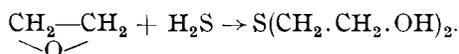


**121. Costin D. Nenitzescu und Nicolae Scărlătescu:
Über die Addition von Schwefelwasserstoff und Mercaptanen an
Alkylen-oxyde.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 22. Februar 1935.)

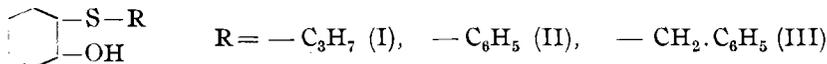
Die große Additionsfähigkeit der Alkylen-oxyde scheint gegenüber Schwefelwasserstoff und Mercaptanen noch nicht untersucht worden zu sein. Das Äthylen-oxyd reagiert mit Schwefelwasserstoff unter Wärme-Entwicklung und liefert in über 90-proz. Ausbeute Thio-diglykol:



Der Körper ist vor längerer Zeit von V. Meyer¹⁾ durch Einwirkung von Äthylen-chlorhydrin auf Natriumsulfid dargestellt worden. Er wird als ein in organischen Lösungsmitteln unlöslicher, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbarer Sirup beschrieben, welcher nicht destilliert und folglich nicht gereinigt werden kann. Nach unserem Verfahren wird das Thio-diglykol in sehr reinem Zustand erhalten.

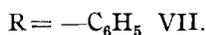
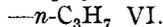
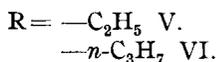
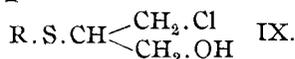
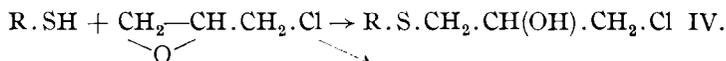
Mit Äthylmercaptan kondensiert sich das Äthylen-oxyd unter Bildung von Äthyl- $[\beta\text{-oxy-äthyl}]$ -sulfid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.S.CH}_2\text{.CH}_2\text{.OH}$, und mit Thio-phenol liefert es das Phenyl- $[\beta\text{-oxy-äthyl}]$ -sulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.S.CH}_2\text{.CH}_2\text{.OH}$.

Wie das Äthylen-oxyd reagiert auch das Cyclohexen-oxyd und ergibt Verbindungen vom Typus I—III, welche noch nicht bekannt waren. Mit Schwefelwasserstoff reagiert das Cyclohexen-oxyd ebenfalls sehr glatt,

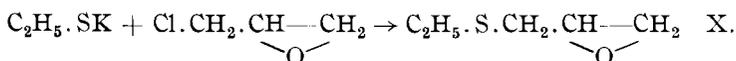


doch konnte das Kondensationsprodukt weder destilliert, noch in destillierbare Verbindungen übergeführt werden.

Das Epichlorhydrin liefert mit Mercaptanen in glatter Reaktion gut destillierbare, einheitliche Kondensationsprodukte:

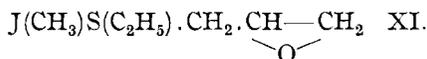


Die Konstitution dieser Körper kann entweder der Formel IV oder IX entsprechen. Um dieses zu entscheiden, wurde die aus Äthylmercaptan und Epichlorhydrin erhaltene Verbindung durch Behandlung mit Natronlauge in ein Epoxy-Derivat umgewandelt. Ein isomeres Epoxy-Derivat wurde dann aus Epichlorhydrin und Kalium-äthyl-mercaptid dargestellt:



¹⁾ B. 19, 632, 3259 [1886].

Beide Körper sind flüssig und stimmen in ihren physikalischen Eigenschaften gut überein. Um ihre Identität eindeutig zu beweisen, wurde ihre Überführung in feste Abkömmlinge versucht. Zu diesem Zweck wurden Kondensationen mit Diäthylamin und Piperidin angestellt, welche zu Verbindungen der allgemeinen Formel: $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(R_2)$ führen. Diese waren aber ebenfalls flüssig. Ein festes Produkt wurde bei der Behandlung mit Methyljodid erhalten, und zwar entstand aus beiden Epoxy-Derivaten das gleiche Sulfonium-Salz. Diesem kommt also die Formel:



zu. Somit ist der Beweis erbracht worden, daß die Kondensation der Mercaptane mit Epichlorhydrin nach dem Schema IV verläuft.

Beschreibung der Versuche.

Thio-diglykol.

