

Komplexe als Keime für die Entstehung der c-Modifikation, in deren Gitter sie eingelagert werden und dann als Chromophore die violette Farbe verursachen. Daß sie nach dieser Vorstellung (und entsprechend dem analytischen Befunde) nur als accessorische Bestandteile der c-Modifikation auftreten, ist vielleicht der Grund dafür, daß die Farbintensität nicht eindeutig als Funktion der Menge von c gefunden wurde. — Bei höheren KJ-Konzentrationen tritt die durch KJ „katalysierte“ Zersetzung des Cuprirhodanids, die unter Regeneration des KJ⁴⁾ und — gemäß obiger Vorstellung — über die Bildung von Cupro-Cupri-Komplexen verläuft, hinter der Reaktion nach dem bekannten Schema: $2 \text{Cu}(\text{SCN})_2 + 2 \text{KJ} \rightarrow \text{Cu}_2(\text{SCN})_2 + 2 \text{KSCN} + \text{J}_2$ zurück. Wenn daher die Farbe der Niederschläge mit der Bildung von Cupri-Cupro-Komplexen im Verlauf der durch KJ katalysierten Zersetzung zusammenhängt, so wird mit steigender KJ-Konzentration die Violettfärbung, ebenso wie die „Instabilität“⁴⁾, durch ein Optimum gehen; dies ist tatsächlich der Fall. Dagegen führt die nach obigem Schema mit der Jodid-Konzentration zunehmende Konzentration der Gemische an freiem Jod zu einer steigenden Adsorption von Jod oder zu einem Einbau von Jod in das Gitter des sich abscheidenden Cuprorhodanids, wobei durch Mischung eines verschieden intensiven Violett und eines verschieden intensiven Brauns oder Gelbs die verschiedensten sandfarbenen, bräunlichen und braunvioletten Nuancen zustande kommen können. Dabei ist auch wohl denkbar, daß in diesen jodhaltigen Niederschlägen eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Arten von Chromophoren oder die Bildung von Cupro-Cupri-rhodanid-jodid-Komplexen die Mannigfaltigkeit der Färbungen noch erhöht.

292. Horst Böhme: Zur Kenntnis der α -halogenierten Thioäther (I. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Mai 1936.)

Zur bequemen Einführung von Äthergruppen in die verschiedenartigsten Verbindungen dienen seit langem die α -halogenierten Äther, und hier besonders die Halbacetal-halogenide des Formaldehyds, die man leicht durch Kondensation von Formaldehyd und Alkohol mit Halogenwasserstoff erhalten kann. Es war nun naheliegend, zu versuchen, ob beim Ersatz der Alkohole durch Mercaptane die entsprechenden Halbmercaptal-halogenide erhalten werden. Diese α -halogenierten Thioäther müßten, wie die Sauerstoff-Analoga, durch ein sehr reaktionsfähiges Halogen¹⁾ ausgezeichnet und zu den verschiedenartigsten Umsetzungen befähigt sein. Aromatische Vertreter dieser Klasse wurden zum erstenmal vor einigen Jahren von Schönberg und Mitarbeitern²⁾ auf ganz andere Art erhalten³⁾.

Die Darstellung der Halbmercaptal-chloride des Formaldehyds gelingt leicht, wenn man in die Aufschwemmung von Polyoxymethylen

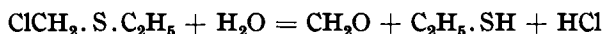
¹⁾ vergl. Kirner (Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2446 [1928]), der vergeblich versuchte, Chlormethyl-methyl-sulfid herzustellen.

²⁾ B. **62**, 1663 [1929]; B. **63**, 3102 [1930].

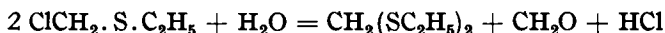
³⁾ durch Einwirkung von Diazomethan auf Aryl-schwefel-halogenide.

in Mercaptan Chlorwasserstoff einleitet. Als Beispiel wurde Chlormethyl-äthyl-sulfid, das Halb-äthylmercaptal-chlorid des Formaldehyds hergestellt, weil Äthylmercaptan das leichtest zugängliche Mercaptan darstellt: $\text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{.SH} + \text{HCl} = \text{ClCH}_2\text{.S.C}_2\text{H}_5$. Es ist anzunehmen, daß auch alle anderen Mercaptane genau so reagieren, und daß man die ganze Homologenreihe auf diese einfache Art darstellen kann.

