

Zum Schluss darf ich es nicht unterlassen, meinen Assistenten Hrn. Dr. Erich Kolshorn und Hrn. Dr. Oskar Isay meinen herzlichsten Dank auszusprechen, welche mich mit grosser Sachkenntniss und Hingebung bei dieser grossentheils recht mühsamen Untersuchung unterstützt haben.

101. Theodor Posner:

Beiträge zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen.

II. Ueber die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 20. Januar 1905.)

Nachdem ich in einer Reihe von Arbeiten gezeigt habe, dass in ungesättigten Ketonen, gleichgültig, ob ihre Ketogruppe sich mit Mercaptanen condensirt oder nicht, stets die Doppelbindungen mit grosser Leichtigkeit ein Molekül Mercaptan addiren, habe ich andere ungesättigte Verbindungen in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Es schien mir nämlich von Interesse, nachdem ich einen gesetzmässigen Einfluss der Doppelbindung auf die Reactionsfähigkeit der benachbarten Ketogruppe festgestellt hatte, zu prüfen, ob auch umgekehrt die Doppelbindung von der benachbarten Ketogruppe beeinflusst wird und ob sie die Fähigkeit, Mercaptane zu addiren, vielleicht nur dieser Nachbarschaft verdankt.

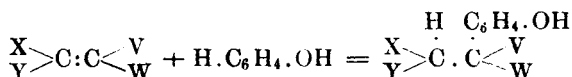
Während die diesbezügliche Untersuchung ungesättigter Säuren und Aldehyde noch nicht abgeschlossen ist, möchte ich heute schon kurz mittheilen, dass sich bei der Untersuchung ungesättigter Kohlenwasserstoffe gezeigt hat, dass diese im allgemeinen ganz leicht Mercaptan zu addiren vermögen. Diese Eigenschaft der Doppelbindung ist also nicht durch die Nachbarschaft einer Ketogruppe bedingt. Dies wurde in einer ganzen Reihe von Fällen bei den verschiedensten Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindungen nachgewiesen. Da die primär erhaltenen Anlagerungsproducte — Flüssigkeiten, die sich bei kleinen Mengen nicht analysenrein erhalten liessen — zur näheren Untersuchung wenig geeignet waren, so wurden sie mit Kaliumpermanganat oxydirt, wobei sich in vielen Fällen Sulfone als gut krystallisirte Körper ergaben, die durch die Analyse als die erwarteten Oxydationsproducte der vermutheten Sulfide nachgewiesen wurden.

In scheinbarem Gegensatz zu der Annahme, dass alle Olefine Mercaptane zu addiren vermögen, steht es, dass trotz verschieden-

artigster Modification der Versuchsbedingungen weder aus Stilben, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, noch aus Diphenylbutadiën, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, Mercaptanadditionsproducte erhalten werden konnten. In Wirklichkeit steht dies aber völlig im Einklang mit der früher von mir gemachten Beobachtung, dass eine Anhäufung von Phenylgruppen die Reaction der verschiedensten Complexe mit Mercaptanen erschwert. In Uebereinstimmung hiermit lagern Styrol, $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$, und Phenylbutadiën, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH_2$, die sich von den vorhergenannten Kohlenwasserstoffen nur durch den Mindergehalt einer Phenylgruppe unterscheiden, noch glatt Mercaptan an.

Mit Ausnahme der beiden obengenannten Kohlenwasserstoffe gelang es bei allen untersuchten festen oder flüssigen Olefinen leicht, Mercaptan zu addiren. Dagegen konnten beim Aethylen gar keine, beim Propylen nur äusserst geringe Mengen von schwefelhaltigen Derivaten beobachtet werden. Wahrscheinlich stellt dies jedoch keine Ausnahme dar, sondern die normale Reaction findet bei den Gasen nur deshalb nicht statt, weil es in Folge der Schwerlöslichkeit der Gase in den verwendbaren Lösungsmitteln nicht möglich ist, molekulare Mengen von Mercaptan und Olefin zusammenzubringen.

