

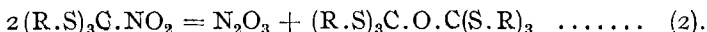
### 332. Wssewolod Nekrassow und N. N. Melnikow: Über die Einwirkung von Chlorpikrin auf Mercaptane.

(Eingegangen am 27. Juni 1929.)

Die Umsetzung von Chlorpikrin mit Mercaptanen und Mercaptiden wurde von Rây<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern untersucht. Auf Grund ihrer Versuche schlossen die indischen Forscher, daß diese Reaktion stets nach einem und demselben Schema verläuft. Zuerst findet die Kondensation unter Abspaltung von HCl oder MeCl statt:



Beim Erhitzen aber und in manchen Fällen auch in der Kälte wird das Molekül des gebildeten Ortho-esters der Nitro-trithio-ameisensäure mit einem anderen analogen Molekül unter  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Abspaltung nach Schema 2 kondensiert:



Es ist jedoch zu beachten, daß fast ausschließlich die Kaliumsalze von heterocyclischen Mercaptanen — Thiazol- und Thiodiazol-Abkömmlingen — für diese Reaktion Verwendung fanden. Die Analysen der erhaltenen Produkte zeigten in manchen Fällen wesentliche Abweichungen (bis 1,5—2% im Gehalt von C, H oder S). Von den einfacheren Mercaptanen sind nur Dithio-äthylenglykol und Äthylmercaptan untersucht worden; dabei gelang es nicht, das letztere in Reaktion zu bringen. Trotzdem glauben Rây und Das<sup>2)</sup>, daß die oben erwähnten Schemata einen allgemeinen Charakter haben.

Die von uns durchgeführte Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei den einfachsten Mercaptanen lehrte jedoch, daß Chlorpikrin sich unter diesen Bedingungen als ein Oxydationsmittel erweist. Beim ersten Versuch mit dem K-Salz des Thio-phenols in Alkohol-Lösung wurde Diphenyl-disulfid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , als einziges organisches Reaktionsprodukt mit guter Ausbeute gewonnen. Weiterhin wurden Thio-*p*-kresol und Äthylmercaptan untersucht, wobei auch in diesen Fällen die entsprechenden Disulfide erhalten wurden. Die Bestimmungen der Molekulargewichte der entstandenen Produkte ergaben Zahlen, welche ebenfalls den Disulfiden und nicht den hochmolekularen Kondensationsprodukten (nach Schema 1 oder 2) entsprachen.

Endlich haben wir für die Reaktion auch das Dithio-äthylenglykol benutzt, welches auch von Rây geprüft worden ist. Im Gegensatz zu den Râyschen Angaben wurde in diesem Falle statt des Kondensationsproduktes nach Schema 2 vom Schmp. 123<sup>0</sup> eine Substanz erhalten, die bedeutend höher schmolz und dem Anschein nach Diäthylentetrasulfid oder irgend ein Oxydationsprodukt des Dithio-äthylenglykols war. Die Untersuchung dieser Substanz ist noch nicht beendet.

In allen Fällen der Umsetzung von Chlorpikrin mit Mercaptiden wurde eine bedeutende Gasentwicklung beobachtet, wobei Kohlendioxyd stets vorhanden war (die Bildung brauner Stickoxyde, auf die Rây hinweist, wurde in keinem Falle bemerkt). Die Analyse des entwickelten Gases ergab,

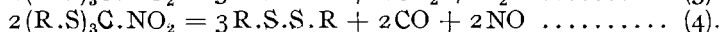
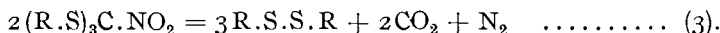
<sup>1)</sup> Rây, Guha, Das, Journ. chem. Soc. London **115**, 1308 [1919]; Rây, Das, Journ. chem. Soc. London **121**, 323 [1922].

<sup>2)</sup> Rây, Das, *ibid.*

daß es, außer  $\text{CO}_2$ , hauptsächlich Stickstoff mit Beimengung von nicht unbedeutenden und annähernd gleichen Mengen von Stickoxyd und Kohlenoxyd enthielt.