Äthylen-oxyd und H_2S wurden im richtigen Verhältnis in einen Kolben eingeleitet, über welchem ein 60 cm langer und 6 cm weiter, mit Raschig-Ringen gefüllter Aufsatz aus Glas montiert war. Die Reaktion vollzog sich im Aufsatz, und das Produkt sammelte sich im Kolben. Am Schluß der Reaktion wurde das Produkt aus dem Aufsatz mit absol. Alkohol ausgewaschen und dieser im Vakuum verdampft.

Die Reaktion begann nur, wenn der Aufsatz mit Thio-diglykol vorher befeuchtet war. War dies nicht der Fall, so trat selbst bei mehrstündigem Einleiten der Gase keine Umsetzung ein. Die kleinen Mengen Thio-diglykol, welche wir zur Befeuchtung der Kolonne brauchten, stellten wir uns durch Leiten von Schwefelwasserstoff und Äthylen-oxyd über trockne Aktiv-Kohle dar. Die Anwendung der Kohle erübrigte sich aber später.

Die Umsetzung ging unter Wärme-Entwicklung vor sich, welche zur Kühlung des Aufsatzes zwang. Die erhaltene Ausbeute betrug als Mittel mehrerer Versuche 90.3%; doch dürfte sie bei Anwendung eines längeren Aufsatzes oder beim Arbeiten unter Druck noch zu erhöhen sein. Das Produkt wurde in rohem Zustand analysiert.

0.1548 g Sbst.: 0.2226 g CO_2 , 0.1179 g H_2O . — 0.2176 g Sbst.: 0.4197 g $BaSO_4$.
 $C_4H_{10}O_2S$. Ber. C 39.34, H 8.19, S 26.22.
 Gef. „ 39.22, „ 8.52, „ 26.49.

Äthyl-[β -oxy-äthyl]-sulfid.

Die Reaktion wurde in demselben Apparat wie oben ausgeführt. In den Kolben wurde das Äthylmercaptan eingetragen und dann $1\frac{1}{2}$ Stdn. ein langsamer Strom von Äthylen-oxyd eingeleitet. Der Aufsatz wurde mit absol. Alkohol ausgewaschen und das Produkt destilliert. Das Sulfid siedete bei 180—182°; es ist schon auf anderem Wege dargestellt worden²⁾. Die Ausbeute betrug etwa 70%, auf das Mercaptan berechnet. Zur näheren Identifizierung wurde der Körper mittels gasförmiger Salzsäure in das Äthyl-[β -chlor-äthyl]-sulfid vom Sdp. 156—157° übergeführt.

²⁾ Demuth u. V. Meyer, A. 240, 310 [1887]; Steinkopf, Herold u. Stohr, B. 53, 1007 [1920].

Phenyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-sulfid.

11 g Thio-phenol und 4.4 g Äthylen-oxyd wurden 24 Stdn. in einem geschlossenen Gefäß in Gegenwart von wenig Aktiv-Kohle aufbewahrt. Sdp.₄ 199—120°; Ausbeute 12 g. Der Körper ist auf anderem Wege dargestellt worden²⁾.

Propyl-[2-oxy-cyclohexyl-1]-sulfid (I).

5 g Cyclohexen-oxyd und 4 g Propylmercaptan wurden 4—5 Stdn. mit wenig Aktiv-Kohle auf 90° erwärmt. Durch Destillation wurde ein farbloses Öl vom Sdp.₃ 96—97° erhalten.

0.1222 g Sbst.: 0.2774 g CO₂, 0.1147 g H₂O.

C₉H₁₈OS. Ber. C 62.00, H 10.41. Gef. C 61.93, H 10.52.

Phenyl-[2-oxy-cyclohexyl-1]-sulfid (II).

5 g Thio-phenol und 5 g Cyclohexen-oxyd wurden mit wenig Aktiv-Kohle 6 Stdn. auf 130—135° erwärmt. Sdp.₄ 148—149°.

0.1245 g Sbst.: 0.3156 g CO₂, 0.0826 g H₂O.

C₁₂H₁₆OS. Ber. C 69.16, H 7.74. Gef. C 69.16, H 7.41.

2 g des Sulfids wurden durch Behandlung mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung in das entsprechende Sulfon vom Schmp. 109° übergeführt.

0.1032 g Sbst.: 0.2280 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₃S. Ber. C 59.95, H 6.71. Gef. C 60.27, H 6.94.

Benzyl-[2-oxy-cyclohexyl-1]-sulfid (III).

Äquimolekulare Mengen Benzylmercaptan und Cyclohexen-oxyd wurden 10 Stdn. auf etwa 145° erwärmt. Sdp.₃ 158—160°.

0.1430 g Sbst.: 0.3672 g CO₂, 0.1048 g H₂O.