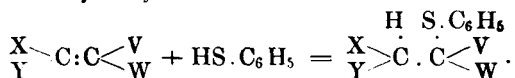
Ausser der einfachen Feststellung der Thatsache, dass Olefine Mercaptan addiren, waren noch einige Fragen secundärer Natur zu beantworten. So giebt Königs¹⁾, dem es zuerst gelang, Phenole an ungesättigte Kohlenwasserstoffe anzulagern, an, dass diese Anlagerung nicht, wie man vermuthen sollte, vermittelst des Hydroxylwasserstoffs, sondern vermittelst eines Kernwasserstoffs vor sich geht, sodass nicht Phenylalkyläther, sondern im Kern alkylierte Phenole entstehen



Hieraus erwuchs die Frage, ob Thiophenol sich an Olefine nach Art der Phenole, d. h. mit einem Kernwasserstoff, oder nach Art der übrigen Mercaptane, d. h. mit dem Sulfhydroxylwasserstoff addirt. Im ersteren Falle muss das entstandene Additionsproduct noch Mercaptannatur besitzen und kann bei der Oxydation das entsprechende Disulfid oder die Sulfinsäure oder die Sulfonsäure bilden. Die Analyse der Oxydationsproducte zeigt nun durchweg, dass bei der Oxydation zwei Atome Sauerstoff aufgenommen worden sind. Hiernach kann weder Disulfid noch Sulfonsäure vorliegen, sondern von den drei genannten Möglichkeiten bliebe nur die Sulfinsäurebildung übrig. Als Sulfinsäuren mussten jedoch die Oxydationsproducte alkalilöslich sein, was nicht der Fall ist. Bei der Addition entstehen also Sulfide und

¹⁾ Diese Berichte 25, 2649 [1892].

die Oxydationsproducte sind Sulfone, d. h. die Addition findet vermittelt des Sulhydroxylwasserstoffes statt:



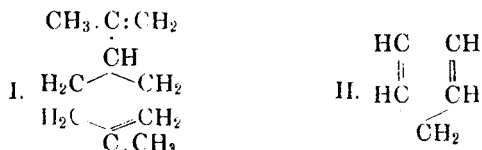
Weiterhin war zu entscheiden, in welchem Sinne die Olefine bei der Addition von Mercaptan in Reaction treten. Bei den meisten untersuchten Kohlenwasserstoffen steht nämlich die Doppelbindung zwischen zwei verschiedenen hydrirten Kohlenstoffatomen, sodass bei der Addition immer zwei isomere Sulfide entstehen können. Zur Beantwortung dieser Frage wurde folgender Weg eingeschlagen. Nach der bekannten Regel von Markownikow wird bei Anlagerung von Halogenwasserstoff das Halogen an das weniger hydrirte Kohlenstoffatom gebunden. Werden solche Halogenverbindungen nach der allgemeinen Darstellungsweise der Sulfone von Otto in alkoholischer Lösung mit alkylsulfinsaurem Natrium gekocht, so wird das Halogen gegen die Sulfongruppe ausgetauscht, sodass Letztere ebenfalls an das weniger hydrirte Kohlenstoffatom zu stehen kommt. Die auf diese Weise hergestellten Sulfone müssen mit den durch Behandlung mit Mercaptan und nachherige Oxydation erhaltenen identisch sein, falls sich die Mercaptane in gleichem Sinne an die Doppelbindungen addiren wie die Halogenwasserstoffsäuren. Findet dagegen die Mercaptananlagerung im umgekehrten Sinne statt, so müssen die nach den beiden genannten Methoden erhaltenen Sulfone sich als verschieden erweisen. Wie folgende kleine Tabelle zeigt, liefern beide Darstellungsweisen verschiedene Körper:

Darstellungsweise	Aus Trimethyl- äthylen	Aus Styrol	Aus Dihydro- camphen
I. Mercaptananlagerung und nachherige Oxydation	Schmp. 32°	Schmp. 58°	Schmp. 73°
II. Halogenwasserstoffanlagerung und Austausch von Halogen gegen Sulfongruppe	Schmp. 70°	Schmp. 115°	Schmp. 75°, gem. Schmp. 60°

Hiernach ist anzunehmen, dass der Mercaptanrest allgemein an das am meisten hydrirte Kohlenstoffatom gebunden wird.

