

7) Auch die Blasengröße beeinflußt das Cl:S-Verhältnis derart, daß kleinere Blasen ein besseres Verhältnis geben. Der Cl-Umsatz bleibt gleich, während der S-Umsatz zurückgeht. Anwesenheit von Gasblasen beschleunigt die Sulfochlorierung und die Chlorierung erheblich. Die Reaktion muß in unmittelbarer Nähe der Blasenoberfläche ablaufen, da — abgesehen von einer Induktionsperiode — bei genügender Lichtintensität die behandelten Flüssigkeiten keine Chlor-Farbe erkennen lassen.

8) a) Hemmend auf die Sulfochlorierung (und Chlorierung) wirken z. B. Gegenwart von Glas- oder Quarzpulver sowie kleine Mengen Sauerstoff, also Kettenabbrecher. Die zu Beginn der Reaktion beobachtete Induktionsperiode ist auf den in den Kohlenwasserstoffen gelösten Sauerstoff zurückzuführen. Das eingeleitete Chlor wird etwa zur Hälfte umgesetzt, zur Hälfte gelöst. Gegenwart von Gasblasen hebt die Hemmung weitgehend auf. O₂-Zumischung zum Frischgas nach Ablauf der Induktionsperiode hemmt nur noch geringfügig.

b) Pyridin, Chinolin, Anilin, Cyclohexylamin usw. hemmen in Mengen von 1% und darunter die Sulfochlorierung bei Zimmertemperatur völlig dadurch, daß SO₂ und Cl₂ der Reaktion durch Umsatz zu Sulfurylchlorid entzogen werden. Bei Temperaturen oberhalb 40—50° tritt durch SO₂Cl₂ Sulfochlorierung und Chlorierung ein; dabei erhält man jedoch ein ungünstigeres Cl:S-Verhältnis als durch ein Gemisch von Cl₂ + SO₂ bei gleicher oder höherer Temperatur.

9) a) Leitet man in Hexan so viel Cl₂ + SO₂ (im Verhältnis 1:1,3) ein, daß eine SO₂Cl-Gruppe pro Moleköl C₆H₁₄ eintreten könnte, so findet man neben ca. 30% unverändertem Hexan entsprechende Mengen an disubstituiertem Produkt.

b) Sulfochloriert man weiter, so erhält man nach Einleiten von 3 Mol Cl₂ + SO₂ (die Molzahl bezieht sich auf Cl₂ als das im Unterschluß befindliche Gas) ein Produkt mit durchschnittlich 1,5 SO₂Cl-Gruppen pro Mol Hexan.

Sulfochloriert man noch länger bei 40° C, also bei einer Temperatur, bei der noch keine thermische Abspaltung von SO₂ eintritt, so vermindert sich die Zahl der SO₂Cl-Gruppen im Produkt wieder, und zwar nach Einleiten von 12 Mol Cl₂ + SO₂ auf eine SO₂Cl-Gruppe pro Mol C₆H₁₄. Unter Einwirkung von Licht und Chlor werden also SO₂Cl-Gruppen abgebaut.

c) Bereits nach Einleiten von zwei Mol Cl₂ + SO₂ tritt im Abgas SO₂Cl₂ auf; bei Fortsetzung des Versuchs in immer größerer Menge. Schließlich wird fast alles Chlor für die SO₂Cl₂-Bildung verbraucht.

d) Bei Kohlenwasserstoffen größerer Kettenlänge setzt die Sulfurylchlorid-Bildung gleichfalls dann ein, wenn ca. jedes dritte C-Atom substituiert ist.

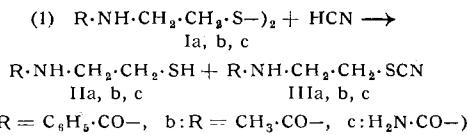
e) Während die Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorierung von Paraffinen merklich abnimmt, sobald auf jedes C-Atom stöchimetrisch ein Cl-Atom eingeführt ist, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfochlorierung bereits, wenn jedes zweite bis dritte C-Atom einmal substituiert ist.

