

malige Überführung in das *d*-Tartrat gereinigt. Die im Vakuum getrocknete Substanz zeigte den Schmp. und Misch-Schmp. 169° (korr.) und in absol. Alkohol den Drehwert $[\alpha]_D^{18} = -140.4^{\circ}$ ($\alpha = -2.80^{\circ}$, $l = 2$ dm, $c = 0.997$). Sie ist also identisch mit dem natürlichen Hydro-chinin, das bei 169° schmilzt und in absol. Alkohol den Drehwert $[\alpha]_D^{18} = -142.5^{\circ}$ besitzt⁴³⁾. Die Ausbeute an synthetischem Hydro-chinin betrug 1 g.

Auf die Anwesenheit weiterer, bei der Reduktion zweifellos mitentstandener, stereoisomerer China-Alkohole²⁷⁾ wurde das nach der Abscheidung des Hydro-chinidins verbliebene Basen-Gemisch nicht untersucht.

405. O. Hinsberg: Über Schwefel-Isomerie des Benzylsulfids.

(Eingegangen am 19. August 1931.)

In Fortsetzung der Versuche über die Umwandlung von Phenylsulfid¹⁾ und *n*-Butylsulfid²⁾ unter dem Einfluß von konz. Überchlorsäure in die Perchlorate isomerer basischer Verbindungen wird in der vorliegenden Abhandlung das Verhalten des Benzylsulfids gegen HClO_4 beschrieben.

Erwärmt man Benzylsulfid mit Überchlorsäure, am besten unter Zusatz von wenig Benzol, auf dem Wasserbade, so wandelt es sich im Verlauf weniger Stunden in ein gut krystallisiertes Perchlorat von der Formel $[(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}]_2, \text{HClO}_4$ um. Ich nenne es β -Benzylsulfid-perchlorat, denn es läßt sich zeigen, daß die zunächst durch Abspaltung der Überchlorsäure entstehende Verbindung nicht identisch mit dem α -Benzylsulfid vom Schmp. 49° ist, sich aber leicht in dieses umlagert. Aus dem Perchlorat können noch weitere Salze des β -Benzylsulfids hergestellt werden. So erhält man durch Umsetzung mit Kaliumacetat in Methanol-Lösung das Acetat des β -Benzylsulfids. Es läßt sich nicht in fester Form erhalten, denn beim Eindampfen der methylalkoholischen Lösung entsteht durch Essigsäure-Abspaltung Benzylsulfid und zwar in der α -Form, in welche sich die zunächst entstehende β -Form rasch umwandelt.

Versetzt man eine frisch hergestellte, alkohol. Lösung des Acetats mit einer konz. wäßrigen Kochsalz-Lösung, so fällt das Chlorhydrat, $[(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}]_3, 2\text{HCl}$, aus; es krystallisiert aus Methanol in farblosen, glänzenden Nadeln, welche im Exsiccator über H_2SO_4 verwittern und dann bei 81° schmelzen.

Das Chlorhydrat verwandelt sich beim längeren Aufbewahren im Präparaten-Röhrchen, vielleicht unter dem Einfluß von Spuren von Wasser oder Alkohol, unter Abspaltung von Salzsäure in ein farbloses Öl — sehr wahrscheinlich das β -Sulfid —, welches sich im Verlauf einiger Stunden in das α -Sulfid umlagert.

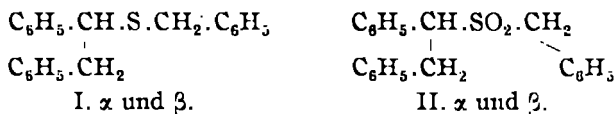
Schließlich bekommt man durch Umsetzen des Perchlorats mit Natriumpikrat ein gut krystallisiertes Pikrat vom Schmp. 140°.

Sehr eigenartig verläuft die Umsetzung des Perchlorats mit etwa 1-proz. methylalkohol. Kalilauge bei Raum-Temperatur oder rascher bei Siedetemperatur des Alkohols. Man erhält als Hauptreaktionsprodukt ein gelbliches Öl von Sulfid-Charakter; es läßt sich über das Sulfoxyd in das gut krystallisierte

¹⁾ B. 62, 127 [1929].

²⁾ B. 62, 2166 [1929].

Sulfon vom Schmp. 122° überführen, welches die unerwartete Zusammensetzung $C_{21}H_{20}SO_2$ hat. Dies entspricht einem Sulfid von der Formel $C_{21}H_{20}S$. Wahrscheinlich kommt dem Sulfid die Strukturformel I, dem Sulfon die Formel II zu.



Ein exakter Beweis hierfür muß noch durch die einwandfreie Synthese einer der beiden Substanzen erbracht werden. Sicher ist auf jeden Fall, daß die alkalische Flüssigkeit zerstörend auf das primäre Reaktionsprodukt β -($C_6H_5 \cdot CH_2$)₂S gewirkt hat unter Bildung komplizierterer Produkte, unter denen die Verbindung I vorherrscht und daher am leichtesten isoliert werden kann.

