

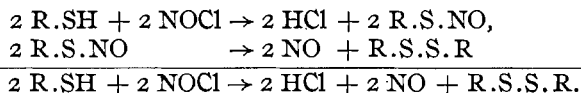
## 210. Heinrich Rheinboldt: Nitrosylmercaptide und Thio-nitrite. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 20. April 1926.)

Im Rahmen meiner Untersuchungen „Über die Réaktionsweisen des Nitrosylchlorids“<sup>1)</sup> habe ich mit Otto Diepenbruck die Reaktion von Nitrosylchlorid mit Mercaptanen und Mercaptiden studiert<sup>2)</sup>, mit der Absicht, Verbindungen des Typus R.S.NO darzustellen. Derartige Versuche wurden bereits von Jones und Matthews<sup>3)</sup>, sowie von Tasker und Jones<sup>4)</sup> unternommen, während die einzige, bisher bekannte Verbindung besagten Typs, das „Triphenylmethyl-thionitrit“, von Vorländer und Mittag<sup>5)</sup> auf anderem Wege erhalten worden ist.

Bei unseren Versuchen zeigte sich, daß alle primären und sekundären Mercaptane (sowie deren Salze) mit Nitrosylchlorid so reagieren, wie Tasker und Jones an einigen Beispielen beobachtet hatten. Es bilden sich weinrot gefärbte Lösungen<sup>6)</sup>, die bei tiefer Temperatur haltbarer sind, bei gewöhnlicher Temperatur aber unter Entwicklung von Stickoxyd die entsprechenden Disulfide geben. Die Rotfärbung ist am stärksten bei sekundären Mercaptanen, beispielsweise bei Thio-benzhydrol. Pro 1 Mol. gebildeten Disulfids werden 2 Mol. Stickoxyd frei. Der Reaktionsverlauf ist analog der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Rhodansilber, die zu dem unbeständigen Nitrosylrhodanid führt<sup>7)</sup>. Im Gegensatz zu Tasker und Jones bezeichnen wir die primären Einwirkungsprodukte von Nitrosylchlorid auf primäre und sekundäre Mercaptane als „Nitrosylmercaptide“ und formulieren den Reaktionsverlauf folgendermaßen:



Wir untersuchten den Umsatz von Nitrosylchlorid mit Quecksilber-äthylmercaptid (1 MM. gab 44.5 ccm, ber. 44.8 ccm NO), Quecksilber-cetylmercaptid, Quecksilber-*i*-butylmercaptid, Blei-trimethylenmercaptid, Quecksilber-trimethylselenmercaptid, Allylmercaptan, Natrium-benzylmercaptid<sup>8)</sup>, Quecksilber-*i*-propylmercaptid<sup>8)</sup> und Thio-benzhydrol.

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: H. Rheinboldt und O. Schmitz-Dumont, A. **444**, 113 [1925]; C. **1925**, II 1870.

<sup>2)</sup> Otto Diepenbruck: „Über die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Mercaptane und Mercaptide, Nitrosylmercaptide und Thio-nitrite“. Inaug.-Dissertat., Bonn 1926.

<sup>3)</sup> M. O. Jones und J. K. Matthews, C. **1910**, II 1862.

<sup>4)</sup> H. S. Tasker und M. O. Jones, Soc. **95**, II 1917 [1909]; C. **1910**, I 610.

<sup>5)</sup> D. Vorländer und E. Mittag, B. **52**, 422 [1919].

<sup>6)</sup> Bei den Mercaptiden und festen Mercaptanen wurden als Lösungsmittel Tetra-chlorkohlenstoff und absol. Äther, selten Benzol verwendet.

<sup>7)</sup> E. Söderbäck, A. **419**, 301 [1919].

<sup>8)</sup> Beim Überleiten von Nitrosylchlorid-Gas über das feste Mercaptid tritt ebenfalls Rotfärbung auf.