10) Ein Modellversuch für die Abspaltung der SO₂Cl-Gruppe durch Chlor unter Belichtung wurde an Benzolsulfochlorid vorgenommen. Es bildet — besonders reichlich anfangs — Sulfurylchlorid; die SO₂Cl-Gruppe wird also abgespalten. Daneben tritt HCl auf: es erfolgt also auch Substitution. Die Endprodukte der Reaktion sind Schwefel-frei und enthalten Hepta- und Octa-chlor-cyclohexane.

11) Sulfochlorierungsversuche an Benzol führen nur zu Hexachlor-cyclohexanen. Benzolsulfochlorid kann also auch als Zwischenprodukt nicht auftreten. Versuche mit Benzol-Homologen ergaben, daß Toluol nur chloriert wird, Äthylbenzol daneben zu ca. 8%, n-Propyl-benzol zu ca. 20%, höhere Homologe noch etwas stärker sulfochloriert werden.

Eingeg. am 16. April 1952 [Z 26]

Auch N-substituierte Cystamine (I) können bei der Einwirkung von Cyaniden im Sinne von Gleichung (1) in Mercaptan (II) und Rhodanid (III) aufgespalten werden:



Bei der Spaltung von N,N'-Dibenzoyl-cystamin (Ia) mit KCN in methylalkoholischer Lösung und bei Gegenwart von Bleiacetat⁴ fiel das primär entstehende N-Benzoyl-cysteamin (IIa) laufend als gelbes Bleimercaptid aus⁵. Die Mercaptid-Bildung, die bereits bei Zimmertemperatur eintritt, ließ sich durch Erwärmen beträchtlich beschleunigen. Die Ausbeute lag zwischen 50 und 60%. Die Analyse des Mercaptides ergab 4,82% N (Kjeldahl); ber. für Pb(SR)₂ 4,94%.

Aus dem Mercaptid ließ sich durch Zersetzen mit H₂S in Methanol N-Benzoyl-cysteamin (IIa) gewinnen (farbl. Kristalle aus Benzol, Fp = 110°). Zur Identifizierung wurden mit 2,4-Dinitro-chlorbenzol bzw. Benzylchlorid die Thioäther dargestellt (Fp = 180° (blaßgelbe feine Nadeln) bzw. 75° (farbl. Blätterchen))⁶. Ferner wurde aus dem Mercaptan mit Essigsäure-anhydrid die S-Acetyl-Verbindung C₆H₅-CO-NH-CH₂-CH₂-S-CO-CH₃ in feinen Nadeln (Fp 82°, unscharf) dargestellt (gef. 6,35% N, ber. 6,27%). Dieses S-Acetyl-N-benzoyl-cysteamin ist in Wasser etwas, in Methanol und Benzol leicht löslich und zeigt in wäßrig-ammoniakalischer Lösung mit Nitroprussidnatrium eine verzögerte SH-Reaktion⁷. In einem geeigneten Medium läßt sich bei Gegenwart von NH₄OH mit ihm eine keratolytische Wirksamkeit etwa gegenüber Haaren beobachten.

Weiterhin ist zu sagen, daß bei der Dibenzoylcystamin-Spaltung aus dem Filtrat nach der Mercaptid-Abtrennung⁸ nunmehr auch das 2. Spaltprodukt β-N-Benzoyl-aminoäthyl-rhodanid (IIIa) mit dem Fp 78—80° (gef. 13,30% N, ber. 13,58%) isoliert werden konnte. Es ist durch Alkalibehandlung quantitativ in Dibenzoyl-cystamin überzuführen; wir stellten es zum Vergleich auch aus β-N-Benzoylaminoäthylbromid und KSCN dar⁷.