Chlormethyl-äthyl-sulfid ist eine farblose, in reinem Zustand beständige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Mit Wasser reagiert es unter schwacher Erwärmung. Hierbei dürfte in Analogie zu den Sauerstoff-Verbindungen in erster Phase ein Zerfall in Formaldehyd, Mercaptan und Salzsäure anzunehmen sein.



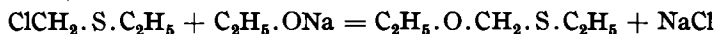
Das gebildete Äthylmercaptan scheint dann aber mit noch vorhandenem Chlormethyl-äthyl-sulfid unter Bildung des stabilen Mercaptals weiter zu reagieren⁴⁾, so daß der Gesamtumsatz nach der Formel



erfolgt, was sich durch quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte beweisen ließ.

Die Oxydation des Chlormethyl-äthyl-sulfids zu dem entsprechenden Sulfon gelingt mit Benzopersäure in Chloroform⁵⁾. Auch das Sulfon ist gegen Wasser ziemlich empfindlich, es schmilzt bei 33° und ist schwer kristallin zu erhalten.

Mit Alkohol, besser mit Natriumalkoholat, reagieren Halbmercaptal-chloride unter Bildung von Halbmercaptal-acetal-Verbindungen (Alkoxyalkyl-alkyl-sulfiden), im Falle des Chlormethyl-äthyl-sulfids und des Äthylalkohols zu Äthoxymethyl-äthyl-sulfid.



Die Darstellung dieser Verbindungen gelingt auch in schlechter Ausbeute aus den Halbacetal-chloriden des Formaldehyds mit Natriummercaptid, in unserem Falle also aus Chlormethyl-äthyl-äther und Natrium-äthylmercaptid. Mit Hilfe von Benzopersäure lassen sie sich wieder leicht zu den entsprechenden Sulfonen oxydieren.

Setzt man andererseits Halbmercaptal-chloride mit Natriummercaptid um, so erhält man Mercaptale. Vermutlich wird man auf diesem einfachen Wege auch zu gemischten Mercaptalen gelangen, die bisher noch nicht dargestellt werden konnten. Als Beispiel wurde Chlormethyl-äthyl-sulfid mit Natrium-äthylmercaptid umgesetzt.



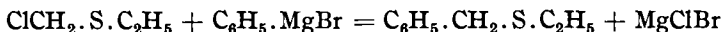
Mit Eisessig-Wasserstoffperoxyd wurde das erhaltene Mercaptal in das entsprechende Disulfon übergeführt.

Auch zur Darstellung gemischter Thioäther eignen sich Halbmercaptal-chloride ausgezeichnet. Sie setzen sich nämlich mit Organomagnesium-Verbindungen zu diesen um; so wurde aus Chlormethyl-

⁴⁾ Einen ähnlichen Reaktionsverlauf konnte Schönberg (l. c.) bei der Zersetzung der aromatischen Halbmercaptal-halogenide mit Wasser feststellen.

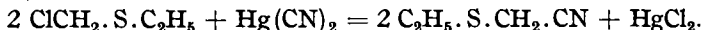
⁵⁾ vergl. Lewin, Journ. prakt. Chem. [2] 127, 77 [1930]

äthyl-sulfid und Phenyl-magnesiumbromid Benzyl-äthyl-sulfid erhalten.



Dieses Sulfid ließ sich mit Eisessig-Wasserstoffperoxyd in das Sulfoxyd und weiter in das schon auf anderem Wege erhaltene Sulfon⁶⁾ überführen.

Schließlich setzen sich Halbmercaptal-chloride mit Cyaniden leicht zu den bisher unbekanntenen Nitrilen der *S*-Alkyl-thioglykolsäuren um. Man erhält so aus Chlormethyl-äthyl-sulfid und Quecksilbercyanid Äthylmercapto-acetonitril, das Nitril der *S*-Äthyl-thioglykolsäure, das sich mit rauchender Salzsäure glatt zur freien Säure verseifen läßt.