In allen Fällen wurden die zugehörigen Disulfide erhalten. Die primär entstehenden „Nitrosylmercaptide“ zerfallen also im Sinne ihrer Bildung, indem der Schwefel mit dem organischen Rest verbunden bleibt.

Ganz anders ist das Verhalten von tertiären Mercaptanen. Hier gelang es, in allen bisher untersuchten Fällen, die R.S.NO-Verbindungen zu isolieren, die durch eine grün-rote dichroitische Färbung charakterisiert sind. Diese Verbindungen bezeichnen wir als „Thio-nitrite“.

Aus dem Natriumsalz des Triphenylmethyl-thiocarbinols wurde in grünen Krystallen Triphenylmethyl-thionitrit  $(C_6H_5)_3C.S.NO$  erhalten (88% d. Th.), das identisch war mit der von Vorländer und Mittag dargestellten Verbindung. Beim Überleiten von Nitrosylchlorid-Gas über das feste Pulver des Mercaptans oder Mercaptids färbt sich dieses sofort grün; die Reaktion ist recht empfindlich. Die Quecksilbersalze von *tert.* Butylmercaptan und *tert.* Amylmercaptan, sowie die freien Mercaptane selbst liefern *tert.* Butyl-thionitrit  $(CH_3)_3C.S.NO$  und *tert.* Amyl-thionitrit  $(CH_3)_2(C_2H_5)C.S.NO$ , dichroitisch grünrote Flüssigkeiten<sup>9)</sup>, die im Vakuum unzersetzt destillierbar sind. Analyse und Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol bestätigen die angegebenen Formeln.

Die „Thio-nitrite“ sind relativ beständig und zerfallen im Gegensatz zu den „Nitrosylmercaptiden“ nicht im Sinne ihrer Bildung. Erzwingt man z. B. die Zersetzung des Triphenylmethyl-thionitrits durch Erhitzen im Vakuum (125°, 25 mm), so verbleibt ein vollkommen schwefel-freier Rückstand, während sich der Schwefel mit dem Nitrosyl abtrennt und in tiefgekühlter Vorlage nachgewiesen werden kann.

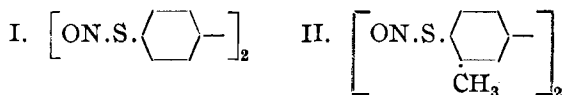
Die Thio-phenole nehmen bezüglich ihres Verhaltens gegen Nitrosylchlorid eine Zwischenstellung ein. Wie die tertiären Mercaptane reagieren sie unter dichroitischer Färbung (grün-rot); die primären Reaktionsprodukte zerfallen jedoch wie bei den primären und sekundären Mercaptanen unter Bildung von Disulfiden. Färbung und Stabilität werden zwar beeinflusst durch Einführung bestimmter Substituenten in den Phenylkern, jedoch konnten bei den einfachen Thio-phenolen isolierbare Verbindungen nicht gewonnen werden.

Es wurde untersucht die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Quecksilber-thiophenolat (1 MM. gab 44.1 ccm, ber. 44.8 ccm NO), Quecksilber- $\alpha$ -thionaphtholat, *o*-Methoxy-thiophenol und *o*-Methoxyblei-thiophenolat (1 MM. gab 43.3 ccm, ber. 44.8 ccm NO), *o*-Bromthiophenol, *m*-Bromthiophenol, *p*-Thio-kresol, *p*-Dimethylamino-thiophenol und dessen Bleisalz (1 MM. gab 42.8 ccm, ber. 44.8 ccm NO), *p*-Bromthiophenol und dessen Bleisalz (1 MM. gab 43.8 ccm, ber. 44.8 ccm NO), *p*-Diphenylmercaptan und dessen Bleisalz ( $1/2$  MM. gab 22.2 ccm, ber. 22.4 ccm NO), Dithio-hydrochinon, bei dem beide Sulphydrylgruppen in Reaktion treten ( $1/2$  MM. gab 44.1 ccm, ber. 44.8 ccm NO) und Quecksilber-anthrachinon-1-mercaptid (keine Färbung zu beobachten). In allen diesen Fällen wurden die zugehörigen Disulfide isoliert. Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Thiobiazoldisulphydrat tritt augenblicklich tiefe Grünfärbung auf, die aber unter vollständiger Zersetzung des Produktes rasch verschwindet; bei dem Mono-

