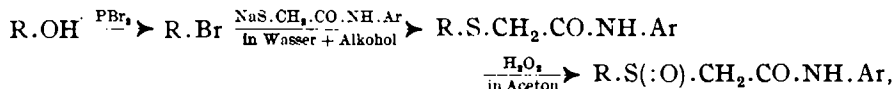


**364. Nils Hellström und Tore Lauritzson:**  
**Über Alkyl-thioglykolsäure-anilide bzw. -*p*-toluidide und entsprechende Thionyl-Verbindungen.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochschule Stockholm.]  
 (Eingegangen am 8. Juli 1936.)

Besonders in der letzten Zeit beschäftigte man sich mit der Charakterisierung der Alkanole und Alkylbromide durch Überführen in leicht identifizierbare Verbindungen. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag auf diesem Gebiet liefern.

Nach dem Schema:



wo  $\text{R} = \text{CH}_3-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5-$ , *prim.*  $\text{C}_3\text{H}_7-$ , *sek.*  $\text{C}_3\text{H}_7-$ , *prim.*  $n\text{-C}_4\text{H}_9-$ , *sek.*  $n\text{-C}_4\text{H}_9-$ , *prim.-iso-*  $\text{C}_4\text{H}_9-$  und  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5-$ , *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$  war, haben wir die Alkyl-thioglykolsäure-anilide<sup>1)</sup> bzw. -toluidide<sup>1)</sup> und ihre Sulfoxyde dargestellt. Nur in einem Falle versagte die Umsetzung des Bromids mit dem Mercaptid, nämlich bei dem *tert.* Butylbromid<sup>2)</sup>. Hier verlief die Umsetzung so, daß das Bromid unter Verbrauch von Alkali unter Gasentwicklung zersetzt und das Anilid bzw. Toluidid unverbraucht zurückgewonnen wurde.

In der Tab. 1 sind die Schmelzpunkte, die Ausbeuten an reinen Produkten und die Ergebnisse der S-<sup>3)</sup> und N-Analysen<sup>4)</sup> der Anilid-Verbindungen und in der Tab. 2 dasselbe für die Toluidid-Verbindungen mitgeteilt (die ber. Werte sind eingeklammert).

Tabelle 1.

Alkyl	Schmp. °	Ausb. %	Sgef.	Ngef.	Schmp. °	Ausb. %	Sgef.	Ngef.
			Sulfide				Sulfoxyde	
$\text{CH}_3-$ <sup>5)</sup> . . . . .	77—78	80	17.62 (17.70)	7.86 (7.73)	136—137	60	16.23 (16.26)	7.25 (7.11)
$\text{C}_2\text{H}_5-$ . . . . .	58—59	60	16.35 (16.43)	7.25 (7.18)	160—161	60	15.15 (15.18)	6.68 (6.63)
<i>prim.</i> $\text{C}_3\text{H}_7-$ . . . .	55.5—56	60	15.23 (15.33)	6.82 (6.70)	137.5—138	75	14.11 (14.24)	6.26 (6.22)
<i>sek.</i> $\text{C}_3\text{H}_7-$ . . . . .	66.5—67	80	15.28 (15.33)	6.95 (6.70)	157—158	92	14.19 (14.24)	6.33 (6.22)
<i>prim.</i> $n\text{-C}_4\text{H}_9-$ . . .	Öl	—	nicht analysiert		143.5—144	45*)	13.35 (13.40)	6.02 (5.86)
<i>sek.</i> $n\text{-C}_4\text{H}_9-$ . . . .	Öl	—	nicht analysiert		127—128	20*)	13.49 (13.40)	6.06 (5.86)
<i>prim. iso-</i> $\text{C}_4\text{H}_9-$ . .	45—46	75**)	14.27 (14.36)	6.48 (6.28)	145—146	84***)	13.51 (13.40)	5.95 (5.86)

\*) Ausbeute auf das Anilid berechnet. \*\*) 2-mal umkrystallisiert. \*\*\*) 3-mal umkrystallisiert.

