

*n*-Propyl-cyclohexyl-chlor-arsin,  $(C_3H_7)(C_6H_{11})As.Cl$ .

Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung von 8 g Dipropyl-cyclohexyl-arsin in 150 ccm trockenem Petroläther unter Eiskühlung bis zur eben auftretenden Gelbfärbung. Aufgenommen waren 2.2 g, berechnet 2.33 g Chlor. Das nach dem Abtreiben des Lösungsmittels im Kohlendioxid-Strom zurückbleibende Dipropyl-cyclohexyl-arsindichlorid erstarrte bei Kühlung krystallin und schmolz bei etwa 40°. Erst bei 200° (Bad) begann Gasentwicklung und Destillation von *n*-Propylchlorid (Sdp. 38 bis 47°). Bei 220° fing der Rückstand zu sieden an, ohne daß noch etwas überging. Bei 16 mm siedeten nach beträchtlichem Vorlauf 2.2 g konstant bei 131—132°.

0.1635 g Sbst.: 13.90 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.1663 g Sbst.: 0.1055 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>ClAs. Ber. As 31.70, Cl 15.00. Gef. As 31.87, Cl 15.69.

### 298. Frederick K. Bell:

#### Die infraroten Absorptionsspektren organischer Schwefelverbindungen, II.: Arylgruppen enthaltende Mercaptane und Sulfide.

[Aus d. Department of Chemistry d. Johns Hopkins Universität, Baltimore, U. S. A.]  
(Eingegangen am 27. Juni 1928.)

#### Einleitung.

In der ersten, zu dieser Reihe von Untersuchungen gehörenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurden die Absorptionsspektren einiger aliphatischer Mercaptane und Sulfide beschrieben und diskutiert. Das Ergebnis war, daß die Mercaptane mit Leichtigkeit qualitativ von den entsprechenden Sulfiden durch das Vorhandensein eines gut definierten Absorptionsbandes bei 3.8  $\mu$  unterschieden werden können, das im Spektrum der Sulfide praktisch fehlt.

In der Zwischenzeit ist die Untersuchung weiter ausgedehnt worden; die vorliegende Mitteilung umfaßt nunmehr auch die Prüfung einer Anzahl von Mercaptanen und Sulfiden, die eine Arylgruppe enthalten. Für diesen Zweck wurden die folgenden Verbindungen ausgewählt: Dibenzyl- und Diphenylsulfid, Thio-phenol, Thio-*p*-kresol und Benzylmercaptan. Im Hinblick auf die Bindung des Schwefelatoms wurden demnach, wie ersichtlich, drei allgemeine Typen von Verbindungen verwendet, in welchen das Schwefelatom an Aryl-, bzw. an Alkyl-aryl- und Aryl-alkyl-Gruppen gebunden ist. Die infraroten Absorptionsspektren dieser Verbindungen sind in der Gegend zwischen 1.0 und 12.0  $\mu$  untersucht worden.

#### Beschreibung der Versuche.

Die beim Ausmessen der Absorptionsspektren benutzte Methode ist bereits früher<sup>2)</sup> beschrieben worden; sie wurde ohne irgendwelche Änderung auch bei der vorliegenden Untersuchung angewendet.

Proben aller von mir untersuchten Verbindungen wurden von der Eastman Kodak Company bezogen und waren als „von höchster Reinheit“ bezeichnet. Es wurden deshalb keine Versuche zur weiteren Reinigung

<sup>1)</sup> B. 60, 1749 [1927].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2194 [1925].

der Präparate unternommen. Thio-phenol, Diphenylsulfid und Benzylmercaptan, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, wurden in der üblichen Weise bei Zimmer-Wärme geprüft. Thio-*p*-kresol und Dibenzylsulfid gelangten im geschmolzenen Zustande bei 50° bzw. 70° zur Untersuchung; zum Erwärmen diente die bereits an anderer Stelle<sup>3)</sup> beschriebene elektrische Heizvorrichtung. Das Thio- $\beta$ -naphthol erwies sich oberhalb seines Schmelzpunktes so instabil, daß es nicht verwertet werden konnte. Die Dicke *T* der absorbierenden Schicht war stets 0.075 mm.

