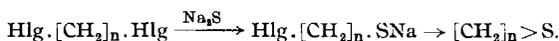


### 110. Adolf Müller und Alfred Franz Schütz: Vielgliedrige cyclische Verbindungen, X. Mitteil.\*): Dodecamethylensulfid, Tridecamethylensulfid und Tetradecamethylensulfid.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 23. Februar 1938.)

Die bisherige Kenntnis der cyclischen Polymethylensulfide,  $[\text{CH}_2]_n > \text{S}$ , beruht hauptsächlich auf Arbeiten von J. v. Braun<sup>1)</sup> und E. Grischkewitsch-Trochimowski<sup>2)</sup>. Während das 5- und 6-gliedrige Sulfid durch Kochen von 1.4-Dihalogen-butan bzw. 1.5-Dihalogen-pentan mit Natriumsulfid in konzentrierter wäßrig-alkoholischer Lösung in guter Ausbeute entsteht, bildet sich unter gleichen Bedingungen das 7-gliedrige Hexamethylensulfid, das höchste bis jetzt bekannte Sulfid dieser Reihe, ziemlich schwierig. Der Reaktionsverlauf wird offenbar ausgedrückt durch das Schema:



Nach allen bisherigen Erfahrungen mit vielgliedrigen carbocyclischen und heterocyclischen Verbindungen<sup>3)</sup> ist es wahrscheinlich, daß auch bei den cyclischen Sulfiden die Ringbildungstendenz mit zunehmender Gliederzahl ein Minimum bei mittelgroßen Ringen erreicht und dann wieder ansteigt. In Übereinstimmung mit dieser Erwartung stehen unsere Ergebnisse der Darstellung der 13—15-gliedrigen cyclischen Sulfide nach obiger Reaktion. Wir benutzen hierbei die von P. Ruggli<sup>4)</sup> zum erstmalig angewandte Versuchsanordnung für die Umsetzung in sehr verdünnter Lösung.

In ein verhältnismäßig großes Volumen (etwa 1 l) siedenden absol. Alkohols wurden äquivalente Mengen mäßig konzentrierter Lösungen von Dibromid und Natriumsulfid in kleinen Anteilen im Verlauf mehrerer Tage eingetragen. Nach Aufarbeitung erhielten wir (neben höhermolekularen schwerlöslichen Produkten) das Dodeca-, das Trideca- und das Tetradecamethylensulfid als farblose, gut krystallisierende, destillierbare Körper, die bei 66.5 bzw. 66 und 72.5° schmolzen. Die Ausbeute war beim Tetradecamethylensulfid am höchsten und betrug 45% d. Th. Das Tetradecamethylensulfid besitzt einen sehr schwachen, aber bei gelindem Erwärmen deutlichen moschusartigen Geruch. Daß die Geruchseigenschaften vielgliedriger cyclischer Verbindungen mehr von der Ringgliederzahl und besonders von der Anzahl der im Ring vorhandenen C-Atome abhängen als von der Natur eines Heteroatoms, wurde von Ruzicka<sup>5)</sup> für die Imine und von Stoll<sup>6)</sup> für die Oxyde gezeigt. Die Schwefel-Isologen fügen sich wohl in diese Regelmäßigkeit ein.

Die molare Schmelzpunktserniedrigung des Tetradecamethylensulfids beträgt 20. Derselbe Wert wurde für das Cyclotetradecanon von K. Ziegler und H. Aurnhammer<sup>7)</sup> gefunden. Die bedeutende molare Schmelzpunktserniedrigung, der günstig liegende Schmelzpunkt, das gute Lösungsvermögen und die Beständigkeit lassen das Tetradecamethylensulfid als Lösungsmittel

\*) IX. Mitteil.: B. **69**, 2790 [1936].      1) B. **43**, 3220, 3224 [1910].

2) C. **1923** I, 1504.

3) vgl. Adolf Müller, Österr. Chemiker-Ztg. **41**, Nr. 5 [1938].

4) A. **392**, 92 [1912]; **412**, 1 [1917].