Unter analogen Bedingungen wie bei der Dibenzoyl-Verbindung war auch bei der Einwirkung von KCN auf N,N'-Diacetyl-cystamin (Ib)⁹ das Thiol N-Acetyl-cysteamin (IIb) als orangefarbene bzw. gelbe Bleimercaptid in der erwarteten Menge abzutrennen. In gleicher Weise gelang dies bei Di-(β-ureidoäthyl)-disulfid (Ic)¹⁰. Eine hohe Mercaptid-Ausbeute spricht bei diesem Beispiel für die Bildung von 2 Molen Mercaptan aus 1 Mol Disulfid; dies dürfte mit der Instabilität des primär entstehenden Rhodanides (IIIc) zu erklären sein. Das Bleimercaptid lieferte durch Zersetzung mit H₂S in Methanol quantitativ das freie, wasserlösliche β-Ureido-äthylmercaptopan (IIe) in farblosen Kristallen (Fp etwa 86°). Mit diesem keratolytisch wirksamen Thiol lassen sich unter entsprechenden Bedingungen glatt Haare verformen und anschließend mit Oxydationsmitteln (etwa H₂O₂) fixieren (Prinzip der sog. „kalten Dauerwelle“).

β-Ureido-äthylmercaptopan (IIe) gibt beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid eine Diacetyl-Verbindung CH₃-CO-NH-CO-NH-CH₂-CH₂-S-CO-CH₃ (Fp 140—142°; gef. 13,93% N, ber. 13,72%; gef. 42,47% CH₃-CO-, ber. 42,15%). Diese Diacetyl-Verbindung ist wasserlöslich, schwer in Äther und leicht löslich in Methanol und Benzol. In ammoniakalischer Lösung tritt langsame Abspaltung des S-Acetyl-Restes unter Freilegung der SH-Gruppe ein. Über Einzelheiten der Untersuchungen¹⁰ und über die Einbeziehung von Homocystamin (H₂N-CH₂-CH₂-S-)₂ und seinen Derivaten wird später berichtet werden.

Eingeg. am 21. April 1952 [Z 27]

²) KCN und krist. Bleiacetat sind in Methanol löslich.

³) Bei Reaktions-Beginn war auch ein orangefarbenes Mercaptid zu beobachten; ob beide Mercaptid-Formen die gleiche Zusammensetzung besitzen, muß noch geprüft werden.

⁴) Benzylchlorid ist auch zum direkten Auffangen des Mercaptans bei der Disulfid-Spaltung (statt Bleiacetat) verwendbar.

⁵) Vgl. F. Lynen, E. Reichert, L. Rueff, Liebigs Ann. Chem. 574, 1 [1951]; F. Lynen, ebenda 574, 33 [1951]; Th. Wieland, E. Bökelmann, ebenda 576, 20 [1952]; A. Schöberl, M. Stock, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1240 [1940].

⁶) Neutralisation des Filtrates mit Eisessig, Verdampfen zur Trockene und Extraktion mit Benzol.

⁷) Nach Abschluß unserer Versuche wurde bekannt, daß sich auch L. Eldjarn (vgl. diese Ztschr. 63, 581 [1951]) mit dieser Reaktionsfolge beschäftigte.

⁸) Bequem darstellbar durch Acetylierung von Cystaminhydrochlorid mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Na-acetat; vgl. S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 1110 [1891]; R. Kuhn, G. Quadbeck, Chem. Ber. 84, 844 [1951].

⁹) Dargestellt aus Cystamin-hydrochlorid und KOHCN; vgl. A. Schöberl, M. Kawohl, diese Ztschr. 63, 268 [1951].

¹⁰) Sie werden durch Sachbeihilfen von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und aus dem „Fonds der Chemie“ unterstützt.

Cyanid-Spaltungen an Cystamin-Derivaten

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL und Dipl.-Chem. M. KAWOHL
Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule
Hannover

In Fortsetzung früherer Untersuchungen über den Chemismus der Cyanid-Einwirkung auf Disulfide¹) war es notwendig, N-substituierte Cystamin-Derivate mit einzuberechnen. Hierbei wurden durch gewisse Abänderungen bei den Versuchsbedingungen in der Erfassung der Primärreaktion Fortschritte erzielt. Außerdem fielen bei der Aufarbeitung der Spaltansätze und den sich anschließenden Identifizierungsversuchen einige in verschiedener Hinsicht interessierende N- und S-substituierte Amino-mercaptane an.

¹) Vgl. A. Schöberl, M. Kawohl, R. Hamm, Chem. Ber. 84, 571 [1951]; A. Schöberl, M. Kawohl, diese Ztschr. 63, 268 [1951].