

### 115. Heinrich Rheinboldt und Erwin Motzkus: Alkyl-schwefelII-jodide oder Sulfensäurejodide.

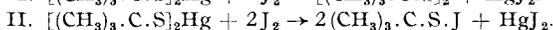
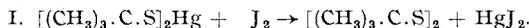
[Aus d. Chem. Institut d. Universität São Paulo.]

(Eingegangen am 2. März 1939.)

Verbindungen definierter Zusammensetzung von Schwefel und Jod gelten als unbekannt. Zwar berichten bereits der Entdecker des Jods, B. Courtois<sup>1)</sup> und der erste gründliche Erforscher des neuen Elementes, Gay-Lussac<sup>2)</sup>, über die von ihnen beobachtete Verbindungsfähigkeit mit Schwefel, jedoch konnte die tatsächliche Existenz der in der Folgezeit immer wieder vermuteten verschiedensten chemischen Verbindungen beider Elemente bei kritischer physikochemischer und präparativer Nachprüfung nicht bestätigt werden<sup>3)</sup>. Auch Organo-schwefelII-jodide der allgemeinen Formel R.S.J, die Analoga der von Theodor Zincke<sup>4)</sup> entdeckten und eingehend untersuchten Aryl-schwefel-chloride und -bromide, die nach K. Fries<sup>5)</sup> als Aryl-sulfensäurechloride und -bromide bezeichnet werden, konnten trotz dahingehender spezieller Versuche nicht dargestellt werden<sup>6)</sup>. Zur Erklärung des Verlaufs bestimmter Reaktionen wurde jedoch das intermediäre Auftreten unbeständiger Organo-schwefelII-jodide mitunter hypothetisch angenommen<sup>7) 8)</sup>.

Die guten Erfahrungen, die wir mit der bevorzugten Beständigkeit der Nitrosylderivate tertiärer Mercaptane gemacht haben<sup>9)</sup>, veranlaßten uns, die Darstellung von *tert.* Alkyl-schwefelII-jodiden zu versuchen. Unsere Erwartung, hier auf beständigere Verbindungen zu stoßen, erwies sich als zutreffend.

Gibt man zu einer bestimmten Menge von *tert.* Butyl-quecksilbermercaptid<sup>10)</sup> unter absol. Äther nach und nach eine Lösung bekannten Gehalts von Jod in absol. Äther hinzu, so wird nicht die für die Disulfidbildung erforderliche Jodmenge nach I verbraucht, sondern noch ein zweites Mol. Jod nach II, ehe das Mercaptid unter Abscheidung von QuecksilberII-jodid vollständig umgesetzt ist und in der Lösung freies Jod auftritt:



<sup>1)</sup> Ann. Chim. 88, 308 [1813].

<sup>2)</sup> Ann. Chim. 91, 22 [1814]. — Ostwalds Klass. d. exakt. Wissensch. Nr. 4, S. 12: „Mit dem Schwefel bildet das Jod nur eine schwache Verbindung, welche schwarzgrau und strahlig ist, wie Schwefelantimon.“

<sup>3)</sup> vergl. Abeggs Handb. d. anorgan. Chemie, 4. Bd., I. Abt., I. Hälfte, S. 329 [1927]. — Ferner: C. R. Platzmann, C. 1930 II, 1676; A. A. Jakowkin u. P. A. Archangelsky, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 226, 350 [1936] (C. 1936 I, 4269).

<sup>4)</sup> B. 44, 769 [1911]; A. 391, 55 [1912].

<sup>5)</sup> B. 45, 2966 [1912].

<sup>6)</sup> K. Fries u. G. Schürmann, B. 47, 1203 [1914].

<sup>7)</sup> z. B. nehmen W. Steinkopf u. S. Müller, B. 56, 1926 [1923], die intermediäre Bildung von Methylsulfensäurejodid an zwecks Erklärung der leichten Bildung äquimolarer Mengen von Trimethylsulfonium-jodid und -trijodid bei Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethyl-disulfid. Vergl. auch 6).