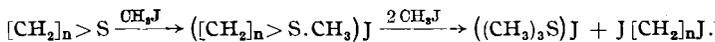
5) L. Ruzicka u. Mitarbb., Helv. chim. Acta **20**, 118 [1937].

6) M. Stoll u. W. Scherrer, Helv. chim. Acta **19**, 738 [1936].

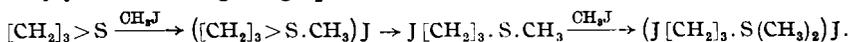
7) A. **513**, 53 [1934].

für kryoskopische Mikromolekulargewichtsbestimmungen in den bewährten Ausführungen nach K. Rast<sup>8)</sup> und nach J. Pirsch<sup>9)</sup> geeignet erscheinen.

Obwohl bei den milden Versuchsbedingungen der Einwirkung von Natriumsulfid auf Dibromparaffine eine Ringverengerung (unter Bildung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes mit Seitenkette) nicht als wahrscheinlich gelten konnte, war doch ein exakter, analytischer Strukturbe-  
weis für die neuen Sulfide sehr erwünscht. Dieser gelang durch Spaltung des Tetradecamethylensulfids mit Methyljodid, die zu 1.14-Dijod-tetradecan führte:



Auf die Möglichkeit dieser Reaktion wurde aus Vorarbeiten in der Literatur geschlossen. Bei der Einwirkung von Alkyljodiden (mit leichtem Alkyl) auf Sulfide höherer Alkyle werden die höheren Alkyle durch niedere verdrängt. Nach G. M. Bennett und A. L. Hock<sup>10)</sup> wird Trimethylensulfid durch Methyljodid einseitig aufgespalten:



Die Autoren schreiben diese leichte Spaltung der Spannung im 4-gliedrigen Ring zu.

Eine beiderseitige Spaltung unter Herauslösung der gesamten Kohlenstoffkette als Polymethylen-dijodid ist bisher noch bei keinem cyclischen Sulfid ausgeführt worden. Daher wurde die Reaktion erst beim leichter zugänglichen Tetrahydrothiophen und Pentamethylensulfid erprobt. Erhitzt man diese Sulfide oder auch das Tetradecamethylensulfid in Acetonlösung mit überschüssigem Methyljodid im Bombenrohr über Nacht auf Temperaturen von 130—170°, so werden die entsprechenden Dijodide gebildet, die sich mit Natriumphenolat leicht in die Diphenoxyderivate überführen und identifizieren lassen. Die Ausbeute an reinem 1.14-Diphenoxy-tetradecan aus dem Tetradecamethylensulfid betrug 33% d. Th. Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat (Schmp. 89—89.5°) zeigte keine Depression. Ebenso verhielten sich das Diphenoxybutan und Diphenoxypentan aus dem Tetrahydrothiophen und dem Pentamethylensulfid. Über die Struktur der inzwischenliegenden 13- und 14-gliedrigen Sulfide, die unter gleichen Bedingungen dargestellt wurden, kann kaum ein Zweifel bestehen.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Die vorliegende Untersuchung wurde von der Akademie der Wissenschaften in Wien mit Mitteln aus der Mojsisovics-Stiftung unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aussprechen.

### Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von A. F. Schütz.)

#### Tetradecamethylensulfid.

In 1 l am Rückflußkühler siedenden absol. Alkohol wurden äquivalente Mengen der Lösungen von 3.56 g Dibromtetradecan in 200 ccm absol.

<sup>8)</sup> B. 55, 3727 [1922].

<sup>9)</sup> Angew. Chem. 51, 73 [1938].

<sup>10)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 2496; vergl. auch C. Schöller, B. 7, 1274 [1874]; A. Cahours, B. 8, 825 [1875]; H. Klinger u. A. Maassen, A. 252, 251, 256 [1888]; Grischkewitsch-Trochimowski, l. c.; H. J. Backer u. K. J. Keuning, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53 [4] 151, 808 [1934]; J. R. Meadow u. E. E. Reid, Journ. Amer. chem. Soc. 56, 2177 [1934].