<sup>1)</sup> vergl. H. Beckurts u. G. Frerichs, Journ. prakt. Chem. (N. F.) **74**, 25 [1906].

<sup>2)</sup> In der folgenden Mitteil. (S. 2003) wird ein Verfahren zur Darstellung der betreffenden Butyl-Verbindungen berichtet. <sup>3)</sup> Nach P. Klason. <sup>4)</sup> Nach Dumas.

<sup>5)</sup> Statt des Bromids wurde methylschwefelsaures Kalium verwendet.

Tabelle 2.

Alkyl:	Schmp. °	Ausb. %	S <sub>gef.</sub>	N <sub>gef.</sub>	Schmp. °	Ausb. %	S <sub>gef.</sub>	N <sub>gef.</sub>
	Sulfide				Sulfoxyde			
CH <sub>3</sub> <sup>5)</sup> . . . . .	102—103	70	16.28 (16.43)	7.30 (7.18)	173—174	50	15.09 (15.18)	6.71 (6.63)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> — . . . . .	81—82	65	15.42 (15.33)	6.91 (6.70)	174—175	60	14.24 (14.24)	6.45 (6.22)
<i>prim.</i> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> — . .	78—79	72	14.30 (14.36)	6.33 (6.28)	147—148	91	13.34 (13.40)	5.90 (5.86)
<i>sek.</i> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> — . . . .	65—66	83	14.31 (14.36)	6.35 (6.28)	148—149	91	13.32 (13.40)	5.97 (5.86)
<i>prim.</i> <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> — .	61—62	61	13.43 (13.52)	6.03 (5.91)	146—147	70	12.70 (12.66)	5.64 (5.53)
<i>sek.</i> <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> — . . .	56—57	53	13.40 (13.52)	6.07 (5.91)	145—146	58	12.65 (12.66)	5.62 (5.53)
<i>prim.</i> <i>iso</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> — .	85—86	65	13.39 (13.52)	6.09 (5.91)	141—142	61	12.61 (12.66)	5.59 (5.53)

Wie ersichtlich, verliefen die Umsetzungen mit einigermaßen guten Ausbeuten, und die Substanzen waren im allgemeinen schon nach einer Umkrystallisation analysenrein und zeigten ihre höchsten Schmelzpunkte.

Um zu prüfen, inwieweit ein Nachweis der verschiedenen Alkylbromide in einem Gemisch durch Destillation und zum Schluß mit Hilfe der Thioglykolsäure-Verbindungen durchführbar ist, wurde ein Gemisch der Propyl- und Butylbromide durch Destillation in verschiedene Fraktionen zerlegt und die Zusammensetzungen dieser Fraktionen durch Umsetzung mit dem Natriummercaptid des *p*-Thioglykolsäure-toluidids ermittelt.

Wie aus der Tab. 3 unten ersichtlich, wurden einigermaßen richtige Ausbeuten bei der Destillation erhalten; sehr befriedigend war die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den erwarteten Schmelzpunkten in den Fällen, wo den Siedepunkten gemäß reine Bromide vorliegen sollten. In dem Fall, wo ein Gemisch von *prim.* Propylbromid und dem mit Natriumtoluidid nicht reagierenden *tert.* Butylbromid vorlag, wurden nur die Sulfid- und die Sulfoxyd-Verbindungen des *prim.* Propyls erhalten. Andererseits war es uns nicht möglich, aus dem Gemisch von *prim.* *iso*-Butyl- und *sek.* *n*-Butylbromid irgendein reines Sulfid darzustellen.

### Beschreibung der Versuche.

Die verwendeten Alkohole (Kahlbaum) wurden zur Kontrolle fraktioniert. Die Bromide wurden nach C. R. Noller und R. Dinsmore<sup>6)</sup> mit Phosphortribromid dargestellt. Siedepunkte und Ausbeuten zeigt die Tabelle:

Alkyl . . .	<i>prim.</i> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	<i>sek.</i> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	<i>prim.</i> <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	<i>sek.</i> <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	<i>prim.</i> <i>iso</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	<i>tert.</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -
Alkohol .	95.5—97°	81.8—83.8°	115.8—117°	98.2—99.1°	106.2—107°	80.5—82.1°
Alkylbromid . .	69—71°	59—62°	100—102°	89—91°	89—90°	70—72°
Ausbeute (%) . .	59	91	61	80	80	87

<sup>6)</sup> C. R. Noller u. R. Dinsmore, Organ. Syntheses **13**, 20 [1933].

