

Darstellung des Anilids wurde daher die Säure mit 1.5 Molen  $\text{SOCl}_2$  einige Stunden in der Kälte stehen gelassen, kurz auf  $30^\circ$  erwärmt, das  $\text{SOCl}_2$  bei 0.1 mm abgesaugt und der Rückstand mit Anilin umgesetzt. Das Anilid destilliert unter 0.1 mm nach einem kleinen Vorlauf und unter Hinterlassung eines dunklen Rückstandes bei  $210^\circ$  als dickes, hellgelbes, zu einer unscharf schmelzenden Krystallmasse erstarrendes Öl. Ausbeute 50 %.

0.1127 g Sbst.: 5.3 ccm N ( $20^\circ$ , 760 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ON}$ . Ber. N 5.20. Gef. N 5.38.

Mit  $\text{PCl}_5$  in Benzol erhält man aus dem Anilid, ähnlich wie auf S. 280 beschrieben, das dickölige, in Äther restlos lösliche Phenyl-imidchlorid, und wenn man dieses mit  $\text{CrCl}_3$  reduziert, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuerst und mit Wasserdampf destilliert, in einer nur wenige Prozente betragenden Ausbeute ein farbloses, stark und äußerst angenehm nach Maiglöckchen riechendes Öl. Die geringe Ausbeute hängt aller Wahrscheinlichkeit nach nicht mit der geringen Reduzierbarkeit des Imidchlorids, sondern mit der Zersetzung des Aldehyds zusammen, denn der Rückstand der Wasserdampf-Destillation, ein etwas zähes, braunes Öl, stellt nicht, oder höchstens nur zum Teil, das Anilid der Citrylidene-essigsäure dar (sein N-Gehalt ist sehr gering).

Für die genaue Festlegung des Siedepunktes des Aldehyds reichte die Menge fürs erste nicht aus. Er wurde charakterisiert durch das Semicarbazon, das sich leicht bildet und ein Isomeren-Gemisch darstellt. Durch Umkrystallisieren aus 70-proz. Holzgeist erhielten wir einen schwerer löslichen Teil, der uni  $125^\circ$  anfing zu sintern und um  $150^\circ$  geschmolzen war.

0.0392 g Sbst.: 0.0950 g  $\text{CO}_2$ , 0.0305 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.914 mg Sbst.: 0.591 ccm N ( $18^\circ$ , 760 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ . Ber. C 66.38, H 8.94, N 17.85. Gef. C 66.11, H 8.71, N 17.71.

Aus der Mutterlauge wurde mit Wasser ein leichter löslicher Teil ausgespritzt, dessen Schmp. unscharf bei  $93-102^\circ$  lag.

4.596 mg Sbst.: 0.602 ccm N ( $20^\circ$ , 760 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ . Ber. N 17.85. Gef. N 17.58.

#### 54. Julius v. Braun und Theodor Plate: Polymerisation ungesättigter Mercaptane.

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 29. Dezember 1933.)

Vor einiger Zeit machten J. v. Braun und E. Hahn<sup>1)</sup> die Feststellung, daß das von A. W. Hofmann und Cahours beschriebene, aus Allyljodid und KSH gewonnene, als Allylmercaptan beschriebene Produkt gar kein Allylmercaptan darstellt, daß dieses sich vielmehr nur nach dem v. Braunschen Dithiourethan-Verfahren<sup>2)</sup> rein gewinnen läßt; sie stellten weiterhin fest, daß sich dieses ungesättigte Mercaptan, im Gegensatz zu den bisher bekannten gesättigten Mercaptanen, leicht unter Polymerisation verändert; dem Allylmercaptan ähnlich verhält sich auch das Cinnamylmercaptan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2\text{SH}$ , und, wie einige Jahre später Gilman und Hewlett feststellten, das Furfurylmercaptan<sup>3)</sup>. Vor der Inangriff-

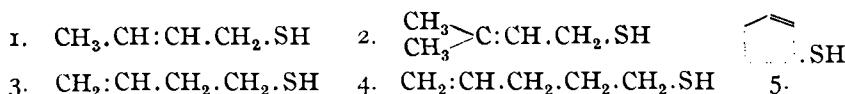
<sup>1)</sup> B. 59, 1202 [1926].

<sup>2)</sup> B. 35, 3368 [1902], 42, 4568 [1909].