Ein directer Beweis für die Constitution der in dieser Arbeit dargestellten Sulfone liess sich leider nicht erbringen, weil die entsprechenden Halogenverbindungen, die zu ihrer Synthese nach der Otto'schen Methode hätten führen können, im allgemeinen nicht bekannt sind. Die sich ergebende Regel soll daher nur mit allem Vorbehalt gegeben werden.

Analog meinen früheren Beobachtungen über die gegenseitige Beeinflussung zweier Carbonylgruppen, war es von vornherein wahrscheinlich, dass auch mehrere Doppelbindungen im Molekül sich gegenseitig behindern würden. Dies scheint auch thatsächlich der Fall zu sein, doch konnte eine bestimmte Gesetzmässigkeit nicht aufgefunden werden. Von den 15 untersuchten Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen lieferten nur zwei, nämlich Limonen (I) und Cyclopentadien (II), Disulfone. während bei allen übrigen nur eine Doppel-



bindung reagierte. Beiläufig waren bei den zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen die Ausbeuten durchweg sehr schlechte, während bei denjenigen mit nur einer Doppelbindung die Reaction fast stets sehr glatt verlief.

Die Addition von Mercaptan an die Olefine wurde meist bei Gegenwart von Eisessig und concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. In manchen Fällen fand dieselbe aber auch ohne jeden Zusatz statt, so bei Phenylbutadien, Styrol und Penta- dien. Bei Hexylen und Diallyl erwies sich sogar ein solcher Zusatz als schädlich. Auch bei Gegenwart von Kaliumhydrat oder Cyan- kalium wurden Additionsversuche ausgeführt, jedoch ohne Erfolg.

Experimenteller Theil.

1. Aliphatische Olefine.

Aethylen, Propylen. Wie schon in der Einleitung erwähnt, gelang es nicht, aus den gasförmigen Olefinen Aethylen und Propylen die zugehörigen Sulfide oder Sulfone zu erhalten¹⁾.

Eine bei dieser Gelegenheit beobachtete eigenthümliche Umlagerung möge nebenbei erwähnt werden. Bei der Reaction zwischen Propylen und Benzyl- mercaptan wurde eine äusserst kleine Menge glänzender, farbloser Krystalle vom Schmp. 138° erhalten, die zur näheren Untersuchung nicht hinreichten, aber möglicher Weise eines der beiden möglichen Propylbenzylsulfone dar- stellen konnten.

Zur vergleichswisen Darstellung der Benzylsulfone wurde nun Propyl- bzw. Isopropyl-Jodid mit äquimolekularen Mengen von benzylsulfonsaurem Natrium 8 Stunden in alkoholischer Lösung gekocht. Der Alkohol wurde

¹⁾ Ueber die näheren Arbeitsbedingungen bei allen resultatlos verlaufenen Versuchen siehe J. S. Tscharno, Inaugural-Dissertation, Greifswald 1904.

dann zu 2_3 abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. In beiden Fällen trat bald reichliche Krystallisation ein. Die abfiltrirten Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und zeigten merkwürdiger Weise in beiden Fällen denselben Schmp. 87—88°; auch durch den gemischten Schmelzpunkt zeigten sie sich identisch. Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Umlagerung ist die, dass das benzylsulfin-saure Natrium auf das eine der beiden Jodide Jodwasserstoff abspaltend gewirkt hat, und dass sich dann die frei gewordene Sulfin-säure in umgekehrtem Sinne an die Doppelbindung angelagert hat.

Eine derartige alkaliähnliche Wirkung des sulfin-sauren Salzes ist schon mehrfach beobachtet worden¹⁾. Ob schliesslich ein *n*-Propyl- oder Isopropyl-Benzylsulfon resultirte, liess sich nicht entscheiden. Ein Versuch, das eine der beiden möglichen Sulfone mit Sicherheit aus benzylsulfin-saurem Silber in ätherischer Lösung zu erhalten, gab kein Resultat. Es konnte also auch über die Zusammensetzung des bei 138° schmelzenden Körpers keine Aufklärung gefunden werden. Das aus Normalpropyljodid erhaltene Benzylsulfon wurde analysirt.

0.1260 g Sbst.: 0.1439 g BaSO₄.

C₁₀H₁₄O₂S. Ber. S 16.1. Gef. S 15.7.

