

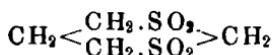
273. W. Autenrieth und R. Hennings:
Ueber schwefelhaltige cyclische Verbindungen.

[Mittheilung aus der med. Abtheilung des Universitäts-Laboratoriums
Freiburg i/B.]

(Eingegangen am 25. Mai 1901.)

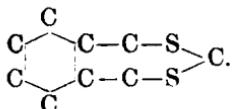
Vor einiger Zeit haben in diesen Berichten W. Autenrieth und K. Wolff¹⁾ eine Reihe von solchen sechsgliedrigen heterocyclischen Verbindungen beschrieben, welche im Ringsysteme zwei Schwefel- und vier Kohlenstoff-Atome enthalten und durch Condensation von Trimethylenmercaptan mit Aldehyden und mit Ketonen, resp. Ketonsäuren gebildet werden. Die Grundsubstanz all' dieser cyclischen Verbindungen ist das Tetramethylen-1.3-disulfid, $\text{CH}_2 < \text{CH}_2 \cdot \text{S} > \text{CH}_2$, das aus Trimethylenmercaptan mit Formaldehyd erhalten wird.

Durch Oxydation dieser Trimethylenmercaptale und Trimethylenmercaptole mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure entstehen die entsprechenden Disulfone, die sämmtlich als Abkömmlinge des cyclischen Tetramethylen-1.3-disulfons,



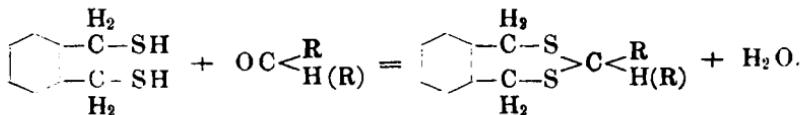
angesehen werden müssen.

Im Hinblick auf diese Resultate der genannten Autoren schien es uns von Interesse zu sein, festzustellen, ob auch solche zweierwürtigen Mercaptane, welche im Molekül die beiden Sulphydrylgruppen in grösserer Fernstellung als das Trimethylenmercaptan enthalten, noch die Fähigkeit besitzen, mit Aldehyden und Ketonen zu cyclischen Verbindungen zusammenzutreten. Da das Tetramethylenbromid und somit auch das Tetramethylensulphydrat nur sehr schwer erhältliche, kostbare Substanzen sind, so haben wir unsere Versuche mit dem *o*-Xylylensulphydrat angestellt, dessen Sulphydryle sich wie bei jenem Mercaptan in der $\alpha\delta$ -Stellung zu einander befinden. Dieses *o*-Xylylenmercaptan musste für den Fall, dass die betreffenden Reactionen in dem angedeuteten Sinne verlaufen, Verbindungen mit einem siebengliedrigen, schwefelhaltigen Ringsysteme entstehen lassen, von welchem 2 Kohlenstoffatome in Orthostellung einem Benzolkerne angehören:



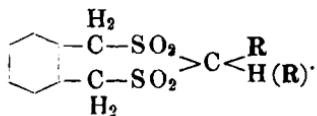
¹⁾ Diese Berichte 32, 1368 [1899] und ebenda 32, 1375 [1899].

Verschiedene, in dieser Richtung von uns ausgeführte Versuche haben in der That ergeben, dass sich das *o*-Xylylensulfhydrat ausserordentlich leicht mit Aldehyden und mit Ketonen zu siebengliedrigen cyclischen Verbindungen condensiren lässt. Diese Reactionen finden in der folgenden Gleichung ihren Ausdruck



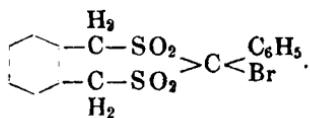
und werden leicht herbeigeführt, wenn man in das Gemisch der äquivalenten Mengen von *o*-Xylylensulfhydrat und dem betreffenden Aldehyd oder Keton kurze Zeit trocknen Chlorwasserstoff einleitet. Die Ausbeute an dem betreffenden *o*-Xylylensulfhydrat bzw. Mercaptol ist fast immer eine recht befriedigende.