Die Darstellung der verschiedenartigsten α -halogenierten Thioäther durch Variation der 3 verschiedenen Komponenten wird weiter bearbeitet. Es soll darüber, wie über die Eigenschaften der gewonnenen Äther, nach Abschluß der experimentellen Arbeiten zusammenfassend berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Chlormethyl-äthyl-sulfid.

Unter Kühlung in einer Eis-Kochsalz-Mischung wurde in die Aufschwemmung von 15 g Polyoxymethylen in 31 g Äthylmercaptan solange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis alles gelöst war. Zur klaren Lösung wurde viel Calciumchlorid gegeben und das Ganze 24 Stdn. in einem mit Capillare verschlossenen Kolben stehen gelassen. Unter Abgabe des überschüssigen Chlorwasserstoffs schied sich die ätherische Schicht oben ab. Sie wurde durch einen Strom trockner Luft vom restlichen Chlorwasserstoff befreit und unter Feuchtigkeitsausschluß destilliert. Sdp.₇₆₀ 128—131°. Ausbeute 60 bis 70 g (60% d. Th.). Bei der Destillation schieden sich geringe Mengen Paraformaldehyd im Kühlrohr ab, ebenso beim Stehenlassen des zuerst klaren Thioäthers. Nach einiger Zeit wurde davon abfiltriert und nochmals destilliert. Alsdann blieb er auch bei längerem Aufbewahren unzersetzt.

Der Schwefelgehalt wurde titrimetrisch mit Benzopersäure nach Lewin⁷⁾ bestimmt. 0.335 Sbst.: 0.822 g Benzoessäure.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{ClS}$. Ber. S 28.8. Gef. S 28.5.

Hydrolyse: 10 g Chlormethyl-äthyl-sulfid wurden mit 10 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt, wobei sich das Ganze schwach erwärmte. Schließlich wurde noch kurz auf dem Wasserbade erwärmt, abkühlen gelassen, das abgeschiedene Mercaptal in Äther aufgenommen und der Äther 3-mal mit je 10 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßr. Schichten wurden im Maßkolben auf 100 ccm aufgefüllt.

1) Formaldehyd-diäthyl-mercaptal: Die ätherische Lösung des Mercaptals wurde über Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther verdunstet und der Rückstand fraktioniert. Vorlauf bis 180° 0.8 g; 184° bei 763 mm 4.5 g. Der Siedepunkt entsprach dem in der Literatur angegebenen. Das Mercaptal wurde dann noch, wie später näher beschrieben, mit Eisessig-Wasserstoffperoxyd in das Disulfon überführt. 2) Chlorwasserstoff:

⁶⁾ Aus benzylsulfinsäurem Natrium und Äthyljodid. Fromm, de Seixas Palma, B. 89, 3315 [1906].

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 118, 282 [1927].

2 ccm der wäßr. Lösung wurden mit $n/_{10}$ -KOH gegen Phenolphthalein titriert. Verbraucht 17.9 ccm, entsprechend 3.26 g HCl in der Gesamtmenge. 3) Formaldehyd: Zur neutralen Lösung wurden 3 ccm 3-proz. Wasserstoffsperoxyd gegeben, 20 ccm $n/_{10}$ -KOH zugesetzt und der Formaldehyd nach Blank und Finkenbeiner⁸⁾ bestimmt. Es wurden verbraucht 11.0 ccm $n/_{10}$ -KOH, entsprechend einer Gesamtmenge von 1.65 g Formaldehyd. Der Rest der wäßr. Lösung wurde mit überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade eingedampft, die erhaltenen Krystalle in wenig Wasser gelöst und nach Romijn⁹⁾ als Hexamethylentetramin identifiziert. (Niederschläge mit Quecksilberchlorid, Jodjodkali, Kaliumwismutjodid.)

Das Ergebnis der Wasserzersetzung ist also:

| | | |
|------------------|-------------|-------------|
| Mercaptal | Ber. 6.1 g. | Gef. 4.5 g. |
| Formaldehyd | „ 1.35 g. | „ 1.65 g. |
| Chlorwasserstoff | „ 3.29 g. | „ 3.26 g. |

Chlormethyl-äthyl-sulfon.