Trimethyläthylen, Amylen. Es gelang unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nicht, Aethylmercaptan an dieses Olefin zu addiren. Dagegen konnten Thiophenol, sowie Benzylmercaptan glatt angelagert werden.

Löst man 3.5 g Trimethyläthylen, (CH₃)₂C:CH.CH₃, und 5 g Thiophenol in 25 ccm Eisessig und fügt unter Kühlung 5 g concentrirte Schwefelsäure zu, so scheidet sich die Flüssigkeit unter Hellfärbung in zwei Schichten. Nach zweiwöchentlichem Stehen und öfterem Umschütteln wurde in Wasser gegossen und mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Letztere Schicht wurde unter Kühlung mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat geschüttelt, bis auch nach längerem Schütteln ein deutlicher Ueberschuss des Letzteren sichtbar blieb. Dann wurde bis zur Entfärbung Schwefligsäuregas eingeleitet und schliesslich die abgetrennte Tetrachlorkohlenstoffschicht verdunstet.

Es wurden in guter Ausbeute farblose, matte Blättchen erhalten, die in Chloroform, Eisessig und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich waren und, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 32° besaßen.

Derselbe Körper entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn man an Stelle des reinen Trimethyläthylens das käufliche Amylens verwendet. Es ist

Trimethyläthyl-phenyl-sulfon (2-Phenylsulfon-3-methylbutan),
(CH₃)₂CH.CH(SO₂.C₆H₅).CH₃.

0.1748 g Sbst.: 0.4011 g CO₂, 0.1192 g H₂O. — 0.1434 g Sbst.: 0.1604 g BaSO₄.

¹⁾ Otto, Journ. für prakt. Chem. [2] 53, 10.

$C_{11}H_{16}O_2S$. Ber. C 62.3, H 7.6, S 15.1.

Gef. » 62.6, » 7.5, » 15.3.

Behufs Aufklärung der Constitution dieses Sulfons wurde durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Amylen der Ester des Dimethyläthylcarbinols von der Formel $(CH_3)_2.CBr.CH_2.CH_3$ dargestellt. Dieser wurde nach Otto in alkoholischer Lösung mit benzylsulfinsaurem Natrium mehrere Stunden gelinde gekocht. Nach dem Eindampfen wurde zum Rückstand Wasser gesetzt und ausgeäthert. Aus dem Aether krystallisirten farblose Prismen vom Schmp. 70° . Diese mussten nach der Darstellung

Dimethyl-äthyl-methyl-Phenyl-Sulfon (2-Phenylsulfon-2-methylbutan),
 $(CH_3)_2C(SO_2.C_6H_5).CH_2.CH_3$,

sein. Sie waren total verschieden von obigem Sulfon, dessen Constitution hieraus mit grösster Wahrscheinlichkeit hervorgeht.

3.5 g Amylen und 6 g Benzylmercaptan wurden wie vorher in Eis-essig-Schwefelsäure stehen gelassen, in Wasser gegossen und nach dem Ausschütteln mit Chloroform das in Letzterem gelöste Sulfid oxydirt. Es resultirten in reichlicher Menge farblose, warzenförmig gruppirte Nadeln, die in Eisessig, warmem Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Wasser schwer löslich waren und, zwei Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. $58-59^\circ$ zeigten. Es ist

Trimethyläthyl-benzyl-sulfon (2-Benzylsulfon-3-methylbutan),
 $(CH_3)_2CH.CH(SO_2.C_7H_7).CH_3$.

0.1398 g Sbst.: 0.1463 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{18}O_2S$. Ber. S 14.2. Gef. S 14.3.

2. Aromatische Olefine.

Styrol, $C_6H_5.CH:CH_2$. Da dieser Kohlenwasserstoff bei Gegenwart starker Säuren sich leicht polymerisirt, wurden 10 g Styrol mit der äquimolekularen Menge Thiophenol ohne weiteren Zusatz stehen gelassen. Nach 10 Tagen bestand die klare, kaum noch nach Mercaptan riechende Flüssigkeit, wie die Oxydation zeigt, im wesentlichen aus *Phenyläthyl-phenyl-sulfid*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.S.C_6H_5$. Durch Oxydation in Tetrachlorkohlenstofflösung wurden in guter Ausbeute farblose Blättchen erhalten, die in Tetrachlorkohlenstoff, heissem Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser schwer löslich waren. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigten sie den Schmp. 58° . Sie erwiesen sich als

Phenyläthyl-phenyl-sulfon (1-Phenylsulfon-2-phenyläthan),
 $C_6H_5.CH_2.CH_2.SO_2.C_6H_5$.