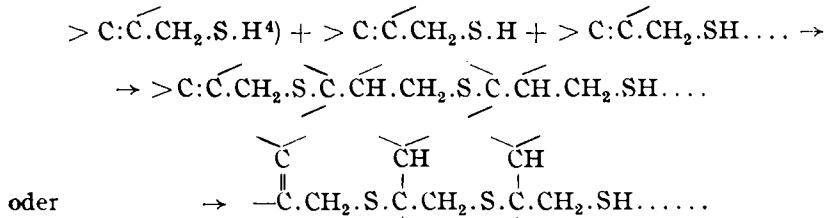
<sup>3)</sup> C. 1931, I 2341.

nahme der Frage nach dem Mechanismus dieser Polymerisation, die deshalb schwer zu lösen sein wird, weil sich bei dem Prozeß zweifellos eine ganze Reihe höhermolekularer Produkte bildet, entschlossen wir uns, durch Heranziehung weiterer Beispiele die Frage zu klären, welche konstitutiven Merkmale in einem ungesättigten Mercaptan die Polymerisation fördern bzw. sie dämpfen.

Zu diesem Zweck wurden von uns die folgenden fünf Vertreter der ungesättigten Mercaptan-Reihe neu hergestellt und genau geprüft:



Die Untersuchung zeigte, daß 1 und 3 sich in ihrer Veränderlichkeit dem Allylmercaptan weitgehend anschließen, und daß bei 2, 4 und 5 die Beständigkeit außerordentlich zunimmt: zur Polymerisation gehört also eine nicht allzu weit (in  $\beta$ ,  $\gamma$ - und  $\gamma$ ,  $\delta$ -Stellung) zur SH-Gruppe befindliche und nicht allzu stark alkylierte Äthylen-Lücke. Das bestärkt uns in der sich von vornherein bietenden Vermutung, daß die Polymerisation dem Schema:



folgt. Vielleicht wird es durch Heranziehung passend im aromatischen Kerin substituierter Cinnamylmercaptane möglich sein, diese Vermutung durch Isolierung krystallisierter Glieder experimentell zu prüfen; beim Allyl- und Cinnamylmercaptan, sowie bei den Verbindungen I-5 sind die Polymerisate sämtlich dickölig und bieten der näheren Untersuchung kaum zu überwindende Schwierigkeiten.

Die fünf neuen Mercaptane stellten wir nach der Dithiourethan-Methode mit Hilfe von Ammonium-dithiocarbamat und den den SH-Verbindungen entsprechenden Chloride oder Bromide dar. Ihr Geruch ist nichts weniger als angenehm, aber erträglicher als der des Methyl- und Äthylmercaptans und haftet nur bei 5 sehr fest. Bei dem diesem Mercaptan entsprechenden Sulfid  $(C_5H_9)_2S$  verliert sich die sehr aufdringliche, unangenehme Nuance weitgehend.

## Beschreibung der Versuche.

i) Crotylmercaptan,  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{SH}$ .

Wenn man das nach Charon<sup>5)</sup> aus Crotonaldehyd über den Crotylalkohol dargestellte Bromid  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{Br}$  in alkohol. Lösung mit  $\text{NH}_2\text{CS}(\text{NH}_4)$  schüttelt, so tritt sehr bald, unter mäßiger Erwärmung und Umwandlung des gelben Dithiocarbamats in farbloses Ammonium-

<sup>4)</sup> bzw.  $\geq C:C,[CH_2]_2,SH$  bei 3.

<sup>5)</sup> Ann. Chim. Phys. [7] 17, 233 (1899).

bromid, Reaktion ein. Man setzt nach kurzer Zeit Wasser zu und fällt so das Dithio-urethan  $\text{NH}_2\text{CS.S.CH}_2\text{CH:CH.CH}_3$  als hellgelbes Öl, das im Gegensatz zum Allylkörper weder durch starke Abkühlung, noch durch Zerreiben mit Petroläther zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Es wurde daher mit Kalilauge (2.5 Mole) übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei nach kurzer Zeit Lösung erfolgte. Nach etwa  $1/2$  Stde. wurde abgekühlt, angesäuert, das abgeschiedene hellgelbe Öl abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und fraktioniert; die Hauptmenge (37 % d. Th., auf das Bromid bezogen) geht bei  $96-102^\circ$  über, dann beginnt die Temperatur zu steigen, und bis über  $200^\circ$  verflüchtigt sich allmählich ein erst gelbes, dann braunes, schließlich fast schwarzes Destillat. Beim sofortigen nochmaligen Fraktionieren geht das Crotylmercaptan fast restlos als wasserhelle, durchdringend riechende Flüssigkeit bei  $99-101^\circ$  über.

0.0212 g Sbst.: 0.0426 g  $\text{CO}_2$ , 0.0174 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ . Ber. C 54.51, H 9.08. Gef. C 54.80, H 9.08.

Die Dichte ( $d_4^{25}$ ) beträgt unmittelbar nach dem Überdestillieren 0.8830. Läßt man  $2\frac{1}{2}$  Tage bei Raum-Temperatur stehen, so steigt sie auf 0.9285, und beim Destillieren hinterbleibt nunmehr über  $101^\circ$  ein etwa 30 % betragender Rückstand, der sich allmählich bis über  $220^\circ$  verflüchtigt, und dessen bis  $180^\circ$  übergehender Teil die Dichte 0.9483 besitzt, während sie für den bei  $100^\circ$  siedenden Teil die frühere (0.8837) ist. Zweitägiges Stehenlassen bei  $100^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr befördert noch mehr die Polymerisation.