Durch Oxydation dieser schwefelhaltigen Verbindungen mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure erhält man leicht die entsprechenden, siebengliedrigen, cyclischen Disulfone von der allgemeinen Formel

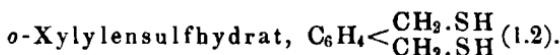


In Uebereinstimmung mit der Stuffer'schen Regel über die Verseifbarkeit der Sulfone sind die von uns dargestellten Disulfone gegen kochende Kalilauge beständig.

Das aus dem *o*-Xylylensulfhydrat des Benzaldehyds durch Oxydation entstehende Disulfon hat ein bewegliches Wasserstoffatom, das beim Kochen mit gesättigtem Bromwasser leicht durch Brom ersetzt wird; man erhält hierbei in theoretischer Ausbeute das Monobromid von der Zusammensetzung



Experimenteller Theil.



Dieses Mercaptan hat vor Kurzem A. Kötz¹⁾ beschrieben, ohne genauere Angaben über seine Darstellung aus *o*-Xylylbromid und Kaliumsulfhydrat gemacht zu haben. Wir lassen deshalb das Verfahren,

¹⁾ Diese Berichte 33, 729 [1900].

nach dem wie das *o*-Xylylenmercaptan mit ganz befriedigender Ausbeute (50 pCt. der Theorie) erhalten haben, kurz folgen. Eine alkoholische Kalilauge, die in 100 ccm 12—15 g Aetzkali enthält und deren Gehalt man vorher durch Titration ermittelt hat, wird unter guter Eiskühlung mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigt; die so erhaltene Kaliumsulphydrat-Lösung bringt man in einen Kolben, der mit einem Rückflusskühler in Verbindung steht, und lässt nun unter Umschütteln in kleinen Portionen eine heiss gesättigte, weingeistige Lösung von *o*-Xylylenbromid zufließen; Kaliumsulphydrat und *o*-Xylylenbromid werden natürlich in berechneter Menge, also 2 Mol. KSH auf 1 Mol. $C_6H_4(CH_2Br)_2$, mit einander in Reaction gebracht. Hierbei tritt sofort Reaction ein, indem unter schwacher Erwärmung reichlich Bromkalium ausgeschieden wird. Um dieselbe zu Ende zu führen, erhitzt man den Kolben noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, gießt hierauf den Inhalt desselben in die 3—4-fache Menge Wasser, schüttelt wiederholt mit Aether aus und destillirt aus diesem Aetherauszuge den Aether und den aufgenommenen Alkohol möglichst vollständig ab; der Rückstand im Destillationsgefäß trennt sich meist sofort in zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die untere, schwerere Schicht das *o*-Xylylenmercaptan enthält. Wird dieselbe von der wässrigen Schicht getrennt, so erstarrt sie bei längerem Stehen in einer Kältemischung fast vollständig zu einer farblosen, zum Theil aus schön ausgebildeten, durchsichtigen Prismen bestehenden Krystallmasse; diese schmolz nach dem Trocknen auf einem Thonteller bei 44—46° und bestand aus nahezu reinem *o*-Xylylensulphydrat. Für die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden diese Krystalle direct verwendet. Eine Reinigung derselben durch Umkristallisiren oder durch fractionirte Destillation im Vacuum nach Kötz, die ja stets mit grösseren Verlusten an der immerhin kostbaren Substanz verbunden wäre, ist für unsere Versuche nicht nöthig gewesen.