Die erhaltenen Absorptionsspektren sind graphisch in den Figuren 1—5 wiedergegeben, in welchen die prozentuale Durchlassung der Strahlen gegenüber der Wellenlänge in Mikronen ausgedrückt ist.

#### Diskussion der Ergebnisse.

Die in den Figuren 1—5 abgebildeten Absorptionsspektren, von welchen keines bisher in der Literatur beschrieben ist, zeigen den gleichen Grad allgemeiner Durchlässigkeit wie die der entsprechenden Alkylverbindungen. Weiterhin läßt sich feststellen, daß durch Einführung einer Aryl- in eine Alkylgruppe keine ausgesprochene Veränderung in der allgemeinen Durchlässigkeit hervorgerufen wird; dasselbe gilt für den Übergang vom Mercaptan zum entsprechenden Sulfid.

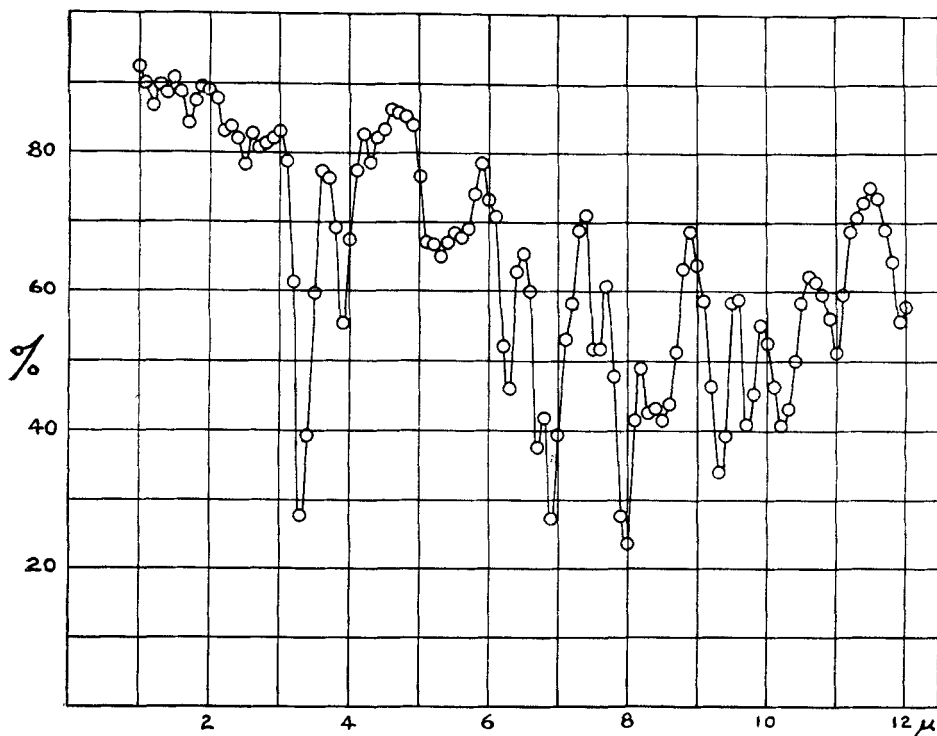


Fig. 1: Benzylmercaptan;  $T = 0.075$  mm.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2812 [1925].

In jedem der 5 Absorptionsspektren läßt sich eine Anzahl gut definierter Bänder erkennen. Von diesen ist das C-H-Band in der Gegend bei  $3.3 \mu$  am deutlichsten ausgeprägt. Das Band bei  $6.3 \mu$ , das für die Benzol-Derivate charakteristisch zu sein scheint, zeigt bei den rein aromatischen Verbindungen ein Maximum der Intensität; s. Thio-phenol und Diphenylsulfid (Fig. 4 bzw. 5). Bei diesen Verbindungen ist in der Gegend um  $6.8 \mu$  eine nur schwach ausgeprägte Absorption wahrzunehmen. Beim Thio-*p*-kresol (Fig. 3), Benzylmercaptan (Fig. 1) und Dibenzylsulfid (Fig. 2) sind zwei Bänder in dieser Gegend ermittelt worden. Wie man sich erinnern