## 2) $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-allylmercaptan, $(\text{CH}_3)_2\text{C:CH.CH}_2\text{SH}$ .

Zur Darstellung des Dimethyl-allylmercaptans gingen wir aus vom Isoprenalkohol, der uns in freundlicher Weise von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. überlassen wurde, leiteten seine Dämpfe nach dem Dtsch. Reichs-Pat. 290 558<sup>6)</sup> durch ein auf  $250^\circ$  erhitztes, mit wasser-freiem  $\text{MgSO}_4$  und Tonscherben gefülltes 1-m-Rohr und behandelten das in der Vorlage gesammelte, vom Wasser abgetrennte Isopren nach Staudinger, Kreis und Schilt<sup>7)</sup> mit Bromwasserstoff-Eisessig.

Die — auch hier sehr schnell verlaufende — Umsetzung mit dithiocarbaminsaurem Ammonium führt zu einem gleichfalls nicht krystallisierenden Dithio-urethan, und dessen Spaltung mit Alkali liefert ein Öl, von dem der größere Teil unter Hinterlassung eines höher siedenden Rückstandes bei  $125-127^\circ$  farblos übergeht.

0.0236 g Sbst.: 0.0509 g  $\text{CO}_2$ , 0.0209 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}$ . Ber. C 58.79, H 9.79. Gef. C 58.82, H 9.91.

Das Dimethyl-allylmercaptan riecht etwas weniger durchdringend als seine beiden niederen Homologen. Beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann liefert es eine dickölige Benzoylverbindung, die unter 0.2 mm bei  $122^\circ$  unzersetzt siedet und auch nach starkem Abkühlen nicht krystallisiert.

0.0238 g Sbst.: 0.0611 g  $\text{CO}_2$ , 0.0142 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{OS}$ . Ber. C 69.88, H 6.79. Gef. C 70.01, H 6.91.

<sup>6)</sup> Friedl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. XII, 61.

<sup>7)</sup> Helv. chim. Acta 5, 743 [1922].

Die Dichte des Dimethyl-allylmercaptans beträgt gleich nach dem Destillieren 0.8935 (bei 18°) und ändert sich beim Stehen nur wenig: nach 3½-stdg. Erwärmen auf 100° beträgt sie 0.8987, nach 48-stdg. 0.9012. Destilliert man nunmehr, so geht der allergrößte Teil wieder bei 125—127° über; nur weniger als 20% folgen in dem Intervall bis gegen 150°.

3) Buten-(1)-thiol-(4),  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{SH}$ .

Aus Allylbromid über das Allylcarbinol  $\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$  nach Pariselle<sup>8)</sup> dargestelltes β-Vinyl-äthylibromid,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Br}$ , dessen Ausbeute leider sehr viel zu wünschen übrig lässt, liefert mit Ammoniumdithiocarbamat, mit dem es sich viel langsamer als 1) und 2) umsetzt (man muß über 1 Stde. unter zeitweiligem Anwärmen schütteln) ein gleichfalls nicht krystallisierendes Dithio-urethan. Von dem bei dessen alkalischer Spaltung resultierenden gelben Öl geht beim Destillieren nur wenig mehr als der dritte Teil bei der für 3) zu erwartenden Temperatur um 100° über; unter langsamer Temperatur-Steigerung destilliert ein weiterer Teil bis gegen 200°, dann bleibt ein schwarzer, zäher Rückstand. Beim nochmaligen Fraktionieren verflüchtigt sich das γ-Butenylmercaptan bei 98—103°.

0.0218 g Sbst.: 0.0437 g  $\text{CO}_2$ , 0.0177 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ . Ber. C 54.51, H 9.08. Gef. C 54.67, H 9.08.

Die Dichte (22°) beträgt 0.9087. Sie steigt schon bei 12-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur (etwa 20°) auf 0.9198, und wenn man das Präparat nunmehr destilliert, so geht bis 104° gar nichts, bei 115° etwa der zehnte Teil über, bis 250° kommt eine gelb gefärbte Hauptfraktion, und es hinterbleibt noch ein nicht unbedeutender dunkler Rückstand von zäher Beschaffenheit.

4) Penten-(1)-thiol-(5),  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.[\text{CH}_2]_3.\text{SH}$ .