0.1673 g Sbst.: 0.4177 g CO_2 , 0.0840 g H_2O . — 0.1774 g Sbst.: 0.1635 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}O_2S$. Ber. C 68.3, H 5.7, S 13.0.

Gef. » 68.1, » 5.6, » 12.7.

Zur Aufklärung der Constitution dieses Sulfons wurde aus Styrol durch Bromwasserstoffaddition α -Bromäthylbenzol, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2$, dargestellt und durch Kochen mit benzolsulfinsaurem Natrium in

α -Methylbenzyl-phenyl-sulfon (1-Phenylsulfon 1-phenyläthan),
 $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$,

umgesetzt. Dieses bildete farblose, würfelförmige Krystalle, die in heissem Alkohol, Eisessig und Chloroform ziemlich leicht löslich waren und, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 115° zeigten.

0.1857 g Sbst.: 0.1799 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}O_2S$. Ber. S 13.0. Gef. S 13.3.

Aus der Verschiedenheit dieser beiden Körper folgt ihre Constitution mit grösster Wahrscheinlichkeit,

Methovinyl-benzol, $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH_2$. 7 g Methovinylbenzol und 6.5 g Thiophenol wurden in Eisessig-Schwefelsäure eine Woche stehen gelassen und das entstandene Sulfid in Chloroformlösung in gewohnter Weise oxydirt. Es ergaben sich farblose Blättchen, die in Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol leicht löslich, in Wasser sehr schwer löslich waren und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 94° schmolzen. Dieselben bestehen aus

Methyl-phenyl-äthyl-Phenyl-Sulfon (1-Phenylsulfon-2-phenylpropan).

$C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$.

0.1572 g Sbst.: 0.3994 g CO_2 , 0.0890 g H_2O . — 0.1726 g Sbst.: 0.1872 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{16}O_2S$. Ber. C 69.2, H 6.2, S 12.3.

Gef. » 69.3, » 6.2, » 12.5.

Aus Methovinylbenzol und Benzylmercaptan entstand in ganz analoger Weise

Methyl-phenyl-äthyl-Benzyl-Sulfon (1-Benzylsulfon-2-phenylpropan).

$C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Farblose Blättchen von ähnlichen Eigenschaften, aber vom Schmp. 163° .

0.1408 g Sbst.: 0.1625 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}O_2S$. Ber. S 11.7. Gef. S 11.5.

Stilben, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Wie schon in der Einleitung erwähnt, gelang es trotz der mannigfaltigsten Versuche¹⁾ mit verschiedenen Mercaptanen nicht, irgend welche Additionsproducte zu erhalten.

¹⁾ S. J. S. Tcharno, Inaugural-Dissertation, Greifswald 1904.

3. Terpene.

Pinen wurde in üblicher Weise mit Benzylmercaptan in Reaction gebracht. Das bei der Oxydation erhaltene dickflüssige Oel war nicht zur Krystallisation zu bringen. Es wurde daher in ätherischer Lösung durch Ausschütteln mit Alkali, Säure und Wasser gereinigt und nach wochenlangem Stehen im Vacuumexsiccator analysirt. Die Analyse zeigt mit Bestimmtheit, dass auch hier die übliche Addition stattgefunden hat.

0.1100 g Sbst.: 0.0794 g BaSO₄.

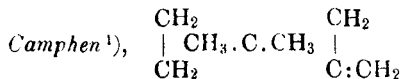
C₁₇H₂₄SO₂. Ber. S 10.9. Gef. S 9.9.

Sabinen wurde mit Thiophenol in Reaction gebracht. Auch hier konnte nur ein öliges Product erhalten werden, das aber annähernd die erwartete Zusammensetzung besass.

0.1217 g Sbst.: 0.0958 g BaSO₄.