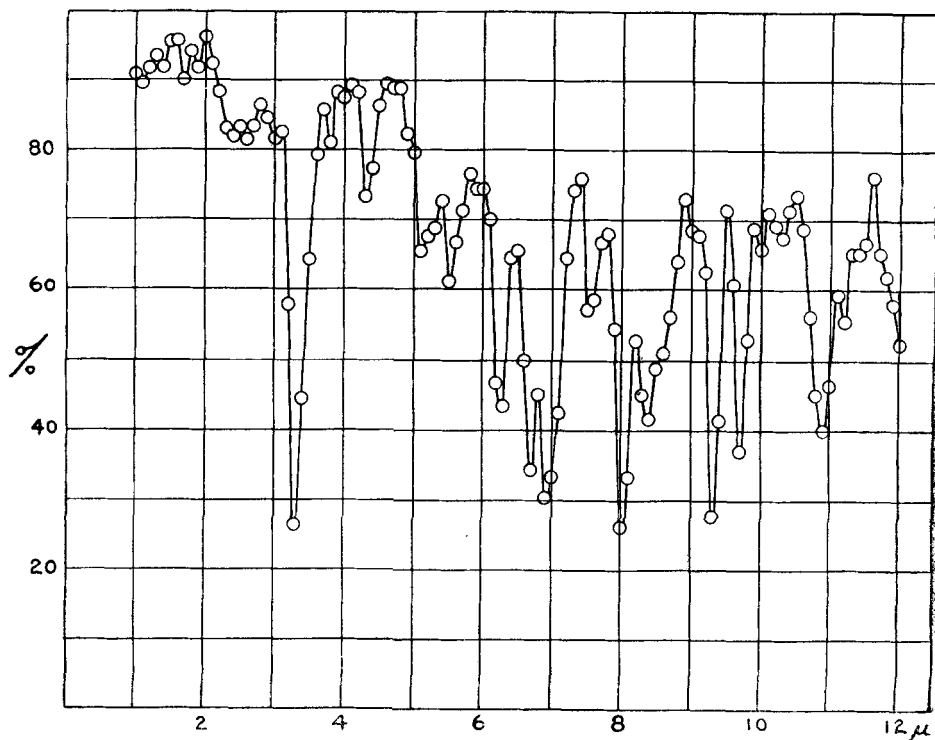


Fig. 2: Dibenzylsulfid;  $T = 0.075 \text{ mm.}$

wird, ist bei  $6.8 \mu$  eine Absorption lokalisiert, die allgemein als für die C-H-Bindung charakteristisch betrachtet wird. Eine scharf abgegrenzte Absorption, die sich in jeder Kurve in der Gegend um  $5.1 \mu$  findet, habe ich in einer früheren Mitteilung<sup>4)</sup> als für den Benzolring kennzeichnend angesehen. Die Absorptionsspektren der drei Mercaptane Thio-phenol, Thio-*p*-kresol und Benzylmercaptan, wie auch die der früher untersuchten aliphatischen Mercaptane zeigen, daß der Austausch des Sauerstoffatoms in dem entsprechenden Alkohol gegen ein Schwefelatom das Verschwinden des für die OH-Gruppe charakteristischen tiefen Absorptionsbandes bei  $3.0 \mu$  zur Folge hat.

Ein flaches, aber scharf ausgeprägtes Absorptionsband findet sich im Diphenyl- und Dibenzylsulfid bei  $4.3 \mu$ . Bei den drei Mercaptanen ist die

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 821 [1926].

Absorption in dieser Gegend weniger deutlich erkennbar. Im Absorptionsspektrum des Benzols<sup>5)</sup> findet sich eine ihr an Intensität vergleichbare Absorption bei  $4.3 \mu$ , während Coblenz<sup>6)</sup> bei seiner Untersuchung des Schwefelwasserstoffs ein Absorptionsband bei ungefähr  $4.2 \mu$  aufgefunden hat.