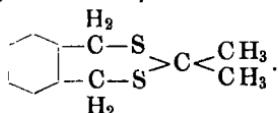
Dem *o*-Xylylensulphydrat kommen die von A. Kötz (l. c.) angegebenen Eigenschaften zu; nur können wir dessen Angabe, dass es völlig geruchlos sei, nicht bestätigen. Das von uns dargestellte *o*-Xylylenmercaptan besitzt einen aromatischen, keineswegs unangenehmen Geruch. Ferner können wir noch hinzufügen, dass es sich, wenn auch schwer, mit Wasserdämpfen verflüchtigen lässt. Von den Salzen des *o*-Xylylenmercaptans haben wir das Bleimercaptid dargestellt, das am besten in der Weise rein erhalten wird, dass man die absolut alkoholische Lösung des Mercaptans mit einer klaren Lösung von Bleiacetat in Weingeist vollständig ausfällt und den Niederschlag erst mit essigsäurehaltigem Alkohol, dann mit Aether auswäscht. Das über Schwefelsäure ausgetrocknete Bleimercaptid entspricht der Zusammensetzung $C_6H_4 < \frac{CH_2S}{CH_2S} > Pb$ und bildet ein citronengelbes,

amorphes Pulver, das in Wasser, Alkohol und Aether ganz unlöslich ist.

0.144 g Sbst.: 0.1151 g SO_4Pb .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_2\text{Pb}$. Ber. Pb 55.19. Gef. Pb 54.60.

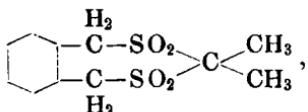
cyclo-o-Xylylen-1.3-dithio-2-dimethylmethylen
(*o*-Xylylenmercaptol des Acetons.)



Zur Darstellung dieser Verbindung löst man das zerriebene *o*-Xylylenmercaptan (1 Mol.) in etwas mehr als der berechneten Menge schwach erwärmtem Aceton (1 Mol.) auf und leitet durch die Lösung kurze Zeit gasförmigen Chlorwasserstoff; die ursprünglich klare Lösung trübt sich hierbei unter gleichzeitiger Erwärmung milchig und wird dicklich. Man schüttelt hierauf das Condensationsproduct mit viel Wasser gut durch, wobei es fest wird, und krystallisiert es aus mässig verdünntem Alkohol um. Hierbei erhält man das *o*-Xylylenmercaptol des Acetons als eine weiche, aus glänzenden Blättchen bestehende Krystallmasse, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Petroläther schwerer löslich ist.

Beim Erhitzen mit Zink und verdünnter Salzsäure spaltet es kein Mercaptan, wohl aber eine Spur Schwefelwasserstoff ab. Um das zugehörige

cyclo-o-Xylylen-1.3-disulfon-2-dimethylmethylen,



zu erhalten, löst man das *o*-Xylylenmercaptol des Acetons in Benzol und schüttelt diese Lösung mit 5-prozentiger Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (10 pCt. H_2SO_4), kräftig durch. Die Oxydation ist beendet, wenn die Kaliumpermanganatlösung auch bei längerem Stehen nicht mehr entfärbt wird. Dann wird soviel schweflige Säure zugesetzt, dass sich der Braunstein vollständig löst; das hierbei ungelöst bleibende Disulfon wird abfiltrirt und nach einander mit Wasser, Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen, um noch anhaftendes Benzol zu entfernen. Hierbei erhält man das Disulfon als ein weisses krystallinisches Pulver, das in Wasser und in den bekannten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Von concentrirter Salpetersäure und von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Färbung gelöst.

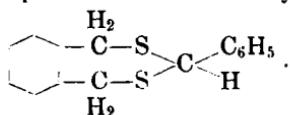
Der Schmelzpunkt dieses Disulfons liegt über 300°.

0.1151 g Sbst.: 0.2056 g CO₂, 0.057 g H₂O.

C₁₁H₁₄S₂O₄. Ber. C 48.18, H 5.11.

Gef. » 48.65, » 5.98.

cyclo-o-Xylylen-1.3-dithio-2-phenylmethylen (o-Xylylen-mercaptal des Benzaldehyds).