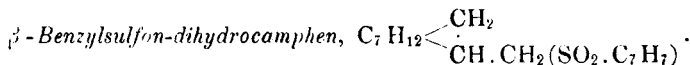
C₁₅H₂₂O₂S. Ber. S 11.5. Gef. S 10.8.

CH



CH

Gleiche Mengen von Camphen und Benzylmercaptan wurden in Eisessig-Schwefelsäure eine Woche stehen gelassen und das Additionsproduct in Chloroformlösung oxydirt. Das in sehr guter Ausbeute erhaltene Product bildete weisse Blättchen, löslich in Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Wasser. Schmp. (aus Alkohol umkrystallisirt) 127°. Es war das erwartete

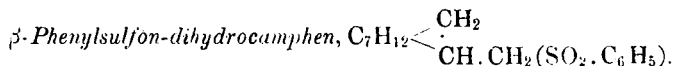


0.1489 g Sbst.: 0.3803 g CO₂, 0.1108 g H₂O. — 0.1394 g Sbst.: 0.1145 g BaSO₄.

C₁₇H₂₄O₂S. Ber. C 69.9, H 8.2, S 11.0.

Gef. » 69.6, » 8.3, » 11.3.

In ganz analoger Weise wurden aus Camphen und Thiophenol farblose Blättchen von gleicher Löslichkeit und vom Schmp. 73° erhalten. Sie erwiesen sich als

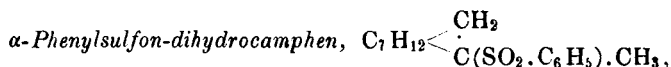


0.1734 g Sbst.: 0.1467 g BaSO₄.

C₁₆H₂₂O₂S. Ber. S 11.5. Gef. S 11.6.

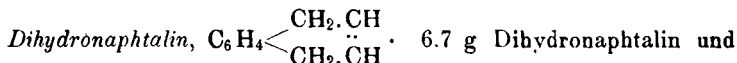
¹⁾ Die für das Camphen zu Grunde gelegte Formel wurde mir von Hrn. Prof. Semmler als die wahrscheinlichste bezeichnet.

Zum Nachweis, dass auch hier die Sulfongruppe an dem am höchsten hydrirten Kohlenstoffatom sitzt, wurde aus Camphen durch Anlagerung von Salzsäure und Austausch des Chlors nach der Ottoschen Methode das

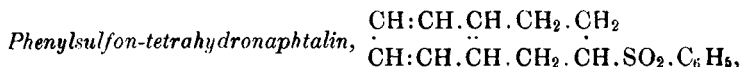


dargestellt. Es bildet farblose Blättchen, die in Eisessig, Aether und warmem Alkohol leicht, in Wasser wenig löslich sind und bei 75° schmelzen. Trotz des nahezu gleichen Schmelzpunktes erwies es sich von dem vorher beschriebenen Sulfon dadurch als deutlich verschieden, dass der Schmelzpunkt eines Gemisches beider eine Depression von 15° zeigte.

4. Hydroaromatische Olefine.



5.5 g Thiophenol wurden in Eisessig-Schwefelsäure zwei Monate stehen gelassen, dann in Wasser gegossen und das mit Tetrachlorkohlenstoff aufgenommene Sulfid wie gewöhnlich oxydirt. Der theils auskrystallisirte, theils beim Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs verbleibende Körper krystallisirte aus Alkohol in weissen Blättchen, die nach dreimaligem Umkrystallisiren rein waren und den Schmp. 139° zeigten. Sie sind ziemlich leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig und heissem Alkohol, wenig löslich in Wasser. Die Analyse ergab, dass das erwartete

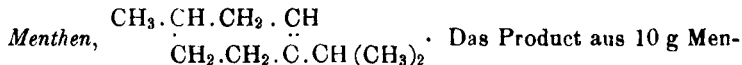


vorlag.

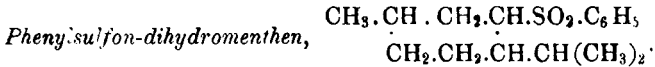
0.1295 g Subst.: 0.3335 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1137 g Subst.: 0.0969 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆SO₂. Ber. C 70.5, H 5.9, S 11.5.

