

stoff ausgetrieben sind, wird das Reaktionsprodukt wiederholt mit kleineren Mengen Alkohol ausgekocht, wobei das Mercaptol in Lösung geht und beim Erkalten auskrystallisiert. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle erhält man schließlich Nadelchen vom Schmp. 113°. Die Ausbeute an krystallisiertem Mercaptol ist meist gering, da bei dieser Kondensation der Hauptsache nach klebrige, nicht krystallisierende Substanzen entstehen.

0.1390 g Sbst.: 0.3042 g CO₂, 0.1265 g H₂O. — 0.0986 g Sbst.: 0.2284 g SO₄Ba.

0.1058 g Sbst.; Lösungsmittel: 10 g Naphthalin; Schmelzpunktserniedrigung: 0.17° und 0.18°.

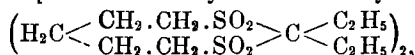
C₂₀H₄₀S₄. Ber. C 58.82, H 9.80, S 31.37.

Gef. » 59.42, » 10.10, » 31.70.

Mol.-Gew. Ber. 408. Gef. 433, 408.

Dieses Mercaptol ist in Aceton und Benzol leicht löslich und wird auch von siedendem Alkohol und von Äther reichlich gelöst.

Cyclisches Duplo-2.2-diäthyl-hexamethylen-1.3-disulfon,



wird durch Permanganat-Oxydation der im Vorhergehenden beschriebenen Verbindung erhalten. Es krystallisiert aus Aceton in feinen Nadelchen, die gegen 260° unter Zersetzung schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie das bereits behandelte cyclische Disulfon verhalten.

0.0612 g Sbst.: 0.0996 g SO₄Ba.

C₁₀H₂₀S₂O₄. Ber. S 23.88. Gef. S 23.45.

Hrn. Dr. P. Mühlhngaus danken wir auch an dieser Stelle für seine Vorversuche mit Pentamethylenmercaptan.

661. W. Autenrieth und Alfred Geyer: Über die Einwirkung von Fünffach-Chlor- und Bromphosphor auf Mercaptane.

[Mitteilung aus der Med. Abteilung des Chem. Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 19. November 1908.)

Im Anschluß an unsere früher mitgeteilten Versuche¹⁾ mit Phenolen haben wir Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid auf einige bekanntere Mercaptane einwirken lassen. In der Literatur findet sich über diese Reaktion nur eine kürzere Notiz von C. Vogt²⁾ vor, nach welcher bei der Behandlung des Benzylsulhydrats mit Phosphorpen-

¹⁾ Diese Berichte 41, 146 [1908]. ²⁾ Ann. d. Chem. 119, 148 [1861].

chlorid neben verschiedenen anderen Substanzen Zweifach-Schwefelbenzyl entstehen soll. Hierbei ist nicht angegeben, ob das Mercaptan, welches für diesen Versuch verwandt wurde, auch völlig frei war von Benzyldisulfid, das ja aus dem Mercaptan schon bei Luftzutritt so leicht entsteht.

Für unsere Versuche haben wir stets frisch abdestilliertes Mercaptan genommen, das in wäßriger Natronlauge klar löslich war und somit Disulfid nicht enthalten konnte. Solch reines Phenylmercaptan und Benzylmercaptan reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den beiden Phosphorhalogenverbindungen außerordentlich stürmisch, ja explosionsartig. Wir kühlten daher das betreffende Mercaptan erst in einer Kältemischung auf etwa -15° ab und trugen dann das vorher ausgetrocknete Phosphorpentachlorid auf einmal ein und zwar im Verhältnis von 1 Mol. des letzteren auf 2 Mol. des einwertigen Mercaptans. Auch bei dieser niederen Temperatur trat unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoffgas noch lebhaftere Reaktion ein. Genau ausgeführte quantitative Versuche, bei welchen der gebildete Halogenwasserstoff aus dem Gewichtsverluste, nach dem Durchleiten von trockner Kohlensäure, sowie die Menge von gebildetem Disulfid und Trihalogenphosphor ermittelt wurden, zeigten uns, daß einwertige Mercaptane wie Phenyl- und Benzylmercaptan mit Fünffach-Chlor- und Bromphosphor nach der Gleichung:



in Reaktion treten; als Produkte der Reaktion entstehen ausschließlich Phosphortrichlorid bzw. Phosphortribromid, Disulfid und Halogenwasserstoff. Irgendwelche Nebenprodukte der Reaktion haben wir nicht auffinden können.