Das Thioglykolsäure-anilid wurde nach G. Schuster<sup>7)</sup>, aber in etwas veränderter Weise dargestellt, indem das Gemisch von Thioglykolsäure und Anilin 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. auf 150° in Stickstoff-Atmosphäre erhitzt wurde. Nach Fällung aus ammoniakalischer Lösung mit 15-proz. Salzsäure unter Eiskühlung und über Schwefelsäure getrocknet, zeigte das Anilid den Schmp. 109.5—110°.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ONS. Ber. N 8.38, S 19.18, Jod-Äquiv.-Gew. 167.1.

Gef. „ 8.45, „ 19.18, „ „ 168.9.

Das Thioglykolsäure-toluidid wurde in derselben Weise dargestellt. Schmp. 125—126°.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ONS. Ber. N 7.73, S 17.70, Jod-Äquiv.-Gew. 181.2.

Gef. „ 7.79, „ 17.68, „ „ 183.0.

5 g Thioglykolsäure-anilid, 12 ccm 2.5-n. Natronlauge, 4.5 g methylschwefelsaures Kalium und 15 ccm Wasser wurden auf dem kochenden Wasserbade in Stickstoff-Atmosphäre <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stde. erhitzt, abgekühlt und das abgeschiedene Methyl-thioglykolsäure-anilid aus Petroläther umkrystallisiert<sup>8)</sup>.

In derselben Weise wurden die anderen Sulfid-Verbindungen dargestellt. Dabei wurde aber das methylschwefelsaure Kalium durch die Bromide und das Wasser durch Alkohol ersetzt. Nach beendeter Erhitzen unter Rückfluß wurde Wasser zugesetzt und das abgeschiedene Sulfid wie oben aufgearbeitet.

Bei einem Versuch mit *tert.* Butylbromid und Natriumthioglykolsäure-anilid wurden 82% des angewandten Anilids zurückgewonnen. Bei einem ähnlichen Versuch mit Natriumthioglykolsäure-toluidid wurden 90% Toluidid zurückgewonnen. Bei diesen Versuchen entwich ein Gas, das nicht näher untersucht wurde.

Folgende Tabelle zeigt das Ergebnis einiger Vorversuche mit je 2 g *sek.* Propyl-thioglykolsäure-anilid und 2.2 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd in rund 10 ccm Aceton.

Temp. ° .....	3—4	3—4	3—4	20	50
Zeit (Stdn.) .....	48	12	6	48	2
Ausbeute an Sulfoxyd in %.	82	80	42	45	0

Wie ersichtlich muß man bei niedriger Temperatur arbeiten; die Ausbeute war dann nach 12 Stdn. ebensogut wie nach 48 Stdn. Bei der Darstellung der Thionyl-Verbindungen wurde deshalb die auskrystallisierte Verbindung nach 12 Stdn. bei 3—4° abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Die entsprechenden Toluidid-Verbindungen wurden in ganz analoger Weise dargestellt und gereinigt.

Die Destillation des Alkylbromid-Gemisches wurde von Hrn. Civilingenieur Åke Linder unter Verwendung eines besonderen Destillationsapparats bei gewöhnlichem Druck ausgeführt<sup>9)</sup>. Die Ergebnisse zeigt Fig. 1. Die Siedepunkte (nach den Bestim-

<sup>7)</sup> Journ. Pharmac. Chim. [8] 17, 33 [1933].

<sup>8)</sup> Die Schmp. und die Ergebnisse der Analysen finden sich in den Tab. 1 und 2. Dies gilt auch für die folgenden Verbindungen.