Es ist ersichtlich, daß der zunächst aus Chlorpikrin und Mercaptid gebildete Nitro-trithioameisensäure-orthoester,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{S.R})_3$ , sofort zerfällt, indem er ein entsprechendes Disulfid liefert. Ein analoger Zerfall unter Bildung von Disulfiden wurde von Gabriel<sup>3)</sup> und Holmberg<sup>4)</sup> bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf einige Trithio-ameisensäure-orthoester,  $\text{H.C}(\text{S.R})_3$ , beobachtet (die letzteren erhält man leicht durch Kondensation von Mercaptanen und Mercaptiden mit Chloroform oder Ameisensäure).

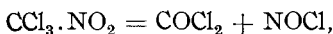
In unserem Fall verläuft die Oxydation innerhalb des Ortho-ester-Moleküls (I), wobei die Nitrogruppe das Zentralatom des Kohlenstoffs bis zu  $\text{CO}_2$ , teilweise nur bis zu  $\text{CO}$ , oxydiert und ihrerseits freien Stickstoff, teilweise aber  $\text{NO}$ , entwickelt. Diese Reaktion kann man durch Gleichung (3) zum Ausdruck bringen; gleichzeitig zerfällt aber eine geringere Menge des Ortho-esters nach der Gleichung (4):



Eine analoge oxydierende Wirkung der Nitrogruppe wurde bei Verwendung des Chlorpikrins für die Friedel-Craftsche Reaktion<sup>5)</sup> und auch bei Umsetzung von  $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$  mit Natriumphenolat<sup>6)</sup> beobachtet.

Bei der Reaktion des Chlorpikrins mit Mercaptiden zeigt die Lösung eine intensiv gelbrote Färbung, vermutlich wegen der Bildung von Nitrosylmercaptiden, die von Rheinboldt<sup>7)</sup> und auch von Lecher und Siefken<sup>8)</sup> beschrieben worden sind.

In der Tat zerfällt Chlorpikrin manchmal in Phosgen und Nitrosylchlorid:



Nitrosylmercaptide entstehen aber bei der Einwirkung von  $\text{NOCl}$  auf Mercaptide und gehen leicht unter  $\text{NO}$ -Abspaltung in Disulfide über. In unserem Falle jedoch ist ein solcher Reaktionsverlauf zum mindesten für eine größere Menge  $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$  ausgeschlossen, da alsdann die Bildung von freiem Stickstoff unerklärlich wäre. Außerdem sollte das andere Zerfallsprodukt des  $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$ , nämlich das Phosgen, auch seinerseits mit den Mercaptiden reagieren; die Anwesenheit von Dithiol-kohlensäure-estern wurde jedoch in keinem Falle beobachtet.

Die Einwirkung von Chlorpikrin auf freie Mercaptane geht sehr langsam vor sich, die Kaliummercaptide dagegen reagieren sofort, sogar in der Kälte. Da die gebildeten Disulfide in Wasser praktisch unlöslich sind, so kann diese Reaktion benutzt werden, wenn man die Gegenwart von  $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$ -Spuren in wäßrigen Lösungen nachweisen will. Thio-phenol erwies sich für diesen Zweck als besonders gut geeignet. Zur Durchführung der Reaktion werden

<sup>3)</sup> Gabriel, B. **10**, 185 [1877].

<sup>4)</sup> Holmberg, B. **10**, 1780 [1907].

<sup>5)</sup> Boedtker, Bull. Soc. chim. France [4] **3**, 726 [1908].

<sup>6)</sup> Berlingozzi, Badolato, Atti R. Accad. Lincei, Roma [5] **33**, I 290 [1924].

<sup>7)</sup> Rheinboldt, B. **59**, 1311 [1926], **60**, 184 [1927].