Irgendwelche gesetzmäßigen Veränderungen oder Ähnlichkeiten in den Absorptionsspektren im Gebiet der größeren Wellenlängen zwischen  $7.0$  und  $12.0 \mu$  zu entdecken, ist schwierig. Außerdem ist die bisher vorliegende Reihe der untersuchten Verbindungen noch nicht umfassend genug, um nützliche Schlußfolgerungen hinsichtlich des Verschwindens von Absorptions-

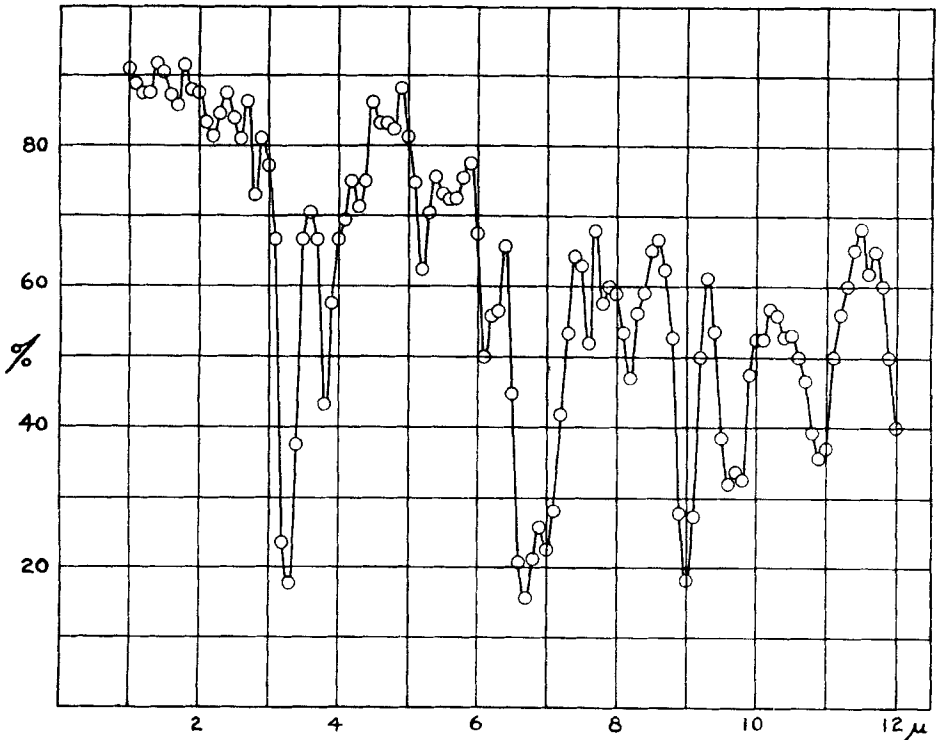


Fig. 3: Thio-*p*-kresol;  $T = 0.075$  mm.

bändern beim Übergang von einem Mercaptan zu dem entsprechenden Sulfid ziehen zu können, wie dies in der voraufgegangenen Mitteilung bezüglich der aliphatischen Verbindungen geschehen konnte.

Falls man die Spektren vom Standpunkt der möglichen Identifizierung organischer Verbindungen betrachtet, ist die interessanteste Gegend in den zur Abbildung gebrachten Kurven bei  $3.9 \mu$ . Man erkennt ohne weiteres, daß, ähnlich wie bei den Alkylverbindungen, eine gut definierte Absorption bei dieser Wellenlänge bei den drei Mercaptanen vorliegt, während sie bei den beiden Sulfiden hier völlig fehlt. Bei den aliphatischen Mercaptanen erwies sich dieses Band als zwar relativ flach, aber doch als gut definiert. Beim Thio-phenol (Fig. 4) zeigt das Band eine ausgesprochene Intensität

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2814 [1925].

<sup>6)</sup> Carnegie Instit. Publicat. No. **35**, 178 [1905].