<sup>8)</sup> Dagegen existieren Organo-schwefeldijodide, R<sub>2</sub>SJ<sub>2</sub> und R.SJ<sub>2</sub>.SJ<sub>2</sub>.R', die sich formal vom vierwertigen Schwefel ableiten; sie stehen in enger Wechselbeziehung zu den Sulfoxyden, so daß sie wohl eine modifizierte Formulierung verdienen, die sich auf Grund der Elektronentheorie leicht geben läßt.

<sup>9)</sup> H. Rheinboldt, B. 59, 1311 [1926]; Journ. prakt. Chem. [2] 130, 133 [1931]; 134, 276 [1932].

<sup>10)</sup> H. Rheinboldt u. Mitarbb., Journ. prakt. Chem. [2] 130, 138 [1931]; 134, 269 [1932].

Es entsteht, wenn man einen Überschuß an Jod vermeidet, eine charakteristisch stechend riechende, tief orangerote Lösung, während sich das QuecksilberII-jodid anfangs gelb ausscheidet, aber meist rasch in die rote Modifikation übergeht. Diese Lösung, deren Farbe von der einer ätherischen Jodlösung verschieden ist, ist beständig gegen wäßrige Natriumthiosulfatlösung; beim Durchschütteln ändert sich die Farbe nicht und erst nach vielstündigem Stehenlassen über einer Lösung überschüssigen Thiosulfats, die eine ätherische Jodlösung gleichen Gehalts momentan entfärbt, ist vollständige Entfärbung eingetreten unter Bildung von hauptsächlich Disulfid neben anderen Zersetzungsprodukten.

Wie das Quecksilbermercaptid des *tert.* Butylmercaptans verhalten sich das Silbermercaptid sowie die entsprechenden Verbindungen des *tert.* Amylmercaptans. Gibt man dagegen in derselben Weise z. B. zu 1 Mol. des Quecksilbermercaptids von  $\alpha$ -Thionaphthol 4 Atome Jod in ätherischer Lösung hinzu, so entfärbt sich diese Lösung nach beendeter Umsetzung beim Schütteln mit wäßr. Thiosulfatlösung innerhalb weniger Sekunden. Auch *o*-Nitrophenyl-quecksilbermercaptid<sup>11)</sup> reagiert mit Jod nach I unter Bildung des Disulfids.

Dieser deutliche Unterschied und die Art der Entstehung berechtigen bereits zu der Annahme, daß in den durch Umsetzung der *tert.* Alkylmercaptide mit Jod entstehenden Lösungen die SchwefelIII-jodide oder Sulfensäurejodide vorhanden sind (II). Diese können aber nicht nach der klassischen Darstellungsweise der Sulfensäurehalide durch Einwirkung des Halogens auf die Disulfide erhalten werden; denn gibt man zu einer Lösung von 1 Mol. des Disulfids<sup>12)</sup> in Äther 2 Atome Jod hinzu, so zeigt schon das Ausbleiben des charakteristischen Geruchs die Nichtbildung des Schwefeljodids an, und die Lösung wird beim Schütteln mit Natriumthiosulfatlösung sofort völlig entfärbt.

Die ätherischen Lösungen der *tert.* Alkyl-sulfensäurejodide sind bei tiefer Temperatur einige Stunden beständig, mit der Zeit zersetzen sie sich jedoch allmählich unter Abspaltung von Jod und vorwiegender Bildung von Disulfid. Bei Raumtemperatur oder gar bei dem Siedepunkt der Lösungen erfolgt diese Zersetzung in kürzerer Zeit. Destilliert man aus einer derartigen Lösung den Äther ohne Vorsichtsmaßnahmen restlos ab, so wird das zurückbleibende braune Öl, in Äther aufgenommen, von Thiosulfatlösung augenblicklich entfärbt. Eine Destillation des Schwefeljodids, auch unter dem Druck nur weniger mm Hg ist nicht möglich; unter Schäumen und Spritzen erfolgt zunehmende Zersetzung, unter 4 mm geht bei einer Badtemperatur bis 100° die gesuchte Verbindung nicht über, aus dem Rückstand wird durch *n*-Natriumthiosulfat viel Jod herausgelöst, wobei die Lösung saure Reaktion annimmt, und es hinterbleibt ein bräunliches Öl von eigentümlich terpenartigem Geruch.