C₁₃H₁₈OS. Ber. C 70.21, H 8.16. Gef. C 70.05, H 8.21.

Äthyl- $[\beta$ -oxy- γ -chlor-propyl]-sulfid (V).

46 g Epichlorhydrin und 31 g Äthylmercaptan wurden 4 Stdn. auf 50° erwärmt. Sdp.₁₆ 114—115°. Ausbeute: 90%.

0.0936 g Sbst.: 0.1325 g CO₂, 0.0606 g H₂O.

C₅H₁₁OCIS. Ber. C 38.82, H 7.17. Gef. C 38.62, H 7.24.

Propyl- $[\beta$ -oxy- γ -chlor-propyl]-sulfid (VI).

9 g Epichlorhydrin wurden mit 8 g Propylmercaptan und wenig Aktiv-Kohle 7 Stdn. auf 90° erwärmt. Sdp.₄ 95°.

0.1136 g Sbst.: 0.1758 g CO₂, 0.0780 g H₂O.

C₆H₁₃OCIS. Ber. C 42.72, H 7.76. Gef. C 42.22, H 7.67.

Phenyl- $[\beta$ -oxy- γ -chlor-propyl]-sulfid (VII).

5 g Thio-phenol und 5 g Epichlorhydrin wurden 5 Stdn. auf 130° erwärmt. Sdp.₄ 141°.

0.1692 g Sbst.: 0.3292 g CO₂, 0.0832 g H₂O.

C₉H₁₁OCIS. Ber. C 53.30, H 5.46. Gef. C 53.08, H 5.50.

Das mit Wasserstoffperoxyd-Eisessig und mit Kaliumpermanganat-Schwefelsäure erhaltene Sulfon bildete schöne Krystalle vom Schmp. 72°.

0.1174 g Sbst.: 0.1996 g CO₂, 0.0480 g H₂O.

C₉H₁₁O₃ClS. Ber. C 46.03, H 4.71. Gef. C 46.38, H 4.57.

Benzyl-[β-oxy-γ-chlor-propyl]-sulfid (VIII).

5 g Epichlorhydrin und 7 g Benzylmercaptan wurden 7 Stdn. auf 130° erwärmt. Sdp.₄ 154—156°.

0.1222 g Sbst.: 0.2540 g CO₂, 0.0651 g H₂O.

C₁₀H₁₃OClS. Ber. C 55.56, H 5.91. Gef. C 56.03, H 5.96.

Äthyl-[2.3-epoxy-propyl-1]-sulfid (X).

1) In eine Lösung von 20 g Kaliumhydrat in 50 ccm Wasser wurden 34 g des oben beschriebenen Äthyl-[β-oxy-γ-chlor-propyl]-sulfids unter heftigem Rühren eingetropt. Die Reaktion wurde dann unter weiterem Hinzufügen von 30 ccm einer 40-proz. Kaliumhydrat-Lösung zu Ende geführt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert. Sdp.₁₅ 67°; $d_4^{22} = 1.0192$; $n_D^{22} = 1.47917$.

0.1664 g Sbst.: 0.3088 g CO₂, 0.1266 g H₂O.

C₅H₁₀OS. Ber. C 50.82, H 8.57. Gef. C 50.63, H 8.49.

2) 15 g Äthylmercaptan wurden unter Kühlung zu einer Lösung von 15 g Kaliumhydrat in 40 ccm Wasser getropft. Dann wurden im Laufe 1 Stde. 23 g Epichlorhydrin langsam zugegeben und eine weitere Stde. intensiv gerührt. Die obere Schicht wurde abgetrennt, die untere mit Äther ausgezogen und destilliert. Sdp.₁₅ 67—68°; $d_4^{22} = 1.0196$; $n_D^{22} = 1.47890$.

0.1882 g Sbst.: 0.3488 g CO₂, 0.1420 g H₂O.

C₅H₁₀OS. Ber. C 50.82, H 8.53. Gef. C 50.56, H 8.45.

Äthyl-[3-(diäthyl-amino)-2-oxy-propyl-1]-sulfid.

3 g des oben beschriebenen Epoxy-Derivates wurden mit 2 g Diäthylamin 8 Stdn. in einer Einschmelzröhre auf 140° erhitzt. Farbloses Öl vom Sdp.₁₇ 131°; $d_4^{22} = 0.9526$; $n_D^{22} = 1.47642$.

0.1842 g Sbst.: 0.3808 g CO₂, 0.1817 g H₂O.

C₉H₂₁ONS. Ber. C 56.62, H 11.07. Gef. C 56.40, H 11.04.

Äthyl-[3-(N-piperidino)-2-oxy-propyl-1]-sulfid.