Gef. » 70.3, » 6.0, » 11.7.



then und 5 g Thiophenol wurde nach 7-tägigem Stehen in Eisessig-Schwefelsäure wie üblich in Chloroformlösung oxydirt. Es resultirte eine gelbliche, dicke Flüssigkeit, die nicht erstarrte. Sie wurde daher in ätherischer Lösung durch Ausschütteln mit verdünnter Säure, Alkali und Wasser gereinigt und nach dem Trocknen analysirt. Das Product war das erwartete



0.1571 g Sbst.: 0.1294 g BaSO₄.

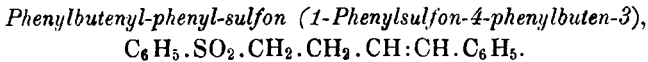
C₁₆H₂₄SO₂. Ber. S 11.4. Gef. S 11.5.

5. Aliphatische Diolefine.

Aus *Diallyl* und *Tetramethylallen* konnten schwefelhaltige Producte nur in so geringer Quantität erhalten werden, dass ihre Analyse unterbleiben musste. Aus *Dipropenyl* und *Isopren* resultirten ölige Producte, die ihrer ungenügenden Reinheit wegen keine gut stimmenden Analysen lieferten. In beiden Fällen lag jedoch der Schwefelgehalt unterhalb der für Anlagerung eines Moleküls Mercaptan berechneten Zahl (11.8 bzw. 13.4 gefunden, 14.3 berechnet), sodass jedenfalls nur eine der beiden Doppelbindungen angelagert hat.

6. Aromatische Diolefine.

Phenylbutadiën, C₆H₅.CH:CH.CH:CH₂. Ein Gemisch von 4 g Phenylbutadiën und 6.5 g Thiophenol wurde ohne weiteren Zusatz zwei Monate stehen gelassen und dann in Chloroformlösung oxydirt. Das Oxydationsproduct krystallisirte aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 111° und erwies sich als



0.1645 g Sbst.: 0.4234 g CO₂, 0.0825 g H₂O. — 0.1103 g Sbst.: 0.0936 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₂S. Ber. C 70.6, H 5.9, S 11.7.

Gef. » 70.2, » 5.6, » 11.7.

Von den beiden vorhandenen Doppelbindungen hat also nur die eine Mercaptan angelagert, und zwar wahrscheinlich die von der störenden Phenylgruppe entferntere. Das Sulfon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, Aether und heissem Alkohol.

Diphenylbutadiën, C₆H₅.CH:CH.CH:CH.C₆H₅, konnte, wie schon in der Einleitung gesagt wurde, in keiner Weise zur Addition gebracht werden.

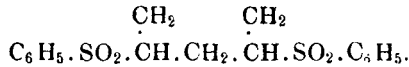
7. Cyclische Diolefine.

*Cyclopentadiën*¹⁾, $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array} \cdot \text{CH}_2 \cdot \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array}$. Ein Gemisch von 5 g Cyclopentadiën und 8 g Thiophenol wurde nach mehrwöchentlichem Stehen

¹⁾ Das Ausgangsmaterial verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Actien-Gesellschaft für Theer- und Erdöl-Industrie in Erkner, der ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

oxydirt. Es resultirte in geringer Menge ein in farblosen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmp. 232—233°, der in Wasser unlöslich, in Chloroform, Eisessig, Aether und heissem Alkohol löslich war und sich erwies als

Diphenylsulfon-cyclopentan,



0.0890 g Sbst.: 0.1919 g CO₂, 0.0499 g H₂O. — 0.1051 g Sbst.: 0.1420 g BaSO₄.

C₁₇H₁₈O₄S₂. Ber. C 58.3, H 5.1, S 18.3.
Gef. » 58.8, » 5.6, » 18.6.

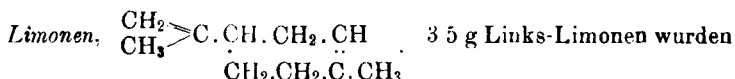
Zu Cyclopentadien haben also beide Doppelbindungen Mercaptan angelagert.