4.7 g Chlormethyl-äthyl-sulfid wurden bei -15° mit der Lösung von 11.65 g Benzopersäure in 220 ccm Chloroform versetzt. Nach 2-tägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurde wieder auf -15° abgekühlt und 4 Min. trocknes Ammoniak eingeleitet. Es wurde sofort vom ausgeschiedenen Ammoniumbenzoat abfiltriert, das Chloroform im Vakuum verdunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp.₁₄ 128° , Ausbeute 4.9 g (80% d. Th.). Nach längerer Zeit krystallisierte das 2-mal destillierte Sulfon völlig durch. Die Krystalle wurden mit Petroläther gewaschen; Schmp. 33° .

0.0759 g Sbst.: 0.1230 g BaSO₄. — 0.0835 g Sbst.: 0.0835 g AgCl.
C₄H₇O₄ClS: Ber. S 22.4, Cl 24.9. Gef. S 22.3, Cl 24.7.

Äthoxymethyl-äthyl-sulfid.

11 g Chlormethyl-äthyl-sulfid wurden langsam zur Lösung von 2.3 g Natrium in 50 absol. Alkohol gegeben, wobei sich das Ganze schwach erwärmte. Nach halbstdg. Stehenlassen unter gutem Umschütteln wurden Wasser und Äther zugesetzt und ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde einige Male mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet, abgedunstet und der Rückstand destilliert. Sdp.₇₅₅ $134-136^{\circ}$; Ausbeute 6 g (50% d. Th.).

0.314 g Sbst.: 0.715 g Benzopersäure (nach Lewin⁷⁾).
C₄H₁₁OS: Ber. S 26.7. Gef. S 26.4.

Äthoxymethyl-äthyl-sulfid wurde ferner aus Chlormethyl-äthyl-äther und Natrium-äthylmercaptid auf dieselbe Art wie oben, nur unter guter Kühlung, gewonnen. Ausbeute aber hier nur 30% d. Th.

Äthoxymethyl-äthyl-sulfon.

3 g Äthoxymethyl-äthyl-sulfid wurden bei -15° mit einer Lösung von 6.9 g Benzopersäure in 160 ccm Chloroform zusammengegeben und

⁸⁾ B. 31, 2979 [1898].

⁹⁾ C. 1895 II, 257.

wie oben aufgearbeitet. Der ölige Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Sdp.₁₃ 122°; Ausbeute 3.6 g (95% d. Th.).

0.1030 g Sbst.: 0.1564 g BaSO₄.

C₅H₁₂O₃S. Ber. S 21.0. Gef. S 20.9.

Methylen-bis-äthylsulfid.

11 g Chlormethyl-äthyl-sulfid wurden unter Kühlung langsam zur Lösung von 2.3 g Natrium in einem Gemisch von 6.2 g Äthylmercaptan und 30 ccm absol. Alkohol gegeben. Nach 2 Stdn. wurde Wasser zugesetzt, ausgeäthert, der Äther über Kaliumcarbonat getrocknet und verdunstet. Der Rückstand wurde fraktioniert. Sdp.₇₅₀ 184° (wie Literatur), Ausbeute 4.5 g (35% d. Th.).

Methylen-bis-äthylsulfon.

2 g Methylen-bis-äthylsulfid wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 8.5 g 30-proz. Wasserstoffsperoxyd unter Kühlung versetzt. Nach 20 Stdn. wurde in 50 ccm Wasser gegossen und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 104° (wie Literatur), Ausbeute 2.5 g (85% d. Th.).

Äthyl-benzyl-sulfid.

Zur Grignard-Lösung von 2.5 g Magnesium und 16 g Brombenzol wurden unter guter Kühlung 11 g Chlormethyl-äthyl-sulfid in 10 ccm absol. Äther getropft. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert und der gebildete Thioäther mit Wasserdampf übergetrieben. Sdp.₇₅₉ 222—223° (wie Literatur), Ausbeute 7.5 g (50% d. Th.).

Äthyl-benzyl-sulfoxyd.

Die Lösung von 2.8 g Äthyl-benzyl-sulfid in 10 ccm Eisessig wurde mit 2.5 g 30-proz. Wasserstoffsperoxyd versetzt, wobei sich das Ganze schwach erwärmte. Nach 24 Stdn. wurde in 50 ccm Wasser gegossen und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der ölige Rückstand krystallisierte im Lauf von 10 Tgn. völlig. Schmp. 49°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther. Ausbeute 1.9 g (60% d. Th.).

0.0835 g Sbst.: 0.1155 g BaSO₄.