<sup>11)</sup> *o*-Nitrophenyl-quecksilbermercaptid. Durch Eintragen einer methylalkoholischen Lösung des Mercaptans in eine ebensolche Lösung von Quecksilbercyanid unter Luftabschluß. Umkrystallisiert aus Dioxan. Kein Schmp., allnähliche Zersetzung beim Erhitzen. In ein Bad von 245° eingebracht, erfolgt Zersetzung in 30 Sek. 0.2009 g Sbst.: 0.1840 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1570 g Sbst.: 0.0715 g HgS. —

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Hg (508.81). Ber. S 12.60, Hg 39.43. Gef. S 12.58, Hg 39.27.

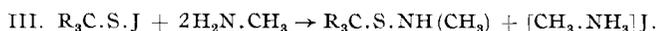
<sup>12)</sup> H. Rheinboldt, F. Mott u. E. Motzkus, Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 270 [1932].

Bereitet man bei  $-20^{\circ}$  eine ätherische Schwefeljodidlösung unter Anwendung eines geringen Überschusses von Jod, schüttelt schnell mit eiskalter Thiosulfatlösung aus, trocknet mit Natriumsulfat bei  $-20^{\circ}$ , entfernt den Äther unterhalb  $0^{\circ}$  unter vermindertem Druck (die letzten Reste bei 1 mm), so erhält man die Verbindung, verunreinigt mit einigen Prozent Disulfid, wenn alle Operationen in möglichst kurzer Zeit ausgeführt und die Analysenproben unmittelbar nach Entfernung des Äthers bei tiefer Temperatur (mittels in das Destillationsgefäß eingelegter Glaskügelchen) entnommen werden. Ein Beispiel: 0.2165 g Subst. gaben 0.2257 g AgJ und 0.2553 g BaSO<sub>4</sub>. Gef. J 56.35, S 16.20. Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SJ (216.06) 58.75 und 14.84 — J:S = 1:1.14 — entspr. einem Gemenge von etwa 96% Schwefeljodid mit 4% Disulfid.

Das Jod ist im Vergleich mit anderen Sulfensäurehaliden verhältnismäßig reaktionsträge. Durch Wasser wird die ätherische Lösung nur langsam zersetzt, im wesentlichen unter Bildung von Disulfid, einer stark sauren Lösung und freiem Jod. Ebenso geht die Zersetzung durch wäbr. Thiosulfatlösung langsam vor sich, im Dunkeln langsamer als im Sonnenlicht.

Wir haben die in den ätherischen Lösungen enthaltenen Verbindungen durch eine Reihe typischer Reaktionen einwandfrei als Sulfensäurejodide charakterisiert:

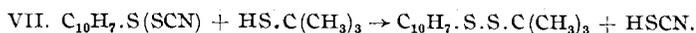
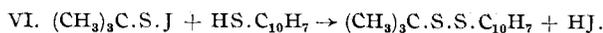
Durch Behandeln der Lösungen mit aktiviertem Magnesium oder mit Quecksilber entsteht das Disulfid in nahezu quantitativer Ausbeute. Reines Natriummethylat und -äthylat entfärben die Lösungen rasch unter Bildung der Sulfensäure-ester, z. B. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.S.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Methyl- und Dimethylamin entfärben, wie die entsprechenden Äthylamine, die Lösungen augenblicklich unter Bildung von Alkylammoniumjodid und Sulfensäureamid, z. B.