Penten-(1)-ol-(5),  $\text{CH}_2:\text{CH}.[\text{CH}_2]_3.\text{OH}$ , wurde aus Allyl-malonester<sup>9)</sup> gewonnen und mit  $\text{PBr}_3$  in Gegenwart von Pyridin in das δ-Pentenylbromid,  $\text{CH}_2:\text{CH}.[\text{CH}_2]_3.\text{Br}$ , verwandelt. Das Bromid (Sdp. 125—128°, Ausbeute 55%) liefert in noch langsamer als bei 3) verlaufender Reaktion das nicht fest zu erhaltende Dithio-urethan; beim Erwärmen mit wäßrigem Alkali und Ansäuern der klaren Lösung wird ein oben auf schwimmendes Öl erhalten, das nach dem Abtrennen und Durchschütteln mit Wasser nunmehr untersinkt. Nach dem Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  geht der größere Teil bei 135—137° unter Hinterlassung eines höher siedenden Rückstandes als reines δ-Pentenylmercaptan fast farblos über.

0.0212 g Sbst.: 0.0458 g  $\text{CO}_2$ , 0.0187 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}$ . Ber. C 58.82, H 9.80. Gef. C 58.41, H 9.80.

Die Dichte (18.5°) beträgt 1.0748 und ändert sich beim Stehen bei Raum-Temperatur nur wenig. Nach 3½-stdg. Erwärmen auf 100° wird sie zu 1.0812, nach 48-stdg. zu 1.0830. Die stoffliche Änderung ist während dieser Zeit nur gering, denn beim Destillieren gehen um 135° fast 80% über, der Rest verflüchtigt sich, kaum einen Rückstand hinterlassend, bis 145°.

<sup>8)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 24, 322.

<sup>9)</sup> vergl. Helferich u. Schäfer, B. 57, 1911 [1924].

5) Cyclopentenyl-(1)-mercantan-(1), C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>.SH.

Zur Darstellung des Cyclopentenyl-dithiourethans wird eine Chlor-cyclopenten-Lösung in Toluol -- erhalten durch thermische Spaltung des Dicyclopentadiens beim langsamen Destillieren, Einleiten des Cyclopentadiens in eisgekühltes Toluol und Sättigen mit trocknem HCl-Gas -- mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt, 1 Mol Ammoniumdithiocarbonat zugegeben und geschüttelt, wobei sehr bald Entfärbung und Bildung von farblosem NH<sub>4</sub>Br eintritt<sup>10)</sup>. Man gießt in Wasser, äthert aus, saugt den Äther, dann im Hochvakuum das Toluol ab und spaltet das zurückbleibende gelbe Öl durch Erwärmen mit wäßrigem Alkali. Die klare alkalische Flüssigkeit scheidet beim Ansäuern ein gelbes Öl ab, von dem beim Destillieren die größere Hälfte bei 116--117° übergeht. Vom Rückstand verflüchtigen sich 50% bei 118--130°, dann bleibt eine zähe, schwarze Masse zurück. Der Siedepunkt des noch einmal überdestillierten Cyclopentenylmercaptans liegt scharf bei 116°.

0.0217 g Sbst.: 0.0480 g CO<sub>2</sub>, 0.0155 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>S. Ber. C 59.97, H 7.99. Gef. C 60.33, H 7.99.

Die Dichte (bei 19.5°) ist gleich 0.8947; sie steigt nach 3½-stdg. Stehenlassen bei 100° auf 0.9008, nach 48-stdg. auf 0.9108. Bei der Destillation bleibt nunmehr, indem bis 116° nicht ganz 80% übergehen, ein Rückstand von dem das allermeiste sich bis 130° verflüchtigt. Die relativ geringe Polymerisation erinnert also ganz an die des um 2 H-Atome reicherer offenen Pentenylmercaptans. Das dem Mercantan entsprechende Dicyclopentenylsulfid konnten wir leicht erhalten, als wir eine wie oben hergestellte Lösung von Cyclopentenylchlorid in Toluol mit einer alkohol. Lösung von etwa 2 Molen kryst. Natriumsulfid tropfenweise unter Kühlung versetzten, ½ Stde. auf dem Wasserbade erwärmen, in Wasser gossen, ausätherten und fraktionierten. Farblose Flüssigkeit von lauch-artigem Geruch, die unter 16 nm bei 112° siedet.

0.0369 g Sbst.: 0.0982 g CO<sub>2</sub>, 0.0276 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>S. Ber. C 72.20, H 8.48. Gef. C 72.58, H 8.32.

Die Anlagerung von HCl an die Doppelbindungen ließ sich bislang nicht durchführen, wohl aber die von J.CH<sub>3</sub> an den Schwefel: sie erfolgt am besten bei mehrtätigem Stehen in der Kälte und führt zu einem aus Methanol mit Äther fällbaren gelben Sulfiniumjodid vom Zers.-Pkt. 204°.

<sup>10)</sup> Ohne Alkohol-Zusatz findet eine Reaktion nicht statt.