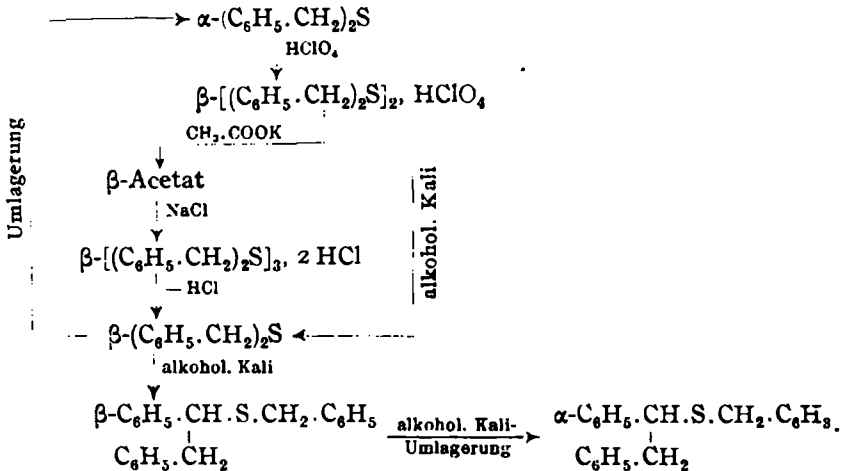
Läßt man das Perchlorat längere Zeit (10 Tage) mit der alkohol. Lauge in Berührung, so erhält ein von dem eben erwähnten, verschiedenes Sulfid vom Schmp. 64°. Es hat die gleiche Zusammensetzung und wahrscheinlich die gleiche Struktur wie jenes. Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse so, daß die bei kurzer Einwirkung der Lauge entstehende, der β -Reihe angehörige Verbindung $C_{21}H_{20}S$ sich im Laufe einiger Tage in die stabilere α -Modifikation vom Schmp. 64° umwandelt.

Theoretisches: Es wurde bereits darauf aufmerksam gemacht, daß die bei freiwilliger Abspaltung von HCl aus dem Benzylsulfid-Chlorhydrat zunächst entstehende flüssige Verbindung, wahrscheinlich das β -Benzylsulfid ist, welches sich rasch in das energie-ärmere α -Sulfid umlagert. Ein exakter Beweis für diese Auffassung läßt sich aber bei der geringen Beständigkeit des Zwischenprodukts nicht erbringen. Nun läßt sich noch folgende Überlegung zugunsten der Existenz des β -Sulfids machen: Durch Behandlung des Perchlorats mit Alkali entsteht ohne Zweifel, wie schon eben bemerkt, zunächst durch Abspaltung von $HClO_4$ das zugehörige Sulfid ($C_6H_5 \cdot CH_2$)₂S. Da es gegen Alkali unbeständig ist, muß es verschieden sein von dem gegen wäßrige und alkoholische Kalilauge unempfindlichen α -Benzylsulfid. Es gibt demnach zwei Benzylsulfide, ein neutrales und ein wenig stabiles basisches, welches ohne Zweifel der β -Reihe angehört.

Wie ist diese leichte Angreifbarkeit des β -Benzylsulfids zu erklären? Zunächst sei darauf hingewiesen, daß die C—S-Bindungen im Benzylsulfid, infolge der auflockernden Wirkung der in β -Stellung zu dem S-Atom befindlichen Doppelbindungen der Benzolkerne, weniger fest sind als bei anderen Sulfiden; Benzylsulfid wird bekanntlich bei der Destillation zersetzt, während das isomere Di-*p*-tolylsulfid unzersetzt übergeht. Hierzu kommt der größere Energie-Inhalt der β -Verbindung gegenüber dem α -Sulfid. Diese beiden Faktoren zusammen ergeben ein stark energie-reiches β -Sulfid, dessen Reaktionsfähigkeit sich u. a. in dem Verhalten gegen Alkali zeigt.

Es muß angenommen werden, daß das Sulfid bei der Berührung mit Kalilauge zum Teil in Bruchstücke, wie $C_6H_5 \cdot CH_2$, $C_6H_5 \cdot CH$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S$ zerfällt, die sich sekundär zu besonders stabilen Verbindungen wie I zusammenschließen. I könnte hiernach durch Anlagerung des Radikals $C_6H_5 \cdot CH$ an

ein Mol. $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S$ entstanden sein. Die bisher beobachteten Umwandlungen lassen sich wie folgt darstellen:



Beschreibung der Versuche.

β -Benzylsulfid Perchlorat.

