos⁶⁾ aus α -Thio-lepidin mittels Wasserstoffperoxyds gewonnen. Aus Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 167⁰, vollständig identisch mit dem Roosschen Disulfid.

Chinoly-2-mercaptan (α -Thio-chinolin).

Man ersetzt α -Chlor-lepidin durch α -Chlor-chinolin, sonst ist die Darstellung die gleiche wie die von α -Thio-lepidin. Die Rohausbeute ist

4) B. 12, 575 [1879].

5) B. 21, 625 [1888].

6) B. 21, 627 [1888].

fast quantitativ. Aus heißem Alkohol krystallisieren gelbe Prismen vom Schmp. 174⁰. Der Körper ist in jeder Hinsicht identisch mit dem schon von Roos⁷⁾ bzw. O. Fischer⁸⁾ hergestellten α -Thio-chinolin.

0.1498 g Sbst.: 0.2131 g BaSO₄. — C₉H₇NS. Ber. S 19.81. Gef. S 19.54.

N-Methyl- α -thio-lepidon.

Eine heiße alkohol. Lösung von 1.2 g Thio-harnstoff wird mit einer ebensolchen von 5 g α -Chlor-lepidin-Jodmethylat zusammengebracht und einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich tief gelb. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Thio-lepidon als gelbe, kristallinische Masse aus. Aus Alkohol krystallisieren lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 138⁰. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Im Gegensatz zum γ -Thio-lepidin unlöslich in wäßrigen Alkalien.

Zur Analyse wurde 2 Stdn. im Toluol-Bade getrocknet.

0.1298 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.1112 g Sbst.: 7.1 ccm N (14⁰, 749 mm). — 0.1047 g Sbst.: 0.1278 g BaSO₄.

C₁₁H₁₁NS. Ber. C 69.79, H 5.86, N 7.40, S 16.94. Gef. C 69.53, H 6.05, N 7.49, S 16.76.

N-Methyl- α -thio-chinolon.

Es wird statt α -Chlor-lepidin-Jodmethylat α -Chlor-chinolin-Jodmethylat angewandt, sonst sind die Bedingungen die gleichen wie bei der Darstellung von N-Methyl- α -thio-lepidon. Aus Alkohol krystallisiert das Thio-chinolon in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 118⁰; der Körper ist identisch mit dem schon von Gutbier⁹⁾ aus N-Methyl- α -chinolon und Phosphorpentasulfid gewonnenen.

S- α -Lepidyl-thiuroniumchlorid.

Man gibt zu einer kalt gesättigten, alkohol. Lösung von 2.2 g Thio-harnstoff 5 g Chlor-lepidin und läßt über Nacht stehen. Man erhält das Anlagerungsprodukt in Form von großen, gelblichen Prismen, die gegen kaltes Wasser stabil sind. Sie zersetzen sich unter Gelbfärbung bei 180⁰. Die Ausbeute beträgt 5.2 g. Leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Beim Erhitzen der Lösungen wie auch bei Zugabe von Ammoniak oder Soda zur kalten, wäßrigen Lösung fällt annähernd quantitativ das gelbe, krystalline α -Thio-lepidin aus. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, mit absol. Alkohol ausgezogen und die alkohol. Lösung stark eingengt. Nach dem Erkalten krystallisieren schöne, farblose Prismen, die sich nach Schmp. (205⁰) und Mischprobe identisch erwiesen mit anderweitig dargestelltem Dicyandiamid.

Zur Analyse trocknete man 2 Stdn. im Vakuum bei 50⁰.

0.1386 g Sbst.: 0.2665 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.1908 g Sbst.: 27.8 ccm N (21⁰, 740 mm). — 0.2598 g Sbst.: 0.2375 g BaSO₄.

C₁₁H₁₂N₃SCl. Ber. C 52.17, H 4.74, N 16.6, S 12.65. Gef. C 51.98, H 4.81, N 16.47, S 12.84.