8. Terpene.

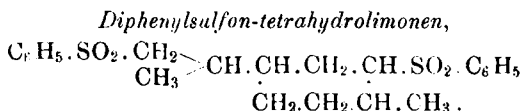
Phellandren, Terpinen, Terpinolen, Sylvestren, Cedren. Alle diese Terpene wurden mit zwei Mol.-Gew. Mercaptan in Eisessig-Schwefelsäure einige Wochen stehen gelassen und dann oxydirt. Sie ergaben wenig gefärbte, in Chloroform, Aether und Eisessig lösliche, aber in Wasser unlösliche Oele, die durch langes Stehen im Vacuumexsiccator dick, aber nicht fest wurden. Sie wurden wie gewöhnlich gereinigt und analysirt. Die Analysen stimmen bei allen Producten annähernd auf Körper, die durch Addition von einem Molekül Mercaptan an eine der beiden Doppelbindungen, Oxydation von SX zu SO₂X und gleichzeitig erfolgte normale Oxydation der noch intacten Doppelbindung :C:C: zu :C(OH).C(OH): entstanden wären. Zweifellos sichergestellt ist durch die Analysen, dass nur eine der beiden Doppelbindungen Mercaptan addirt hat, dagegen gelang es nicht, das Vorhandensein der Hydroxylgruppen durch Gewinnung krystallisirter Acetate zu beweisen. Die beim Kochen der Sulfone mit Essigsäureanhydrid resultirenden Producte waren vielmehr ebenfalls Oele, die sich nicht reinigen liessen und auf deren Analyse daher verzichtet wurde.

Analysen:

Product aus:	Substanz	BaSO ₄	Formel	Ber. S	Gef. S
Phellandren u. Benzylmercaptan	0.2685	0.1934	C ₁₇ H ₂₆ O ₄ S	9.8	9.9
Terpinen u. Thiophenol	0.1422	0.1097	C ₁₆ H ₂₄ O ₄ S	10.3	10.6
Terpinolen u. Thiophenol	0.1675	0.1269	C ₁₆ H ₂₄ O ₄ S	10.3	10.4
Sylvestren u. Thiophenol	0.1110	0.0871	C ₁₆ H ₂₄ O ₄ S	10.3	10.8
Cedren u. Thiophenol	0.1338	0.0685	C ₂₁ H ₃₂ O ₄ S	8.4	7.0



mit 5.5 g Thiophenol in Eisessig-Schwefelsäure zwei Monate stehen gelassen, von etwas Phenyldisulfid abfiltrirt, in Wasser gegossen, mit Chloroform ausgeschüttelt und letztere Lösung oxydirt. Das Oxydationsproduct krystallisirte aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 236—237° unter Zersetzung. Es war leicht löslich in Aether und Eisessig, ziemlich leicht löslich in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser und erwies sich als



0.1048 g Sb.-t.: 0.1168 g BaSO₄.

C₂₂H₃₈O₄S₂. Ber. S 15.2. Gef. S 15.2.

Im Limonen hatten also beide Doppelbindungen Mercaptan addirt.

Der experimentelle Theil dieser Arbeit wurde von Hrn. J. S. Tscharno ausgeführt.

102. Wilhelm Prandtl: Ueber das Spratzen der Alkalivanadate.

[Mittheilung aus dem Laborat. für angew. Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 23. Januar 1905.)

Gelegentlich einer Arbeit über die Trennung von Vanadin- und Phosphor-Säure, die Hr. F. Knöpfle unter meiner Leitung ausführte, beobachtete ich, dass eine Schmelze von Vanadinpentoxyd und Natriumphosphat unter lebhafter Sauerstoffentwicklung erstarrte. Nach dem Lösen der Schmelze in heissem ammoniakalischem Wasser hinterblieb ein grauschwarzes krystallinisches Pulver von Graphitglanz, das sich auch durch concentrirte Salpetersäure nicht zu Pentoxyd oxydiren liess, obwohl es zweifellos eine niedere Oxydationsstufe des Vanadins enthielt; in einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löste es sich langsam auf. Dieses Pulver besass die bemerkenswerthe Eigenschaft, beim Schmelzen bei Rothgluth Luftsaurestoff aufzunehmen und ihn beim Erstarren unter lebhaftem Aufschäumen wieder abzugeben, ohne sich dabei irgendwie zu verändern.

Ueber beide Erscheinungen — sowohl über die Sauerstoffentwicklung der Schmelze, als auch über die Bildung des unlöslichen Körpers —