C₉H₁₂OS. Ber. S 19.0. Gef. S 19.0.

Äthyl-benzyl-sulfon.

3 g Äthyl-benzyl-sulfid wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 6 g 30-proz. Wasserstoffsperoxyd versetzt. Nach 20 Stdn. wurde in 70 ccm Wasser gegossen und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Der nach einigen Tagen krystallisierte Rückstand wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 84° (wie Literatur), Ausbeute 2.9 g (80% d. Th.).

Äthylmercapto-acetonitril.

25 g Quecksilbercyanid wurden unter lebhaftem Schütteln tropfenweise mit 11 g Chlormethyl-äthyl-sulfid übergossen. Das Gemisch blieb dann unter häufigem Umschütteln noch etwa 1/2 Stde. stehen und wurde

schließlich noch kurz auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wurde bei Gegenwart von Natriumchlorid mit Wasserdampf destilliert und aus dem mit Kochsalz gesättigten Destillat das Nitril in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wurde im Vakuum destilliert. Sdp.₁₃ 72—73°, Ausbeute 4.5 g (45% d. Th.).

Zur Analyse wurde das Nitril mit rauchender Salzsäure verseift und das nach dem Zusatz von Natronlauge überdestillierte Ammoniak titriert.

1.740 g Sbst.: 17.25 ccm 1-n. H₂SO₄.

C₄H₇NS. Ber. NH₃ 0.293. Gef. NH₃ 0.294.

Äthylmercapto-essigsäure.

3 g Äthylmercapto-acetonitril, 6 g 38-proz. Salzsäure und 1 g Wasser wurden etwa 1/2 Stde. vorsichtig am Rückflußkühler gekocht. Die heiße Lösung wurde mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, ausgeäthert, der Äther über Calciumchlorid getrocknet und verdunstet. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Sdp.₁₁ 118° (wie Literatur), Ausbeute 2.8 g (80% d. Th.).

293. N. A. Preobrashenski, M. N. Schtschukina und R. A. Lapina: Cocain-Synthese aus Hyoscyamin, I. Mitteil.: Darstellung von Tropinon-carbonsäure-estern.

[Aus d. Techn. Hochschule Moskau.]

(Eingegangen am 18. Mai 1936.)

Die Synthese der Tropinon-carbonsäure-ester aus Tropinon ist von großem Interesse als wichtigste, unumgängliche Etappe auf dem Wege des synthetischen Übergangs von den Alkaloiden der Atropin-Gruppe zu den Cocain-Alkaloiden. Dieser Übergang ist von Willstätter und Bode im Jahre 1902 verwirklicht worden¹⁾, als es ihnen gelang, die Kondensation des Tropinon-Natriums mit Kohlendioxyd durchzuführen und nach Reduktion des ungereinigten Reaktionsproduktes aus dem erhaltenen Gemisch *racem.* Ekgonin zu isolieren. Jedoch war die Ausbeute bei dieser Reaktion gering, und in seinen späteren Arbeiten²⁾ stellt Willstätter die Tropinon-carbonsäure-ester auf einem anderen Wege, durch intermolekulare Kondensation des *N*-Methyl-pyrrolidin-diessigsäure-esters, oder auch nach dem Verfahren von Robinson aus dem Dikaliumsalz des Aceton-dicarbonensäure-monomethylesters, Methylamin und Bernsteinsäure-dialdehyd, dar.

Wir erreichten die Synthese der Tropinon-carbonsäure-ester durch Kondensation von Tropinon mit Kohlensäure-estern. Man findet in der Literatur mehrfach Versuche, die Kohlensäure-ester zu solchen Kondensationen zu benutzen. Bereits im Jahre 1887 erwähnt Claisen³⁾, daß Acetophenon mit Kohlensäure-ester unter Bildung von Benzoyl-essigsäure-ester reagiert, wobei jedoch in großer Menge eine höhersiedende Substanz mit entsteht. Bald darauf berichtet W. Wislicenus⁴⁾, daß es ihm trotz aller

¹⁾ B. **34**, 1457 [1901]; A. **326**, 42 [1902].

²⁾ A. **484**, 117, 120 [1923].

³⁾ B. **20**, 665 [1887].

⁴⁾ B. **20**, 2930 [1887]; A. **246**, 318 [1888]; B. **27**, 795 [1894].