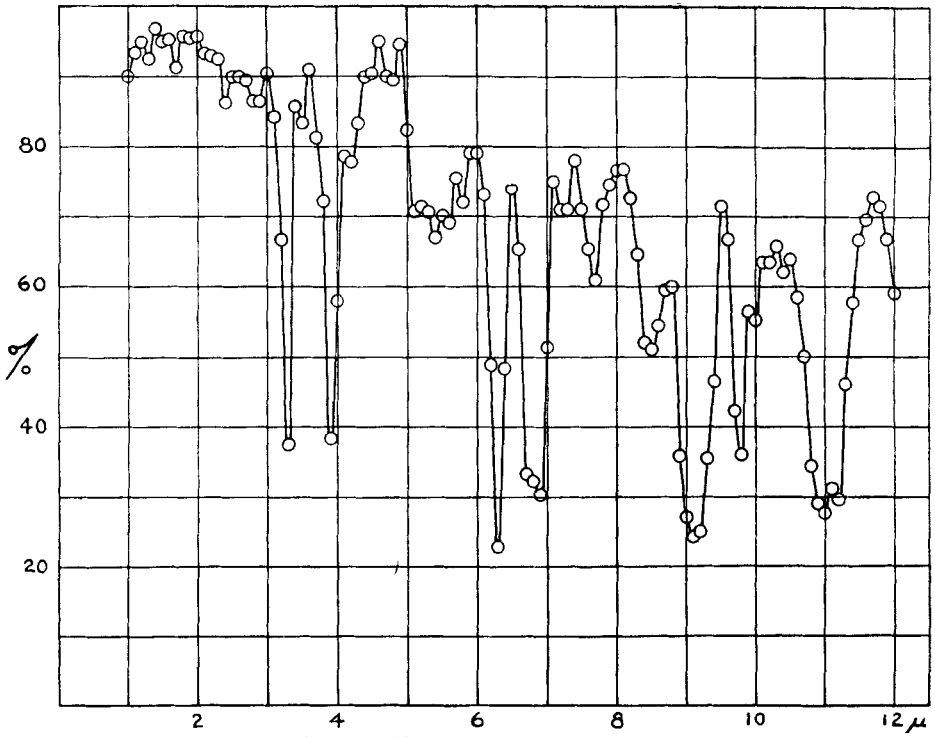


Fig. 4: Thio-phenol; T = 0.075 mm.

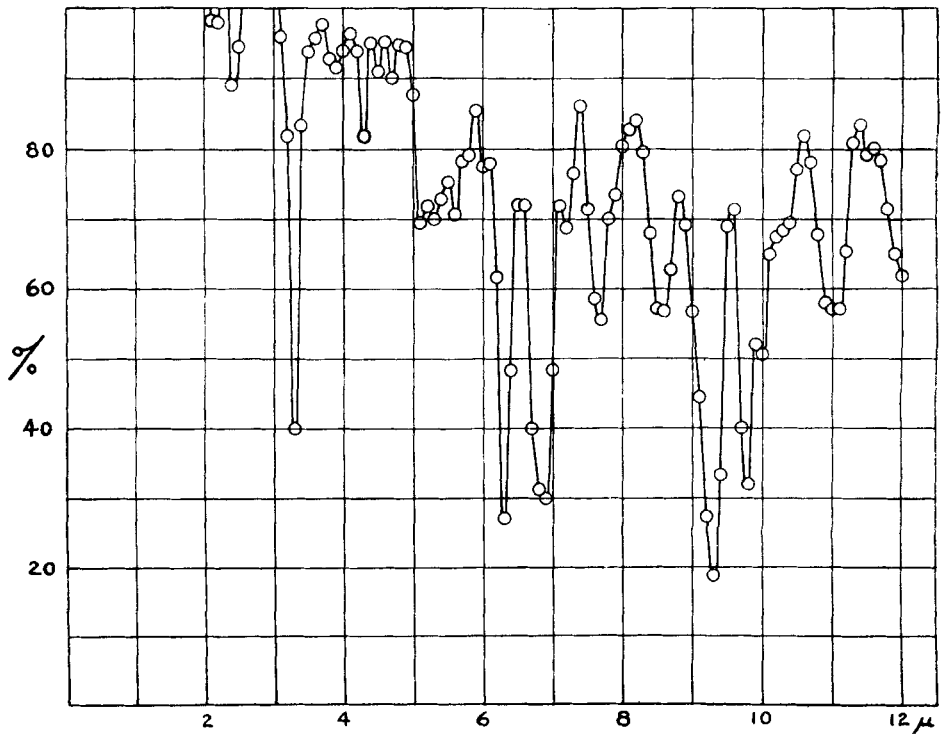


Fig. 5: Diphenylsulfid; T = 0.075 mm.