<sup>9)</sup> Hierfür sprechen wir unseren besten Dank aus. Hr. Linder hat uns mitgeteilt, daß er eine nähere Beschreibung des Apparats in der Teknisk Tidskrift mitzuteilen beabsichtigt.

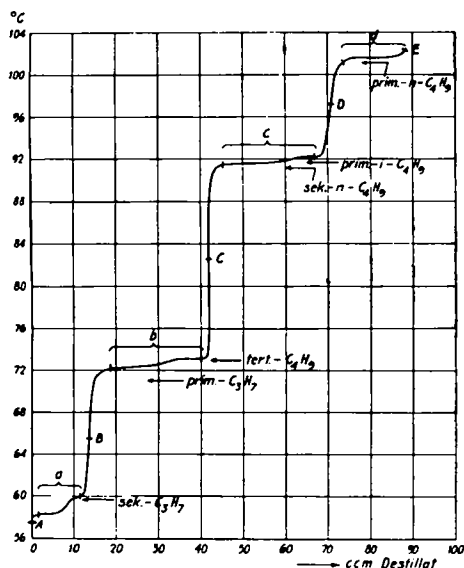


Fig. 1.

warteten Sulfiden, Schmp.  $R_s$ . Zur Kontrolle wurden noch in 2 Fällen die Thionyl-Verbindungen hergestellt. Die bei diesen erhaltenen Schmelzpunkte sind unter  $P_t$ ,  $M_t$  bzw.  $R_t$  angegeben.

Tabelle 3.

Frakt.	Alkyl	x	y	z	$P_s$	$M_s$	$R_s$	$P_t$	$M_t$	$R_t$
a	sek. $C_3H_7$ -...	13.9	13.5	9.0	65—66°	65—66°	65—66°	148—149°	148—149°	148—149°
	prim. $C_3H_7$ -	8.4				79—80°	78—79°		147—148°	147—148°
b			32.0	28.5	21.5	78—79°		146—147°		
	tert. $C_4H_9$ - <sup>13)</sup>	23.6				—	87—88°		—	—
	prim. iso- $C_4H_9$ -	15.3				—	85—86°		—	—
c			31.2	29.5	25.0	63—66°		—		
	sek. n- $C_4H_9$ -	15.9				—	56—57°		—	—
d	prim. n- $C_4H_9$ -	16.6	16.5	15.5	60—61°	60—61°	61—62°	—	—	—

Wie bei den oben beschriebenen Versuchen wurde auch bei der Bearbeitung der verschiedenen Bromid-Fractionen verfahren. Die eine Hälfte der erhaltenen Sulfid-Verbindung wurde in einigen Fällen zur Kontrolle direkt zu Sulfoxyd mit Wasserstoffperoxyd wie beschrieben oxydiert und die andere Hälfte aus Petroläther umkristallisiert. Ein Versuch mit der prim. Propyl- und tert. Butylbromid enthaltenen Fraktion wurde in folgender Weise ausgeführt: 3.00 g Thioglykolsäure-toluidid wurden mit 6.70 ccm 2.5-n. NaOH versetzt und nach Zugabe von 5.00 g Bromidmischung wurden rund 7 ccm

mungen von E. L. Skau und R. McCullough<sup>10)</sup> und A. Michael und F. Zeidler<sup>11)</sup> [tert. Butylbromid]) der reinen Bromide sind zum Vergleich durch Pfeile in der Figur angegeben. Für die Herstellung des zur Destillation gelieferten Gemisches wurden x ccm<sup>12)</sup> der verschiedenen Bromide verwendet. Bei der Destillation wurden y ccm, den Kurven-ästen A—B, B—C usw. entsprechend erhalten, und schließlich wurden als separate Fraktionen z ccm, den fast waagerechten Kurventeilen a, b usw. entsprechend, gesammelt. Diese Werte sind in der Tab. 3 zusammengestellt; dort finden sich auch die Schmelzpunkte ( $P_s$ ) der aus diesen Fraktionen hergestellten Sulfid-Verbindungen des Thioglykolsäure-toluidids, sowie die Mischschmelzpunkte ( $M_s$ ) dieser Substanzen mit den er-

<sup>10)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 57, 2439 [1935].