<sup>8)</sup> Lecher, Siefken, B. **59**, 1314, 2594 [1926].

zur schwach alkalisierten Probe der zu prüfenden Lösung einige Tropfen alkoholischer Thio-phenol-Lösung hinzugefügt. Bei einem Gehalt von 0.01 mg Chlorpikrin in 1 ccm Wasser zeigt sich eine Opalescenz, bei höheren Konzentrationen dagegen wird ein Niederschlag gebildet. Eine analoge qualitative Reaktion findet auch mit anderen Mercaptanen statt, wobei Thio-*p*-kresol ebenso empfindlich ist wie Thio-phenol, die aliphatischen Mercaptane aber weniger empfindlich sind.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Äthylmercaptan und Chlorpikrin.

Das Mercaptan wurde aus NaSH und  $C_2H_5Br$  mit einer Ausbeute von 49% d. Th. erhalten und siedete bei 36–37°. Zu einer Lösung von 13 g  $C_2H_5SH$  und 10.5 g KOH in Alkohol (70–80 ccm) wird unter ständigem Abkühlen eine Mischung von 11 g Chlorpikrin mit 10 ccm Alkohol zugetropft. Die Reaktion verläuft unter Selbsterwärmung und Entwicklung eines farblosen,  $CO_2$  enthaltenden Gases. Das Gemisch färbt sich rotgelb, und aus der Lösung scheiden sich KCl-Krystalle ab. Nach Beendigung der Reaktion und  $1/2$ -stdg. Stehen filtriert man das KCl ab und verdünnt das Filtrat mit 150 ccm Wasser, wobei sich ein Öl abscheidet. Die Flüssigkeit wird 3-mal mit Äther extrahiert, die Äther-Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, dann der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Die niedrigsiedenden Fraktionen riechen schwach nach  $CCl_3$ ,  $NO_2$ . Nach 3-maligem Fraktionieren wurden 4 g eines farblosen, unangenehm riechenden Öls erhalten, das als Diäthylsulfid identifiziert werden konnte:

Sdp.<sub>745</sub> = 151.5–153°;  $d_4^{20}$  = 0.9982;  $n_D^{20}$  = 1.5030; Mol.-Refrakt. ber. 36.47, gef. 36.20.

Nasini<sup>9)</sup> gibt für  $(C_2H_5)_2S_2$  an: Sdp. 152–153°;  $d_4^{20}$  = 0.993;  $n_D^{20}$  = 1.506.

Molekulargewichts-Bestimmung nach V. Meyer, im Anilin-Dampf: 0.1532 g Sbst.: 31.5 ccm Gas (19°, 732.5 mm). — 0.1557 g Sbst.: 33.8 ccm Gas (19°, 736.4 mm).

$(C_2H_5)_2S_2$ . Ber. Molgew. 122.1. Gef. Molgew. 122.7, 115.6.

Bei der Bestimmung des Schwefels nach Carius erhält man infolge unvollkommener Oxydation zu niedrige Zahlen.

#### II. Thio-phenol und Chlorpikrin.

Das Thio-phenol wurde auf dem üblichen Wege aus  $C_6H_5SO_2Cl$  hergestellt und siedete bei 168–170°. Zur Lösung von 10 g Thio-phenol und 5 g KOH in 100 ccm Alkohol wurden 5 g Chlorpikrin in 5 ccm Alkohol zugetropft. Die Mischung erwärmte sich und nahm eine gelbrote Färbung an; gleichzeitig trat Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages und Entwicklung eines  $CO_2$ - und  $NO$ -haltigen, farblosen Gases ein. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung noch 10 Min. am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt und dann abgekühlt. Der Niederschlag wurde nach 1 Stde. abfiltriert, zwecks Entfernung des KCl mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. So wurden etwa 8 g hellgelber Krystalle vom Schmp. 59–60° erhalten. Nach 3-maligem Umlösen aus Alkohol stellte die Substanz glänzende, farblose Nadeln von schwachem Geruch dar, die scharf bei 60° schmolzen. Das Produkt gab beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  eine rotviolette Lösung und wurde als Diphenylsulfid identifiziert.