S- α -Chinolyl-thiuroniumchlorid.

Es wurde unter den gleichen Bedingungen gearbeitet wie beim vorhergehenden Präparat, aus 3 g α -Chlor-chinolin und 2 g Thio-harnstoff

7) B. 21, 620 [1888].

8) B. 32, 1305 [1899].

9) B. 33, 3359 [1900].

erhält man 3 g des Anlagerungsproduktes in Form von schönen, gelblichen, derben Prismen, die sich bei 174° zersetzen. Löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung, wie bei der Zugabe von Ammoniak oder Soda in der Kälte fällt in sehr guter Ausbeute das gelbe α -Thio-chinolin vom Schmp. 174° aus, das durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser rein erhalten wurde.

0.0539 g Sbst.: 0.0995 g CO₂, 0.0207 g H₂O. — 0.2147 g Sbst.: 33.3 ccm N (20°, 731 mm). — 0.1606 g Sbst.: 0.1596 g BaSO₄.

C₁₀H₁₀N₃SCl. Ber. C 50.2, H 4.18, N 17.53, S 13.39. Gef. C 50.38, H 4.31, N 17.38, S 13.62.

S- γ -Chinaldyl-thiuroniumchlorid.

Eine Lösung von 5 g γ -Chlor-chinaldin in absol. Alkohol wurde mit einer kalt gesättigten von 2.1 g Thio-harnstoff in dem gleichen Lösungsmittel zusammengegeben und bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Nach 24 Stdn. schied sich das Anlagerungsprodukt in Form von farblosen Nadeln aus. Da der Substanz noch Chlor-chinaldin anhaftete, wurde sie in Alkohol aufgeschlämmt und durch öfteres Umschütteln und längeres Stehen davon befreit. Ausbeute 5 g.

Nach dem Trocknen im Vakuum bei 50° (2 Stdn.):

0.0833 g Sbst.: 0.1601 g CO₂, 0.0379 g H₂O. — 0.1417 g Sbst.: 20.8 ccm N (20°, 741 mm). — 0.2018 g Sbst.: 0.1852 g BaSO₄.

C₁₁H₁₂N₃SCl. Ber. C 52.17, H 4.74, N 16.6, S 12.65. Gef. C 52.41, H 5.1, N 16.56, S 12.6.

[2-Methyl-chinoly-4]-mercaptan (γ -Thio-chinaldin) und [2,2'-Dimethyl-dichinoly-4,4']-sulfid aus S- γ -Chinaldyl-thiuroniumchlorid.

5 g des Chinaldyl-thiuroniumchlorids werden in kaltem Wasser suspendiert. Es tritt zunächst teilweise Lösung ein, doch fällt unmittelbar darauf ein flockiger, farbloser Körper aus, der nicht isoliert wurde. Man versetzt mit Sodalösung im geringen Überschuß und erwärmt vorsichtig bis ca. 40°. Nach einiger Zeit hat sich der farblose Körper in einen gelben umgewandelt. Nach dem Abnutschen wird das Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge behandelt. Es bleibt ein fast farbloser Körper zurück (0.7 g), der nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol als [2,2'-Dimethyl-dichinoly-4,4']-sulfid erkannt wurde. Die Konstitution ergab sich aus der Synthese des Sulfids, die mit γ -Chlor-chinaldin und γ -Thio-chinaldin durch Erhitzen in konz.-alkohol. Lösung auf dem Wasserbade glatt durchgeführt werden konnte.

Aus dem alkalischen Filtrat wurde durch vorsichtiges Ansäuern mit Essigsäure eine gelbe, krystalline Substanz erhalten, die beim Umlösen aus heißem Wasser in Form von schönen, gelben Prismen anfiel, die bei 194° schmolzen. Die Verbindung hat alle wesentlichen Eigenschaften des zuerst von Roos¹⁰⁾ dargestellten γ -Thio-chinaldins, der allerdings noch kein ganz reines Produkt in Händen gehabt hatte (das Roos'sche Präparat war bräunlichgelb und schmolz bei 187°). Die Rohausbeute betrug 2.5 g.