<sup>11)</sup> A. 393, 107 [1912].

<sup>12)</sup> Leider wurde bei der Destillation das Destillat nicht gewogen, sondern volumetrisch abgemessen. Deshalb sind die Mengen durchgehend in ccm angegeben.

<sup>13)</sup> Über die Darstellung des tert. Butyl-thioglykolsäure-toluidids siehe die folgende Arbeit, S. 2003.

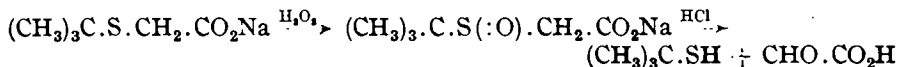
Alkohol zugesetzt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Nachdem das Gemisch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade wie üblich erhitzt worden war, wurde das abgeschiedene Sulfid nach dem Erkalten abgesaugt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Alkohol auf 50 ccm verdünnt; 4.00 ccm dieser Lösung verbrauchten 3.92 ccm 0.1014-*n.* Jod. Hieraus berechnet sich, daß 2.10 g Thioglykolsäure-toluidid während der Umsetzung verbraucht worden sind. Wird vorausgesetzt, daß das Toluidid nur von dem *prim.* Propylbromid verbraucht wird, so entspricht der beobachtete Verbrauch 1.5 g *prim.* Propylbromid, und es sollte dann im Gemisch 3.5 g *tert.* Butylbromid, d. h. 70%, vorliegen. Das Gemisch der Bromide (11.7 g bzw. 28.35 g) enthielt tatsächlich 29 bzw. 71% der Bromide.

### 365. Nils Hellström und Tore Lauritzson: Über *tert.* Butyl-thioglykolsäure und verwandte Verbindungen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochschule Stockholm.]  
(Eingegangen am 8. Juli 1936.)

In der voranstehenden Arbeit<sup>1)</sup> wurde erwähnt, daß das *tert.* Butylbromid bei der Einwirkung von Natriumthioglykolsäure-anilid bzw. -toluidid unter Gasentwicklung und Alkaliverbrauch zersetzt wird. Auch einige Vorversuche, das betreffende Bromid mit sekundärem Natriumthioglykolat in Wasser- oder Wasser-Alkohol-Gemischen umzusetzen, versagten. Da also die betreffenden *tert.* Butylsulfid-Verbindungen sich nicht in üblicher Weise darstellen ließen, wurde ein anderer Weg zur Darstellung der *tert.* Butyl-thioglykolsäure geprüft, nämlich die direkte Umsetzung des Alkohols mit Thioglykolsäure<sup>2)</sup>. Dies gelang auch, während die Propyl- und die anderen Butylalkohole in dieser Weise nicht reagierten.

Die *tert.* Butyl-thionylessigsäure wurde dargestellt und durch Destillation einer wäßr. Lösung der Säure das *tert.* Butyl-mercaptan gewonnen<sup>3)</sup>:



Dieses Mercaptan, welches erst neulich in reiner Form durch Umsetzung der Grignard-Verbindung des Bromids mit Schwefel usw. von H. Rheinboldt, F. Mott und E. Motzkus<sup>4)</sup> und über *tert.*-Butyl-iso-thioharnstoff von H. J. Backer und P. L. Stedehouder<sup>5)</sup> dargestellt worden ist, läßt sich also in einfacher Weise über die *tert.* Butyl-thioglykolsäure darstellen.

<sup>1)</sup> B. **69**, 1999 [1936].

<sup>2)</sup> vergl. B. Holmberg, Journ. prakt. Chem. (N. F.) **141**, 93 [1934].

<sup>3)</sup> Betr. der Zersetzungen der Sulfoxyde s. u. a. bei K. Jönsson, Dissertat. Lund 1929 sowie E. Larsson u. K. Jönsson, B. **67**, 1263 [1934].

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. (N. F.) **184**, 257 [1932].

<sup>5)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas [4] **52**, 448 [1933].