0.1687 g Sbst.: 0.3597 g  $BaSO_4$  (nach Carius). — Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0.0163 g Sbst. in 0.7081 g Campher:  $\Delta$  = 5°.

$C_{12}H_{10}S_2$ . Ber. S 29.39, Molgew. 218.2. Gef. S 29.28, Molgew. 184.2.

<sup>9)</sup> Nasini, B. 15, 2882 [1882].

Eine Probe Diphenyldisulfid, die durch Oxydation von Thio-phenol mit  $H_2O_2$  in alkoholischer Lösung dargestellt worden war, schmolz bei  $60^\circ$ . Die Mischprobe dieses Disulfids mit der aus  $CCl_3.NO_2$  und Thio-phenol erhaltenen Substanz zeigte keine Schmelzpunkts-Erniedrigung und schmolz scharf bei  $60^\circ$ .

### III. Thio-*p*-kresol und Chlorpikrin.

Das Thio-*p*-kresol wurde nach Leuckart<sup>10)</sup> aus dem Xanthogen-ester mit einer Ausbeute von 55% d. Th. erhalten und siedete bei  $191-193^\circ$ . Zu 5,3144 g dieses Thio-kresols und 2,4 g KOH, gelöst in 50 ccm Alkohol, setzte man langsam 2,36 g Chlorpikrin in 25 ccm Alkohol hinzu. Nach leichtem Erwärmen des Gemisches färbte es sich gelbrot und schied KCl aus. Die Reaktion wurde in einem Strom reinen Kohlendioxyds durchgeführt und das entwickelte Gas über 50-proz. KOH-Lösung aufgesammelt. Nach beendiger Reaktion wurde unter ständigem weiteren Einleiten von  $CO_2$  das Gemisch  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt und dann abgekühlt. Beim Erkalten schied sich ein Öl ab, das beim Stehen krystallisierte. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen; das schwach nach Chlorpikrin riechende Filtrat wurde nochmals mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Im ganzen erhielt man so etwa 4 g eines Produktes, welches nach 3-maliger Krystallisation aus Alkohol schöne, farb- und geruchlose Nadeln darstellte, die bei  $46^\circ$  scharf schmolzen und als Di-*p*-tolyldisulfid identifiziert wurden. Analog dem Diphenyldisulfid gibt das Produkt beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  eine rotviolette Färbung.

Eine Probe des durch Oxydation von Thio-*p*-kresol mit  $H_2O_2$  in Alkali-Lösung dargestellten Disulfids schmolz bei  $46^\circ$ ; die Mischprobe hatte denselben, sehr scharfen Schmp.  $46^\circ$ .

0,1144 g Sbst.: 0,2193 g  $BaSO_4$  (nach Carius). — Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0,0336 g Sbst. in 0,6020 g Campher:  $\Delta = 9^\circ$ .

$C_{14}H_{14}S_2$ . Ber. S 26,05, Molgew. 246,2. Gef. S 26,33, Molgew. 248,0.

Während der Reaktion wurden über KOH 103 ccm Gas aufgefangen. Das letztere wurde 24 Stdn. über dem Alkali stehen gelassen, dann das Stickoxyd mittels einer gesättigten Eisenvitriol-Lösung und das Kohlenoxyd mittels ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung absorbiert. Das unabsoorbiert gebliebene, farb- und geruchlose Gas reagiert gegen feuchtes Lackmuspapier neutral und unterhält die Verbrennung nicht.

Gef. NO 11,3, CO 10,1,  $N_2$  (als Rückstand) 78,6%.

Der so hohe Gehalt an elementarem Stickstoff zeigt, daß die Hauptreaktion vermutlich nach Gleichung 3 vor sich geht. Die Gegenwart der ungefähr gleichen Mengen von NO und CO spricht für die Gleichung 4, die aber nur für den 15.—18. Teil des in Reaktion getretenen Chlorpikrins gilt.

Moskau, Laborat. von Prof. Dr. S. S. Nametkin.

<sup>10)</sup> Leuckart, Journ. prakt. Chem. [2] 41, 189 [1890].