Phenylmercaptan und Phosphorpentachlorid.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden jeweils in der Weise angestellt, daß das betreffende Mercaptan in einem mit trockner Vorlage verbundenen Fraktionierkölbchen erst in einer Kältemischung gut gekühlt, dann mit der berechneten Menge zerriebenen Halogenphosphors versetzt wurde. Wie bei den entsprechenden Versuchen mit Phenolen wurde das Pentachlorid vorher einige Stunden im Ölbad auf $150-160^{\circ}$ erhitzt, um die stets anhaftenden Spuren von Phosphoroxychlorid, welche hierbei abdestillieren, zu entfernen. Das Kölbchen, in welchem der Versuch ausgeführt wurde, ebenso die mit einem Chlorcalciumrohr verbundene Vorlage, ebenfalls ein Fraktionierkölbchen, wurden vor dem Versuch jedes für sich gewogen.

10 g frisch destilliertes Phenylmercaptan (2 Mol.) wurden bei etwa -15° mit 10.2 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) in Reaktion ge-

bracht. Unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff ging das letztere bei tüchtigem Umschütteln allmählich in Lösung; dabei zeigte das Thermometer in dem Reaktionsgemisch schließlich die Temperatur von $+20^{\circ}$. Hierauf wurde im Wasserbade erwärmt und, zur Vertreibung von gelöstem Chlorwasserstoff, trocknes Kohlendioxyd durchgeleitet. Bei stärkerem Erhitzen destillierte eine farblose Flüssigkeit über, die durch den Siedepunkt von $77-78^{\circ}$ und durch den Nachweis der mit Wasser gebildeten phosphorigen Säure bestimmt als Phosphortrichlorid erkannt wurde. Bei diesem Versuche wurden 5.4 g reines Phosphortrichlorid erhalten, während nach der Theorie 6.6 g hätten entstehen sollen. Der im Fraktionierkölbchen gebliebene Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol 9.65 g reines Phenyldisulfid vom Schmp. 60° lieferte gegen 9.9 g nach der Theorie.

Benzylmercaptan und Phosphorpentachlorid.

Auch Benzylmercaptan tritt mit Phosphorpentachlorid schon bei -10° bis -15° leicht in Reaktion. Der Versuch wurde in der gleichen Weise wie der im Vorhergehenden beschriebene ausgeführt. Aus 12.5 g Benzylmercaptan (2 Mol.) und 10.5 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) wurden 5.6 g reines Phosphortrichlorid (Sdp. 77°) statt 6.6 g nach der Theorie und 12 g reines, aus Alkohol umkrystallisiertes Benzyldisulfid (Sdp. 76°) erhalten. Theorie 12.4 g $(C_7H_7)_2S_2$.

Phenylmercaptan und Phosphorpentabromid.

Phosphorpentabromid verhält sich gegen Mercaptane genau so wie Phosphorpentachlorid. — Ein Gemisch von 5.5 g Phenylmercaptan (2 Mol.) und 11 g Phosphorpentabromid (1 Mol.) verlor 4 g an Gewicht, entsprechend 2 Mol. Bromwasserstoff, der hierbei frei wurde. Ferner wurde Phenyldisulfid in der von der Theorie geforderten Menge erhalten; ebenso konnte Phosphortribromid nachgewiesen werden.

Benzylmercaptan und Phosphorpentabromid

reagieren schon bei niederen Temperaturen gerade so leicht mit einander wie das Phenylmercaptan. Bei einem quantitativen Versuche wurde aus 3 g Benzylmercaptan (2 Mol.) und 5.5 g Phosphorpentabromid (1 Mol.) annähernd die von der Theorie geforderte Menge an Bromwasserstoff frei, nämlich 2 g; außerdem wurden 2.2 g reines Benzyldisulfid erhalten. In der wäßrigen Flüssigkeit konnte mit Quecksilberchlorid reichlich phosphorige Säure nachgewiesen werden, ein Beweis, daß bei der Reaktion zwischen Benzylmercaptan und Phosphorpentabromid Tribromphosphor entstanden war.