20 g Benzylsulfid werden mit 50 ccm $HClO_4$ (70%) und 15 ccm Benzol übergossen. Man erwärmt die Mischung 4 Stdn. unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade; das Perchlorat scheidet sich dabei in Krystallen ab. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 4 Vol. Wasser, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht erst mit Wasser, dann mit Benzol aus. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man farblose Blättchen vom Zers.-Pkt. 178° . Benzylsulfid-Perchlorat ist kaum löslich in Wasser und Benzol, mäßig löslich in Eisessig, schwerlöslich in Methanol.

Die vom Perchlorat abgetrennte Benzol-Lösung enthält einige Gramm Benzyldisulfid; außerdem läßt sich Dibenzyl isolieren. Die durch diese beiden Substanzen charakterisierte Nebenreaktion verläuft anscheinend nach der einfachen Gleichung: $2(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

0.1374 g Subst., in Methanol-Lösung mit JK gefällt: 0.0361 g $KClO_4$.

$(C_{14}H_{14}S)_2, HClO_4$. Ber. ClO_4 19.01. Gef. ClO_4 19.03.

β -Benzylsulfid-Chlorhydrat: 5 g Perchlorat und 4 g Kaliumacetat werden mit 50 ccm Methanol übergossen. Man erhitzt kurz zum Sieden und filtriert von dem gebildeten Kaliumperchlorat ab in eine konz. wäßrige Kochsalz-Lösung. Hierbei scheidet sich das Chlorhydrat als weißer Niederschlag ab. Er wird abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkrystallisiert. Man erhält so glasglänzende Krystalle, welche beim Trocknen im Exsiccator, offenbar unter Verlust von Krystall-Lösungsmittel, verwittern. Die Verbindung schmilzt bei 81° ; sie ist leicht löslich in Methanol, mäßig löslich in kaltem Wasser. Beim Verreiben mit Überchlorsäure geht sie in das Perchlorat über.

Das Chlorhydrat zerfällt beim längeren Aufbewahren im verkorkten Röhrchen unter Bildung von freier Salzsäure und einer flüssigen Verbindung,

die im Verlaufe einiger Stunden in α -Benzylsulfid vom Schmp. 49° übergeht. Wie schon in der Einleitung erwähnt, liegt sehr wahrscheinlich das durch basische Eigenschaften charakterisierte β -Benzylsulfid vor, welches sich rasch in das neutrale α -Sulfid umlagert.

0.1245 g Sbst. (über H_2SO_4 getr.): 0.0475 g AgCl.
 $(C_{14}H_{14}S)_2(HCl)_2$. Ber. Cl 9.93. Gef. Cl 9.42.

Pikrat des β -Benzylsulfids: Man erwärmt gleiche Gewichtsteile von Perchlorat und Natriumpikrat in Methanol-Lösung bis zur Abscheidung des Pikrats. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadelchen vom Schmp. 140° .

β -Dibenzyl-benzylsulfid (I).

5 g Perchlorat werden in einer Auflösung von 1 g festem Kaliumhydroxyd in 100 ccm Methanol übergossen³⁾. Man erwärmt kurz zum Sieden und filtriert von dem abgeschiedenen $KClO_4$ ab in 300 ccm Wasser. Das sich abscheidende gelbe Öl wird durch Aufnahme in Petroläther isoliert. Seine Reinigung geschieht über das Sulfoxyd, dessen Darstellung weiter unten beschrieben werden soll. Behandelt man das Sulfoxyd in Eisessig-Lösung bei $60-80^{\circ}$ während einiger Stunden mit Zinkstaub und Salzsäure, so erhält man das annähernd reine Sulfid als dickflüssiges Öl, welches Anfänge von Krystallisation zeigt. Es ist leichtlöslich in Petroläther, Alkohol und Benzol; bei der Destillation tritt Zersetzung ein.

β -Dibenzyl-benzylsulfoxyd: 5 g des eben beschriebenen rohen Sulfids werden in Eisessig-Lösung mit 2 ccm H_2O_2 (30-proz.) versetzt und 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Das durch Wasser ausgefällte, sehr dickflüssige Reaktionsprodukt wird auf dem Filter gesammelt und dann im Exsiccator von Wasser befreit. Die Reinigung des Rohproduktes geschieht durch Extrahieren mit Petroläther, wobei ein unlösliches Nebenprodukt (farblose Krystalle vom Schmp. 200° aus Methanol) zurückbleibt. Bei dem Verdunsten des Lösungsmittels auf ein kleines Volumen scheidet sich das Sulfoxyd ölig ab, während etwas unverändertes Sulfid in Lösung bleibt. Durch mehrmaliges Umlösen aus Petroläther wird das Sulfoxyd in nahezu reiner Form erhalten. Es bildet ein sehr dickflüssiges Öl, welches Anfänge von Krystallisation zeigt. Es ist schwerlöslich in Petroläther und Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

β -Dibenzyl-benzylsulfon (II): Erwärmt man das Sulfoxyd mit einer Mischung von Essigsäure-anhydrid und 30-proz. Hydroperoxyd auf dem Wasserbade, so wird es rasch in das zugehörige Sulfon übergeführt. Dieses wird durch Zusatz von Wasser zu der Reaktionsflüssigkeit ausgefällt und durch Umkrystallisieren aus Methanol gereinigt. Die Prismen des Sulfons schmelzen bei 122° ; sie sind leicht löslich in Methanol und Benzol, kaum löslich in Petroläther.