Analog reagiert Piperidin unter Bildung des Sulfensäure-piperidids (IV) und Piperazin unter Bildung von [Di-*tert.* butylmercapto]-piperazid (V)



Durch Einwirkung von  $\beta$ -Thionaphthol sowie dessen Quecksilbermercaptid auf die Lösung von *tert.* Butylsulfensäurejodid wurde das gemischte *tert.* Butyl- $\beta$ -naphthyl-disulfid erhalten (VI), das sich als identisch erwies mit dem in umgekehrter Reaktionsweise durch Umsetzung von  $\beta$ -Naphthylschwefelrhodanid mit *tert.* Butylmercaptan erhaltenen gemischten Disulfid (VII)<sup>13</sup>.



Vorliegende Untersuchung wurde ausgeführt bis zum Jahr 1933 in der Anorgan. Abteil. des Chem. Instituts der Universität Bonn. Für die Unterstützung unserer Arbeiten auf diesem Gebiete sind wir der „van't Hoff-Stiftung, Amsterdam“ zu ganz besonderem Danke verbunden.

<sup>13</sup> Über gemischte Disulfide vergl. H. Lecher, B. **53**, 583 [1920]; **54**, 637 [1921]; **55**, 1476 [1922].

### Beschreibung der Versuche.

#### I) Bereitung und Eigenschaften der Sulfensäurejodid-Lösungen.

a) Darstellung von *tert.* Alkylsulfensäurejodid-Lösungen: Die Lösungen werden bei tiefer Temperatur unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit bereitet. Am besten bedient man sich hierzu einer zwei- oder dreiteiligen geschlossenen Apparatur, in der man in einem mit Rührwerk versehenen Kolben die Umsetzung des Mercaptids mit Jod vornimmt, die erhaltene ätherische Lösung dann mit Hilfe eines inerten Gases durch eine Glassinternutsche hindurch in einen zweiten, ebenfalls mit Rührwerk versehenen Kolben hinüberdrückt, in dem man die filtrierte Lösung mit anderen Stoffen umsetzen kann. Aus diesem zweiten Kolben kann nach beendeter Umsetzung die Lösung des Reaktionsproduktes durch eine Glassinternutsche hindurch in einen dritten Kolben oder unmittelbar in einen Scheide- oder Tropftrichter hinübergedrückt werden.

Man löst 4 Atome pulverisiertes Jod in absol. Äther unter schwachem Erwärmen auf, kühlt die Lösung auf tiefe Temperatur ( $0^{\circ}$  oder besser  $-20^{\circ}$ ) ab und gibt dann unter lebhaftem Rühren oder Umschütteln 1.1—1.3 Mol. fein gepulvertes Quecksilbermercaptid hinzu. Die Anwendung dieses geringen Überschusses an Mercaptid ist notwendig, wenn man in kurzer Zeit die gesamte Jodmenge umsetzen und eine jodfreie Lösung erhalten will. Bei Anwendung von Mercaptidmengen bis zu 20 g ist die Umsetzung nach höchstens 5 Min. beendet: das Mercaptid ist bis auf den geringen Überschuß vollkommen verbraucht, dafür hat sich unter der orangeroten Lösung QuecksilberII-jodid ausgeschieden. Dieses erscheint zu Beginn der Reaktion stets in gelber Farbe, geht aber meistens schnell in die rote Modifikation über. Durch Filtration erhält man eine Schwefeljodidlösung, die nur minimale Mengen des in kaltem Äther sehr schwer löslichen Mercaptids und, wenn man abgewartet hat, bis das Quecksilberjodid vollkommen in die rote Modifikation übergegangen war, auch nur Spuren von diesem enthält.