Alkohol und von 0.78 g  $\text{Na}_2\text{S}$  in 100 ccm absol. Alkohol (dargestellt durch Lösen der entsprechenden Menge Natrium, Sättigen der Hälfte der Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Vereinigung mit der zweiten Hälfte) in Anteilen von 1—2 ccm im Verlauf mehrerer Tage nach und nach eingetragen. In der Lösung hatte sich ein farbloser Niederschlag ausgeschieden, der nach Abfiltrieren und Trocknen eine knetbare klar schmelzbare Masse (mit positiver S-Reaktion) vorstellte, die wohl aus höhermolekularen Produkten bestand und nicht weiter untersucht wurde. Aus dem Filtrat wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und Äther aufgenommen und der ätherlösliche Teil im Hochvakuum destilliert. Als Fraktion I ging bei 58—96° (Luftbadtemperatur) ein farbloses Öl über, das sogleich krystallinisch erstarrte und mit alkohol.  $\text{HgCl}_2$ -Lösung eine in Nadeln krystallisierende Verbindung gab. Fraktion II vom Sdp. 96—145° war farblos, anscheinend amorph und gab keine gut krystallisierende  $\text{HgCl}_2$ -Verbindung. Das Tetradecamethylensulfid aus Frakt. I zeigte nach Umlösen aus Alkohol den Schmp. 72.5°. Ausbeute an reinem Produkt etwa 45% d. Th. Es besitzt sehr schwachen Moschusgeruch, der bei gelindem Erwärmen (30—40°) deutlicher wird.

2.735 mg Sbst.: 7.320 mg  $\text{CO}_2$ , 3.034 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 6.339 mg Sbst. verbr. 2.79 ccm  $\frac{1}{50}$ -n. NaOH.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{S}$  (228.28). Ber. C 73.59, H 12.36, S 14.04. Gef. C 72.99, H 12.41, S 14.11.

Das Quecksilberchlorid-Doppelsalz entspricht anscheinend der Formel ( $[\text{CH}_2]_{14} > \text{S}$ ),  $3\text{HgCl}_2$ .

2.200 mg Sbst.: 2.177 mg  $\text{CO}_2$ , 0.927 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.766 mg Sbst.: 2.543 mg AgCl.

$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{Cl}_6\text{S}_2\text{Hg}_3$  (1271.1). Ber. C 26.43, H 4.44, Cl 16.74. Gef. C 26.99, H 4.71, Cl 16.70.

Mol.-Gew. des  $[\text{CH}_2]_{14} > \text{S}$  nach Rast: 0.730 mg Sbst. in 8.603 mg Campher (dessen Konstante zu 40 bestimmt wurde) ergaben eine Depression von 14.0°. Mol.-Gew. gef. 242.

Bestimmung der molaren Schmelzpunkterniedrigung: 0.750 mg Phenanthren, 0.495 mg Azobenzol, 0.612 mg Diphenylamin in 7.503, 7.930, 7.623 mg  $[\text{CH}_2]_{14} > \text{S}$  gaben für  $\Delta$ : 11.1, 6.9, 9.2°. Daraus  $E = 19.8, 20.1, 19.4$ ; im Mittel 19.8.

### Tridecamethylensulfid.

Die Darstellung erfolgte aus 1.13-Dibrom-tridecan und Natriumsulfid analog der oben beim Tetradecamethylensulfid beschriebenen. Frakt. I vom Sdp. 55—76° (Luftbadtemperatur), farbloses Öl, das sogleich krystallinisch erstarrt, gibt gut krystallisierende Fällung mit alkohol.  $\text{HgCl}_2$ -Lösung. Frakt. II vom Sdp. 76—120°, gelbes nicht erstarrendes Öl, halogenhaltig. Das Tridecamethylensulfid aus Frakt. I schmolz nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 66°.

1.833 mg Sbst.: 4.882 mg  $\text{CO}_2$ , 2.009 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1.439 mg Sbst. verbr. 0.68 ccm  $\frac{n}{50}$ -NaOH.

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{S}$  (214.26). Ber. C 72.81, H 12.23, S 14.96. Gef. C 72.64, H 12.26, S 15.15.

### Dodecamethylensulfid.

Darstellung analog den obigen Sulfiden. Frakt. I, Sdp. 55—100° (Luftbadtemperatur) ergab nach Umkrystallisieren aus Alkohol das Dodecamethylensulfid vom Schmp. 66—66.5°.