von derselben Größenordnung wie die des C-H-Bandes bei  $3.2 \mu$ . Beim Benzylmercaptan (Fig. 1) und Thio-*p*-kresol (Fig. 3) hat sich die Intensität dieser beiden Absorptionsbänder geändert: das  $3.9\text{-}\mu$ -Band läßt eine Abnahme in der Intensität im Vergleich mit dem C-H-Band bei  $3.3 \mu$  erkennen. In diesem Zusammenhang ist natürlich zu berücksichtigen, daß das C-H-Band die Resultante aus dem Aryl-C-H-Band bei  $3.25 \mu$  und dem Alkyl-C-H-Band bei  $3.4 \mu$  ist. Die relative Intensität des  $3.9\text{-}\mu$ -Bandes erreicht, wie ebenfalls ersichtlich ist, ihren geringsten Betrag bei den reinen Alkylmercaptanen und ihren höchsten Wert bei den reinen Arylverbindungen. Bei den Arylalkylmercaptanen (Benzyl) und den Alkylarylmercaptanen (Thio-*p*-kresol) nimmt die Intensität einen mittleren Wert an.

In bezug auf den Ursprung der  $3.9\text{-}\mu$ -Bandes der Mercaptane hat sich noch nichts Näheres ermitteln lassen. In dieser Hinsicht ist jedoch eine ganz neue Arbeit von Ellis<sup>7)</sup> von besonderem Interesse. Der Letztgenannte hat die Absorptionsspektren einer Reihe von organischen Schwefelverbindungen, zu welchen auch sämtliche in dieser und der früheren Arbeit von mir untersuchten Mercaptane und Sulfide gehören, in der infraroten Region mit den kürzeren Wellenlängen zwischen  $0.59$  und  $2.8 \mu$  studiert. Er fand bei  $2.0 \mu$  eine für die Mercaptane charakteristische Absorption, die bei den Sulfiden fehlt. Seiner Ansicht nach ist diese  $2.0\text{-}\mu$ -Bande wahrscheinlich die harmonische Oberschwingung zu dem  $3.9\text{-}\mu$ -Band.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurden die infraroten Absorptionsspektren des Benzylmercaptans, Thiohenols und Thio-*p*-kresols, sowie des Dibenzyl- und Diphenylsulfids zwischen  $1.0$  und  $12.0 \mu$  untersucht.

2. Ein gut erkennbares Absorptionsband bei  $3.9 \mu$ , das bei den Mercaptanen vorhanden ist, bei den Sulfiden aber fehlt, ermöglicht eine weitere Ausdehnung des positiven Verfahrens zur qualitativen Unterscheidung zwischen diesen beiden Klassen von Verbindungen, das bereits bei der voraufgegangenen Prüfung der entsprechenden aliphatischen Verbindungen aufgefunden worden war.

3. Die relative Intensität des  $3.9\text{-}\mu$ -Bandes hat ihren Maximalwert bei den reinen Arylmercaptanen und ihren Minimalwert bei den reinen Alkylmercaptanen. Bei den Arylalkyl- und Alkylarylmercaptanen ist diese Intensität annähernd gleich groß, und zwar liegt sie ihrem relativen Werte nach zwischen der Intensität bei den Aryl- und den Alkylmercaptanen.

---

### 299. P. Pfeiffer, O. Angern, E. Haack und J. Willems: Über die Reduktion des Trimethyl-brasilons und des Tetramethylhämatoxylons (VIII. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylin-Frage).

(Eingegangen am 15. August 1928.)

In unseren letzten Mitteilungen über Synthesen in der Brasilin-Reihe<sup>1)</sup> haben wir die Synthese des Trimethyl-anhydrobrasilins (I), seine Reduktion zum Trimethyl-desoxybrasilin (II) und die Oxydation des letzteren zum

<sup>7)</sup> J. W. Ellis, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2114 [1928].

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer und H. Oberlin, B. **60**, 2142 [1927]; P. Pfeiffer, E. Haack und J. Willems, B. **61**, 294 [1928]; P. Pfeiffer, O. Angern, E. Haack und J. Willems, B. **61**, 839 [1928].