6 g Epoxy-Derivat und 4.2 g Piperidin wurden mehrere Stdn. im Ölbad auf 100—110° erhitzt. Viscoses Öl vom Sdp.₄ 130—131°; $d_4^{22} = 1.0082$; $n_D^{22} = 1.50205$.

0.1509 g Sbst.: 0.3258 g CO₂, 0.1410 g H₂O.

C₁₀H₂₁ONS. Ber. C 59.06, H 10.42. Gef. C 58.90, H 10.48.

Methyl-äthyl-[2.3-epoxy-propyl]-sulfoniumjodid (XI).

2 g Äthyl-[epoxy-propyl]-sulfid, dargestellt nach Methode 1, wurden in 5 ccm Alkohol gelöst und mit 5 g Methyljodid versetzt. Nach 5-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur hatten sich weiße Krystalle abgeschieden, welche aus Alkohol umgelöst wurden.

0.0906 g Sbst.: 0.0926 g CO₂, 0.0412 g H₂O.

C₆H₁₃OJS. Ber. C 27.69, H 5.03. Gef. C 27.88, 5.08.

Aus dem nach der Methode 2 dargestellten Epoxy-Derivat wurde das Jodmethylat auf gleiche Weise erhalten, welches sich mit dem oben beschriebenen Körper identisch erwies.

β, β' -Dioxy- γ, γ' -dichlor-dipropylsulfid.

Der Körper wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Epichlorhydrin bis zur Sättigung erhalten. Wie beim Thio-diglykol findet eine Umsetzung nur dann statt, wenn am Anfang geringe Mengen des Reaktionsproduktes zugegen sind. Dieses wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in auf 125° erhitztes Epichlorhydrin erhalten. Dabei entstand ein braunes Öl, welches, dem Epichlorhydrin in kleiner Menge beigemischt, die weitere Aufnahme des Schwefelwasserstoffs auch bei Zimmer-Temperatur veranlaßte. Die Reaktion geht unter Wärme-Entwicklung vor sich. Das Produkt ist ein gelbliches, viscoses, unangenehm riechendes Öl, welches auch bei 2 mm nicht destilliert werden konnte. Es wurde im rohen Zustand analysiert.

0.2736 g Sbst.: 0.3280 g CO₂, 0.1340 g H₂O. — 0.2484 g Sbst.: 0.3184 g AgCl. — 0.1704 g Sbst.: 0.1866 g BaSO₄.

C₆H₁₂O₂Cl₂S. Ber. C 32.87, H 5.51, Cl 32.37, S 14.63.

Gef. „ 32.71, „ 5.48, „ 31.72, „ 15.05.

Auf ähnliche Weise wurde aus Cyclohexen-oxyd und Schwefelwasserstoff das entsprechende Kondensationsprodukt erhalten.

122. Kurt Billig: Die Assoziation im gasförmigen und flüssigen Zustand beim Siedepunkt.

(Eingegangen am 28. Februar 1935.)

Van t'Hoff vermutete eine einfache Beziehung zwischen Sdp. und Molekular-Volumen. In seinen „Vorlesungen über die theoretische und physikalische Chemie“, Band 3, Seite 41 [1903], spricht er die Ansicht aus, daß der Sdp. direkt proportional dem Molekular-Volumen der Flüssigkeit sein soll. Aber gleich anschließend muß er zugeben, daß diese Hypothese unhaltbar ist.

In Weiterführung meiner Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Sdp. und chemischer Konstitution¹⁾ tauchte die Vermutung auf, die bald zur Gewißheit wurde, daß tatsächlich Proportionalität zwischen Sdp. und Molekular-Volumen der Flüssigkeit besteht, sobald die Assoziation mit in Rechnung gestellt wird.

Zur Ableitung dieser Beziehung gehe ich aus vom allgemeinen Gasgesetz (Gleichung I):

$$P \times V = R \times T \quad (\text{I})$$

Angewandt auf die gasförmige Phase einer Substanz beim Sdp. wird daraus Gleichung II:

$$T = 10^{-3} \times \frac{I}{R} \times M \times v_{df} = 10^{-3} \times \frac{I}{R} \times f_{fl} \times M \times v_{fl} \quad (\text{II})$$

¹⁾ Svensk kem. Tidskr. **43**, 252, 281 [1931], **44**, 167, 235 [1932]; entsprechend C. **1932**, I 649; II 2434, 3528; **1933**, I 913. Ferner zusammenfassender Vortrag auf der Chemiker-Tagung in Würzburg 1933; Referat: Angew. Chem. **46**, 395 [1933].