2.860 mg Sbst.: 7.547 mg  $\text{CO}_2$ , 3.010 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{S}$  (200.25). Ber. C 71.91, H 12.08. Gef. C 71.97, H 11.78.

## Spaltungen mit Methyljodid.

1) Tetra- und Pentamethylensulfid: Je 0.25 g Sbst. wurden mit 5 ccm Aceton und 10 g Methyljodid im Bombenrohr über Nacht auf etwa 130° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Äther und Wasser aufgenommen, der Rückstand der ätherischen Lösung mit einem großen Überschuß von Natriumphenolat in absol. Alkohol gekocht und die Diphenoxyderivate mit Wasserdampf überdestilliert. Die Ausbeuten an diesen ziemlich reinen Produkten betragen etwa 20% d. Th. Weitere Reinigung durch Umlösen aus Alkohol. Die Identifizierung des 1.4-Diphenoxy-*n*-butans und die des 1.5-Diphenoxy-*n*-pentans erfolgte durch Analysen, die die richtigen Werte für C und H ergaben, durch die Schmelzpunkte, die mit den Literaturangaben übereinstimmten, und durch Mischproben mit Vergleichspräparaten, wobei keine Depressionen gefunden wurden.

2) Tetradecamethylensulfid: 0.09 g Sulfid wurden mit 5 ccm Aceton und 10 g Methyljodid im Bombenrohr 16 Stdn. auf 160—170° erhitzt, der Rohrinhalt mit Äther und Wasser aufgenommen, die ätherische Lösung von schwarzen verharzten Anteilen abfiltriert, der Äther abdestilliert, der Rückstand mit Natriumphenolat wie oben behandelt, der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen und der Destillationsrückstand nach Zusatz von festem Alkali zur Bindung des Phenols mit Äther ausgezogen. Nach Abdestillieren des Äthers und Umlösen des Rückstands aus Alkohol ergaben sich 0.05 g (entspr. 33% d. Th.) 1.14-Diphenoxy-tetradecan vom Schmp. 88°, der sich durch weiteres Umkrystallisieren auf 89° erhöhte.

2.768 mg Sbst.: 8.304 mg CO<sub>2</sub>, 2.572 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> (382.30). Ber. C 81.61, H 10.02. Gef. C 81.82, H 10.40.

Zum Vergleich wurde das in der Literatur noch nicht verzeichnete 1.14-Diphenoxy-tetradecan aus reinem 1.14-Dibrom-tetradecan bekannter Herkunft und Natriumphenolat dargestellt. Der Schmelzpunkt lag bei 89—89.5°, die Mischprobe mit dem aus Tetradecamethylensulfid gewonnenen Präparat zeigte keine Depression.

2.765 mg Sbst.: 8.298 mg CO<sub>2</sub>, 2.518 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> (382.30). Ber. C 81.61, H 10.02. Gef. C 81.85, H 10.19.

### III. Gustav Kortüm: Die Lichtabsorption von Tetraalkylammoniumsalzen.

[Aus d. physik.-chem. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. Januar 1938.)

Die dualistische Valenztheorie, die ihren Ausdruck in einer scharfen Unterscheidung zwischen „kovalenter“ und „elektrovalenter“ Bindung fand, hat in den letzten Jahren bekanntlich einer einheitlicheren Auffassung Platz gemacht, nach welcher die beiden Bindungsarten nur Grenzfälle darstellen, zwischen denen es alle möglichen Übergänge gibt. Zu dieser Auffassung führte vor allem die Beobachtung, daß Moleküle, wie z. B. JCl, denen man nach ihrem chemischen Verhalten eine unpolare Bindung zuschreiben mußte, trotzdem ein beträchtliches Dipolmoment besitzen, daß ferner, etwa bei den Halogenwasserstoffen, der aus dem Trägheitsmoment (Molekülspektrum) der gasförmigen Moleküle berechnete Kernabstand ganz wesentlich größer ist als die Dipol-Länge, und daß eine Reihe von Molekülen, die in gasförmigem