<sup>9)</sup> In der Durchsicht rot, in der Aufsicht grün, Ablauf rein grün. Lösungen des Triphenylmethyl-thionitrits sind ebenso gefärbt.

benzyläther des Thiobiazol-disulphydrats war keine Färbung zu beobachten.

In zwei Fällen gelang es, ausgehend von zweiwertigen Thio-phenolen — *p*, *p'*-Diphenylen-dimercaptan und *p*, *p'*-Ditolylen-dimercaptan — die entsprechenden Di-thionitrite zu isolieren. Diphenylen-di-thionitrit (I) und Ditolylen-di-thionitrit (II) sind tiefgrüne, bei normaler Temperatur



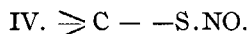
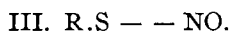
recht unbeständige, feste Körper, deren Analyse immerhin befriedigende Resultate gab:

$$\text{I. N:S} = 2:2.04.$$

$$\text{II. N:S} = 2:2.2.$$

Bereits beim Überleiten gasförmigen Nitrosylchlorids über die festen Mercaptane tritt Grünfärbung auf.

Prinzipiell ist die Reaktionsweise des Nitrosylchlorids allen Mercaptanen gegenüber gleich, nur die Beständigkeit der Reaktionsprodukte ist verschieden. Offensichtlich besitzt das Nitrosyl wenig Neigung, sich an Schwefel zu binden, wie aus den Beobachtungen Söderbäcks beim Nitrosylrhodanid hervorgeht. Daher zerfallen die ON.S-Verbindungen leicht unter Abspaltung von Stickoxyd. Wir kennzeichnen die „Nitrosylmercaptide“ durch Formel III, der wir für die „Thio-nitrite“ die Formel IV gegenüberstellen, durch die zum Ausdruck gebracht werden soll, daß an dem tertiären



C-Atom relativ wenig Affinität zur Bindung des S-Atoms restiert, so daß dessen Affinität zur festeren Verknüpfung mit dem Nitrosyl führt. Berücksichtigt man die elektrische Leitfähigkeit tertiärer Halogenide<sup>10)</sup>, so befremdet es nicht, wenn man die „Thio-nitrite“ als salzartige Verbindungen der Carbinole mit thio-salpetriger Säure H.S.NO auffaßt<sup>11)</sup>. Der heteropolare Charakter (R<sub>3</sub>C)<sup>+</sup>(S.NO)<sup>-</sup> erklärt ungezwungen die charakteristische Spaltung des Triphenylmethyl-thionitrits.

Über die angeführten Versuche wird s. Z. eingehend berichtet werden<sup>12)</sup>. Ich beabsichtige, mit Hrn. M. Dewald die Thio-nitrite weiter zu bearbeiten, und wir versprechen uns speziell von der Untersuchung ihrer Spaltungsprodukte interessante Ergebnisse.

Bonn, den 19. April 1926.

<sup>10)</sup> P. Walden, B. **35**, 2031 [1902]; Gomberg und Sullivan, Am. Soc. **44**, 1818 [1922]; Gomberg und Nishida, Am. Soc. **45**, 206 [1922].

<sup>11)</sup> Die Thio-nitrite lösen sich in flüssigem SO<sub>2</sub>; die Leitfähigkeit dieser Lösungen ist noch zu untersuchen.

<sup>12)</sup> als V. Mittel. unserer Untersuchungen „Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids“.