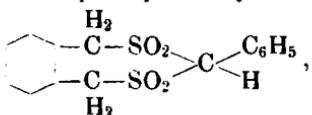
Benzaldehyd condensiert sich äusserst leicht mit dem *o*-Xylylensulfhydrat, wenn man in die Lösung der beiden Stoffe wenig trocknen Chlorwasserstoff einleitet. Die Mischung erwärmt sich hierbei stark und wird alsbald fest und kristallinisch; nach dem gründlichen Auswaschen mit Wasser wird die Masse aus Alkohol umkristallisiert, wobei das *o*-Xylylenmercaptal in feinen, weissen Nadelchen erhalten wird. — Ausbeute fast quantitativ.

0.1564 g Sbst.: 0.2862 g BaSO₄.

C₁₅H₁₄S₂. Ber. S 24.81. Gef. S 25.22.

Das *o*-Xylylenmercaptal des Benzaldehyds ist in Wasser unlöslich und wird auch von kaltem Alkohol sehr wenig gelöst; in heissem Alkohol, besonders aber in Aceton, Benzol, Chloroform und in Aether, ist es ziemlich leicht löslich; es schmilzt bei 170°. Beim Erwärmen mit Zink und verdünnter Salzsäure wird aus demselben kein Mercaptan abgespalten.

cyclo-o-Xylylen-2-phenylmethylen-1.3-disulfon,



wird in recht befriedigender Ausbeute erhalten, wenn man die Lösung der oben beschriebenen Verbindung in Benzol mit 5-prozentiger Kaliumpermanganatlösung unter Zufügen von verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Rothfärbung kräftig durchschüttelt. Man löst dann den hierbei ausgeschiedenen Braunstein in schwefriger Säure auf, entfernt das Benzol durch Verdunstenlassen auf dem Wasserbade und kristallisiert das ungelöst bleibende Disulfon aus einer Mischung von Aceton und Wasser um. Hierbei wird das Disulfon in glänzenden, weissen Prismen und feinen Nadelchen erhalten.

0.1032 g Sbst.: 0.1494 g SO₄Ba.

C₁₅H₁₄O₄S₂. Ber. S 19.87. Gef. S 19.95.

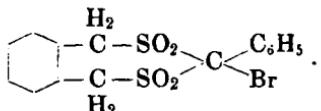
Dieses Disulfon schmilzt weit über 300° unter Zersetzung und ist in Alkohol schwer löslich, in Aether, Benzol, Chloroform und in Petroläther so gut wie unlöslich; am leichtesten wird es von sie-

deudem Aceton gelöst. Gegen concentrirte Schwefelsäure ist das Disulfon äusserst beständig; erwärmt man es mit dieser Säure, so geht es ohne Färbung in Lösung und fällt beim Verdünnen mit viel Wasser wieder unverändert aus.

Ebenso beständig ist es gegen kochende Alkalien, in vollkommener Uebereinstimmung mit der Stuffer'schen Regel über die Verseifbarkeit der Sulfone. Bei einem derartigen Versuche wurden 0.1735 g des Disulfons mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge 9 Stdn. lang unter Rückfluss erhitzt; hierbei wurde das Ausgangsmaterial vollständig wieder gewonnen, und beim Zurücktitiren des Alkalis waren 50.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsäure erforderlich. Dieser Versuch zeigt somit, dass der siebengliedrige Ring des Disulfons gegen fixes Alkali recht beständig ist und durch denselben nicht aufgesprengt wird. — Dieses Disulfon enthält ein durch Brom ersetzbares Wasserstoffatom, nämlich das der Phenylmethylendisulfongruppe, $\text{SO}_2 \text{--} \text{C} \text{--} \text{H} \text{--} \text{SO}_2$.