Das beim Abnutschen des primären gelben Reaktionsproduktes erhaltene soda-alkalische Filtrat wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mehrmals mit Alkohol digeriert und die alkohol. Auszüge stark eingengt. Beim

¹⁰⁾ B. 21, 619 [1888].

Erkalten krystallisiert Dicyandiamid in Form von schönen farblosen Prismen aus, vom Schmp. 205°.

Fast nur farbloses [2.2'-Dimethyl-dichinolyl-4.4']-sulfid entsteht dagegen wenn man die wäßrige Suspension des Chinaldyl-thiuroniumchlorids von vornherein erhitzt und die heiße Lösung mit Soda im geringen Überschuß versetzt. Das schwach gelbe Reaktionsprodukt enthält nur Spuren von γ -Thio-chinaldin und gibt beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol die charakteristischen, farblosen Nadeln des [2.2'-Dimethyl-dichinolyl-4.4']-sulfids vom Schmp. 154°. Die Rohausbeute beträgt 2.5 g aus 5 g Ausgangskörper.

Das soda-alkalische Filtrat wird zur Trockne eingedampft und mehrmals mit heißem absol. Alkohol ausgezogen. Nach dem Einengen hinterbleibt eine krystalline, bräunlichgelb gefärbte Masse, die man durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in Dicyandiamid vom Schmp. 205° und Thio-harnstoff vom Schmp. 172° zerlegen kann.

Zur Analyse wurde im Toluol-Bade getrocknet.

[2.2'-Dimethyl-dichinolyl-4.4']-sulfid:

0.2120 g Sbst.: 0.5926 g CO₂, 0.1002 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 11.55 ccm N (18°, 744 mm). — 0.1664 g Sbst.: 0.2853 g BaSO₄.

C₂₀H₁₆N₂S. Ber. C 75.95, H 5.06, N 8.8, S 10.14. Gef. C 76.23, H 5.29, N 8.62, S 10.09.

γ -Thio-chinaldin:

0.1299 g Sbst.: 9.2 ccm N (18°, 740 mm). — 0.1668 g Sbst.: 0.2253 g BaSO₄.

C₁₀H₉NS. Ber. N 8.00, S 18.34. Gef. N 8.08, S 18.55.

[2.2'-Dimethyl-dichinolyl-4.4']-sulfid aus Thio-harnstoff und γ -Chlor-chinaldin.

Man erhält das Sulfid auch ohne Isolierung eines Zwischenproduktes, wenn man die Komponenten (4.2 g bzw. 10 g) in absolut-alkohol., stark konzentrierter Lösung ca. 30 Min. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Unter Aufschäumen scheidet sich schon nach kurzer Zeit eine grau-gelbe, körnige Substanz ab. Man verdünnt mit Wasser, versetzt mit Ammoniak und nutsch die schwach gelbe, krystalline Masse ab, die noch unverändertes γ -Chlor-chinaldin enthält. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Körper rein in Form von farblosen Nadeln vom Schmp. 154°. Ausbeute 5–6 g. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Natronlauge, gut löslich in heißem Alkohol.

[2.2'-Dimethyl-dichinolyl-4.4']-sulfid aus γ -Thio-chinaldin und γ -Chlor-chinaldin.

Die beiden Komponenten werden in molekularem Verhältnis ca. 15 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Aus dem farblosen Kondensationsprodukt wird zunächst mit Äther überschüssiges Chlor-chinaldin entfernt, dann in wenig Alkohol suspendiert und Ammoniak im Überschuß zugegeben. Beim Erhitzen tritt rasch Lösung ein. Nach dem Erkalten scheiden sich prächtige, lange, farblose Prismen vom Schmp. 154° ab. Die Mischprobe mit der gleichen Verbindung aus Thio-harnstoff und γ -Chlor-chinaldin ergab keine Depression.