Während man nach dieser Arbeitsweise sehr verd. Lösungen der Schwefeljodide erhält, kann man zur Bereitung konz. Lösungen so vorgehen, daß man das fein gepulverte Mercaptid in wenig Äther aufschlämmt und unter lebhaftem Umrühren etwas weniger als die ber. Menge zerkleinerten Jods portionsweise in die Suspension einträgt.

Die so erhaltenen Lösungen sind bei tiefer Temperatur immerhin so haltbar, daß sie vor der Verwendung zu weiteren Umsetzungen in Eis-Kochsalzmischung oder im Kühlschrank einige Stdn. aufbewahrt werden können.

Die Farbe der Lösungen ist je nach der Konzentration und Schichtdicke tief dunkel orangerot, leuchtend orangerot bis orangegebl.

Der Geruch der Lösungen ist außerordentlich stechend mit einem muffigen Beigeruch, der etwa als pilzartig bezeichnet werden kann. Dieser aggressive Geruch wurde von Lecher<sup>14)</sup> auch beim Phenylschwefelchlorid sowie beim Phenyl- und Äthylschwefelrhodanid beobachtet; er scheint somit für Sulfensäurehalide von ausreichendem Dampfdruck charakteristisch zu sein.

b) Verhalten der Lösungen beim Aufbewahren: Eine aus 12.5 g *tert.* Butyl-quecksilbermercaptid (1.1 Mol.) mit 15.2 g Jod (4 Atome) in 210 ccm Äther bereitete Sulfensäurejodidlösung wurde in einer verschlossenen Glasstöpselflasche nach Verdrängung der Luft durch Kohlendioxyd im Dunkeln

<sup>14)</sup> B. 55, 1475 [1922]; 57, 758 [1924].

bei 0° aufbewahrt. Nach 16 Std. war äußerlich keine wesentliche Veränderung zu beobachten; eine Probe wurde durch Thiosulfatlösung nicht entfärbt, jedoch enthielt sie bereits etwas freies Jod. Nach weiteren 25 Std. bei Raumtemperatur (etwa 18°) befand sich an den Wänden des Gefäßes ein dunkles zähes Öl. Eine Probe der Lösung wurde durch Schütteln mit Thiosulfatlösung stark aufgehellt. Nach insgesamt 8½ Tagen wurde die Lösung samt den öligen Ausscheidungen mit *n*-Natriumthiosulfat ausgeschüttelt, wobei sie sich nicht vollständig entfärbte, sondern eine gelbe Farbe beibehielt. Eine Probe, mit Natronlauge geschüttelt, wurde weiter aufgehellt, aber nicht vollkommen entfärbt. Eine andere Probe gab mit alkohol. Silbernitrat einen gelben Niederschlag. Die gesamte Lösung wurde daher mit Natronlauge, dann mit wäßr. Silbernitrat durchgeschüttelt, von dem geringen Niederschlag abfiltriert, nochmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abdestillieren des Äthers aus der hellgelben Lösung zurückgebliebene Öl wurde im Vak. fraktioniert, wobei die Hauptmenge zwischen 76 und 77°/14 mm übergang: 2.57 g Disulfid<sup>15)</sup>, entspr. 60.2% der für ausschließliche Bildung von Disulfid ber. Menge, unter Abzug von 42 ccm, die der Lösung für Probezwecke entnommen worden waren. Aus dem dunkelroten Destillationsrückstand (0.33 g) schieden sich beim Abkühlen in geringer Menge Krystalle aus, die sich spielend in Äther lösten.