Bei einem ersten Versuch wurde das fein zerriebene Disulfon mit viel Bromwasser unter häufigem Umschütteln einige Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt; Bromirung trat hierbei nicht ein; das Ausgangsmaterial wurde unverändert wiedergewonnen. Nun wurde das Disulfon mit viel gesättigtem Bromwasser unter Rückfluss und Umschütteln 1 Std. lang gekocht. Jetzt wurde mit theoretischer Ausbeute ein Monobromederivat erhalten, nämlich das

cyclo-*o*-Xylylen-2-brom-phenyl-methylen-1.3-disulfon,



Dasselbe krystallisiert aus Aceton in glänzenden Blättchen, die bei 268° unter Zersetzung schmelzen; schon mehrere Grade unterhalb des Schmelzpunktes färben sich die Krystalle braun.

0.1168 g Sbst.: 0.052 g AgBr, 0.14 g SO_4Ba .

$C_{15}H_{13}O_4BrS_2$. Ber. Br 19.95, S 15.96.
Gef. » 18.94, » 16.51.

Dieses bromierte Disulfon ist in Wasser und in Aether unlöslich, wird aber von Alkohol, Chloroform und Benzol gelöst.

Wir haben das *o*-Xylylensulhydrat auch mit anderen Aldehyden und Ketonen, sowie mit Diketonen in Reaction gebracht und beabsichtigen, in gleicher Weise das *m*- und *p*-Derivat in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen; wir wollen also diese drei zweiwertigen Mercaptane nur auf ihre Condensationsfähigkeit mit Carbonyl-(CO)-föhrenden Verbindungen untersuchen.

Da Hr. A. Kötz in der wiederholt erwähnten Abhandlung ausdrücklich hervorhebt, dass er die bereits von ihm ausgeführte Reaction zwischen den Natriumsalzen der drei Xylylensulfhydrate und Methylenjodid auch auf das Aethylenbromid, Trimethylenbromid, Xylylenbromid und andere Halogenverbindungen auszudehnen beabsichtige, so ist demnach unser beiderseitiges Arbeitsgebiet in dieser Reihe scharf abgegrenzt.

274. C. Graebe: Ueber eine directe Bildungsweise aromatischer Amine aus den Kohlenwasserstoffen.

(Eingegangen am 1. Juni 1901.)

Bisher war keine Methode bekannt, die es ermöglicht, direct die Aminogruppe in Kohlenwasserstoffe einzuführen. Mit Hülfe von Hydroxylamin ist es mir nun gelungen, eine derartige Synthese aromatischer Basen zu bewerkstelligen. Erwärmt man feingepulvertes, salzaures Hydroxylamin mit Benzol und Chloraluminium, so entsteht Anilin:



Die Ausbeute an Anilin war nur eine sehr geringe. An Stelle von Chloraluminium lässt sich auch Eisenchlorid benutzen; bei Anwendung von Chlorzink trat dagegen keine Anilinbildung ein.

Aus Toluol wurde ein Toluidin erhalten, welches in einer Kältemischung sofort erstarnte, sich aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur wieder verflüssigte. Es wurden 10 g salzaures Hydroxylamin, 12 g Chloraluminium und 50 g Toluol während 5 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurden Wasser und etwas Salzsäure zugefügt und das unveränderte Toluol noch einige Male mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten salzauren Lösungen wurden mit Alkali übersättigt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdampfen des Aethers blieb 1–1.1 g einer Base zurück, welche aus 90 pCt. *p*-Toluidin und 10 pCt. *o*-Toluidin bestand. Diese Bestimmung wurde mittels einer ätherischen Lösung von Oxalsäure ausgeführt. Das unlösliche Oxalat lieferte reines Paratoluidin. Aus dem im Aether löslichen Oxalat wurde die Base in Freiheit gesetzt und acetylirt und so *o*-Acettoluidin vom Schmp. 108–110° erhalten. Bei kürzerem Erwärmen obigen Gemenges war die Ausbeute wesentlich geringer.

Genauer studirt wurde die Ueberführung von *o*-Xylo in Xylydin. Es zeigte sich hierbei, dass auf die Ausbeute, außer der Zeitdauer, auch die Reactionstemperatur von wesentlichem Einfluss ist.