Jodmethylat des [2.2'-Dimethyl-dichinolyl-4.4']-sulfids.

9 g γ -Chlor-chinaldin-Jodmethylat werden in heißem Alkohol gelöst und zu einer ebenfalls heißen, alkoholischen Lösung von 2.16 g Thio-

harnstoff (mol. Menge) gegeben. Nach kurzem Erhitzen am Rückflußkühler scheiden sich beim Erkalten gelbrote Krystalle aus, die abgenutscht und durch Umlösen aus heißem Wasser in Form von goldgelben, feinen Nadeln vom Zers.-Pkt. 263^0 erhalten wurden. Ausbeute 9 g. Der Körper ist leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer dagegen in den beiden Lösungsmitteln im kalten Zustand.

Zur Analyse wurde im Toluol-Bade getrocknet.

0.1228 g Sbst.: 5.35 ccm N (18^0 , 731 mm). — 0.1764 g Sbst.: 0.0686 g BaSO₄.

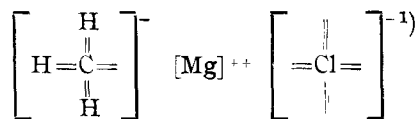
C₂₂H₂₂N₂SJ₂. Ber. N 4.66, S 5.33. Gef. N 4.41, S 5.34.

435. Hans Kleinfeller: Zur Konstitution des Acetylen-bis-magnesiumbromids.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. September 1929.)

Versucht man, für die Grignardschen Magnesiumverbindungen Elektronen-Formeln aufzustellen, so kommt man zwangsläufig zu der Annahme, daß in ihnen die Bindung nur polarer Art sein kann, z. B.:



Zwar haben W. Schlenk und W. Schlenk jun.²⁾ gezeigt, daß die aus Grignardschen Lösungen beim Abkühlen mit CO₂-Aceton-Gemisch auskrystallisierenden Stoffe sehr leicht schmelzende, schon bei Zimmer-Temperatur flüssige Substanzen darstellen, jedoch handelt es sich hierbei um die Ätherate der Grignard-Verbindungen; dagegen sind die „individuellen Alkylmagnesiumsalze“, die frei von Äther sind, in Übereinstimmung mit der oben angegebenen Formulierung feste, salzartige Produkte³⁾.

Das Acetylen-bis-magnesiumbromid (ebenso das Jodid) entsteht bei seiner Darstellung als in Äther unlösliches, stark lichtbrechendes, dickflüssiges Öl, welches frei von Äther ist. Daß die Substanz trotzdem flüssig ist, dokumentiert ihre Ausnahmestellung unter den übrigen Grignard-Verbindungen. Es liegt hier offenbar keine Ionen-Bindung, sondern unpolare Bindung — wenn auch vielleicht stark deformierte, unpolare Bindung — vor. Es ist anzunehmen, daß der Grund für die Zwischenstellung zwischen polarer und unpolare Bindung in diesem Fall in dem Vorhandensein der dreifachen Bindung zu suchen ist.

Während bei den äußerst leicht flüchtigen Zinkalkylverbindungen mit ihrer zweifellos unpolaren Natur die Aufstellung einer entsprechenden Elektronen-Formel dadurch vereinfacht wird, daß beim Zink die Möglichkeit eines Deformations-Effektes der M-Schale vorliegt, in der Weise, daß die fehlenden Elektronen infolge der Labilität dieser Schale aus ihr entnommen werden können, läßt sich bei der hier betrachteten Magnesiumverbindung

¹⁾ vergl. hierzu z. B. T. M. Lowry, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 905 [1924].

²⁾ B. **62**, 921 [1929].

³⁾ W. Tschelinzeff, B. **37**, 4538 [1904].