c) Verhalten gegen Wasser: Eine wie bei b) bereitete Schwefeljodidlösung in 200 ccm Äther wurde mit 80 ccm Wasser 45 Min. auf der Maschine geschüttelt. Das Wasser verteilte sich emulsionsartig in der Lösung, die eine Farbvertiefung nach Braunrot erfuhr. Das Ganze blieb mehrere Tage vor direktem Licht geschützt bei Raumtemperatur stehen und wurde täglich mehrmals kräftig durchgeschüttelt. Nach Ablauf von 208 Std. wurde die stark saure schmutzgelbe wäßrige Schicht von der ätherischen getrennt, so lange mit Chloroform ausgeschüttelt, bis dieses kein Jod mehr aufnahm, und darauf mit Silbernitratlösung versetzt, wobei eine geringe Menge eines gelben Niederschlages ausfiel, der beim Benetzen mit Pyridin schwarz wurde. Die abgetrennte dunkelbraune ätherische Schicht wurde mit Thiosulfatlösung ausgeschüttelt und darauf mit Wasser, das ebenfalls saure Reaktion annahm. Nachdem die Lösung mehrere Stunden über Kaliumcarbonat gestanden hatte, war sie wasserklar geworden. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde das zurückgebliebene Öl im Vak. fraktioniert, wobei die Hauptmenge bei 78–79°/15 mm übergang. Ausb. 4.05 g Disulfid, entsprechend 75.9% der bei ausschließlicher Bildung von Disulfid zu erwartenden Menge. Destillationsrückstand (0.32 g), trübes Öl, das noch stark nach Disulfid roch und aus dem sich Spuren von Mercaptid ausschieden.

d) Verhalten gegen Natriumthiosulfat: Eine aus 6.6 g Mercaptid (1.1 Mol.), 8.0 g Jod (4 At.) und 100 ccm Äther bereitete Sulfensäurejodidlösung wurde mit wäßrigem Natriumthiosulfat kräftig geschüttelt und blieb dann bei Raumtemperatur im Dunkeln<sup>16)</sup> über der Lösung unter zeitweiligem Durchschütteln bis zur Entfärbung stehen, wofür etwa 24 Std. erforderlich waren. Hiernach war ätherische Schicht nur noch ganz schwach gelblich gefärbt; die wäßrige Schicht reagierte sauer und war durch ausgeschiedenen

<sup>15)</sup> Über Di-*tert.*butyldisulfid vgl. H. Rheinboldt u. Mitarbb., Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 270 [1932].

<sup>16)</sup> Im Sonnenlicht scheint diese Entfärbung viel schneller vor sich zu gehen als im Schatten oder Dunkeln.

Schwefel getrübt. Die abgetrennte ätherische Schicht wurde mit Wasser säurefrei gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das nach Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene gelbe Öl im Vak. fraktioniert, wobei die Hauptmenge bei 84—85°/20 mm farblos übergang: 1.92 g Disulfid, entspr. 68.4% der bei restloser Bildung von Disulfid zu erwartenden Menge. Aus dem Destillationsrückstand, der teilweise noch Disulfid enthielt, schieden sich wohlausgebildete gelbe Krystalle aus, die durch Behandeln des Rückstandes mit Methanol isoliert (1.1 g) und als Schwefel identifiziert wurden.

II) Reaktion von *tert.* Butylsulfensäurejodid mit Magnesium und Quecksilber. (Quantitativ durchgeführte Versuche.)

a) Reaktion mit aktiviertem Magnesium: 3 g Magnesiumpulver (FF 21 der I.-G. Farbenindustrie A.-G.) wurden unter 25 ccm absol. Äther durch Zugabe von 0.1 g Jod aktiviert, und als die Jodfarbe eben am Verschwinden war, wurde eine aus 16.5 g Mercaptid (1.3 Mol.), 17 g Jod (4 At.) und 50 ccm Äther bereitete, filtrierte Sulfensäurejodidlösung in langsamem Strome hinzugefügt, so daß die Reaktion im Gang blieb und sich die Lösung kontinuierlich entfärbte. Nach beendeter Zugabe der Sulfensäurejodidlösung wurde 20 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abtrennen des Bodensatzes wurde die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser ausgewaschen; sie roch nach Mercaptan und gab eine deutliche Thionitritreaktion<sup>17)</sup>. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther unter guter Kühlung der Vorlage langsam abdestilliert und der farblose ölige Rückstand unter vermindertem Druck destilliert: Sdp.<sub>20</sub> 85—86°; 5.4 g Disulfid (90.5% d. Th.).