4.11 mg Sbst.: 11.255 mg CO_2 , 2.225 mg H_2O .
 $C_{23}H_{20}SO_2$. Ber. C 75.0, H 5.95. Gef. C 74.69, H 6.01.

α -Dibenzyl-benzylsulfid (I).

5 g Perchlorat werden mit einem Überschuß von 1-2-proz. alkohol. Kalilauge 10 Tage unter öfterem Umschütteln bei Raum-Temperatur auf-

³⁾ Von wäßrigen Laugen wird das Perchlorat wegen seiner Schwerlöslichkeit nur schwierig angegriffen.

bewahrt. Man gießt dann in Wasser und schüttelt das Reaktionsprodukt mit Petroläther aus. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibenden Krystalle werden auf der Tonplatte von etwas anhaftendem Öl befreit und dann noch einige Male aus Petroläther umkrystallisiert. Man erhält gut ausgebildete Kryställchen vom Schmp. 64° , die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Das Sulfid gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbrote Farbenreaktion.

4.11 mg Sbst.: 12.385 mg CO_2 , 2.505 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{S}$. Ber. C 82.88, H 6.58. Gef. C 82.18, H 6.77.

α -Dibenzyl-benzylsulfon (II): Oxydiert man das Sulfid vom Schmp. 64° mit H_2O_2 (30-proz.) und Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade, so entsteht das zugehörige Sulfon, welches durch Ausfällen mit Wasser isoliert wird. Es krystallisiert aus Methanol, in welchem es mäßig löslich ist, in farblosen, kleinen Prismen vom Schmp. 157° .

3.88 mg Sbst.: 10.725 mg CO_2 , 2.18 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{SO}_2$. Ber. C 75.0, H 5.95. Gef. C 75.38, H 6.24.

406. Werner Bleyberg und Helmut Ulrich: Synthese hochmolekularer Fettsäuren und ihrer Anhydride.

[Aus d. Laborat. für Öl- u. Fettchemie d. Techn. Hochschule Berlin¹⁾].

(Eingegangen am 28. August 1931.)

I. Darstellung der Fettsäuren.

Die seit längerer Zeit von Holde und Mitarbeitern durchgeführten Untersuchungen über die in der Natur vorkommenden, hochmolekularen, gesättigten Fettsäuren²⁾ machten zur Identifizierung der aus Erdnußöl, Bienenwachs, Montanwachs und chinesischem Insektenwachs abgeschiedenen bzw. noch abzuschheidenden Säuren mit 20, 22, 24, 26, 28 und 30 C-Atomen die Beschaffung der entsprechenden, synthetisch dargestellten, normalen Säuren erforderlich. Die ersten vier dieser Säuren sind schon vor längerer oder kürzerer Zeit hergestellt worden³⁾, aber im Handel nicht erhältlich; über die Synthese der beiden höchsten Säuren liegen dagegen noch keine Angaben vor. Bekanntlich lassen sich aber die höheren Säuren aus den niederen nur stufenweise um höchstens je 2 C-Atome (beim Malonester-Verfahren) aufbauen. Da man nun mit Rücksicht auf die Zugänglichkeit genügender Mengen eines reinen Ausgangsmaterials die Synthese nicht höher als bei der durch Hydrierung von käuflicher Erucasäure darstellbaren Behensäure mit 22 C-Atomen beginnen kann, so muß man zur Gewinnung der Säuren $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$ und $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ die schon bekannten Säuren $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ und $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$ nochmals herstellen und somit die bekannte Reaktionsfolge: $\text{R}\cdot\text{COOH} \rightarrow \text{R}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{J} \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{GOOC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ insgesamt nicht weniger als viermal

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von H. Ulrich, Techn. Hochschule Berlin, 1931.

²⁾ vergl. den zusammenfassenden Bericht von D. Holde u. W. Bleyberg, Ztschr. angew. Chem. **43**, 897 [1930].

³⁾ Über $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$ und $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$ s. Beilstein, 4. Aufl.; die Säure $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ wurde zuerst von H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka, Monatsh. Chem. **34**, 1113 [1913], $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$ von P. A. Levene u. F. A. Taylor, Journ. biol. Chem. **59**, 905 [1924], synthetisch aufgebaut.