0.2832 g Sbst.: 0.7449 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2970 g Sbst. in 11.50 g Benzol:  $\Delta = 0.762^{\circ}$  (kryoskop.).

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 35.97, Mol.-Gew. 178.3. Gef. S 36.13, Mol.-Gew. 174.2.

Aus dem abdestillierten Äther wurden durch Zugabe einer gesätt. Lösung von Quecksilbercyanid in Methanol 0.85 g Mercaptid vom Schmp. 159° isoliert, so daß insgesamt 97.2% des Sulfensäurejodids in Form von Reaktionsprodukten erhalten wurden.

b) Reaktion mit Quecksilber: Zu einer mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Aufschlammung von 20 g *tert.* Butyl-quecksilbermercaptid in 100 ccm absol. Äther wurden unter Rühren 26.8 g Jod (4 At.) zugegeben. Das ausgeschiedene rote Quecksilberjodid wurde abgetrennt und mit wenig eiskaltem absol. Äther ausgewaschen. Das Filtrat wurde bei Raumtemperatur bis zur vollkommenen Entfärbung mit überschüss. Quecksilber geschüttelt. Nach Abtrennung des Gemenges von olivgrünem QuecksilberI-jodid mit Quecksilber, das mit wenig absol. Äther gewaschen wurde, wurde der Äther, der kein Mercaptan enthielt, vorsichtig abgedampft und die zurückgebliebene farblose Flüssigkeit im Vak. destilliert. Ausb. 8.8 g Disulfid vom Sdp.<sub>14</sub> 75° (93.6% d. Th.).

Diese Reaktion eignet sich vorzüglich als Darstellungsmethode des Disulfids, da sie auch bei üblicher präparativer Arbeitsweise stets 85 bis 90% der theoretischen Ausbeute an analysenreinem Produkt liefert. Die Methode bietet den Vorteil, daß man die Verwendung des leicht flüchtigen, unangenehm

<sup>17)</sup> H. Rheinboldt, B. 60, 184 [1927].

riechenden und verhältnismäßig schwer oxydierbaren Mercaptans<sup>18)</sup> vermeiden und unmittelbar von dem leicht erhältlichen und beliebig lange aufbewahrbaren Mercaptid ausgehen kann.

### III) Umsetzung der Sulfensäurejodide mit Aminen zu Sulfensäureamiden.

Nach orientierenden Versuchen mit kleinen Mengen reagiert die ätherische Lösung von *tert.* Butyl-sulfensäurejodid bei 0° oder Raumtemperatur nicht mit Anilin, *p*-Nitranilin, Methylanilin, *o*-Toluidin, *p*-Toluidin,  $\alpha$ -Naphthylamin,  $\beta$ -Naphthylamin, Diphenylamin, Benzanilid (suspendiert in Äther oder gelöst in Alkohol), *p*-Nitrobenzanilid (in Äther, Alkohol oder Pyridin). Auch kuppelt sie nicht mit Dimethylanilin.

#### 1) *tert.* Butylmercapto-monomethylamid (*tert.* Butylsulfensäure-monomethylamid), $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)$ .

In eine aus 26.0 g  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_2\text{Hg}$  (1.11 Mol.), 31.5 g Jod (4 At.) und 75 ccm Äther bereitete, filtrierte und auf  $-20^\circ$  abgekühlte Lösung des Schwefeljodids werden unter Rühren in einer Portion 11.5 g (etwa 6 Mol.) stark gekühltes Methylamin eingetragen. Die Lösung wird fast augenblicklich vollständig entfärbt. Es scheidet sich Methylamin-hydrojodid aus, entweder in kristalliner Form oder als farbloses Öl, das beim Abgießen der ätherischen Lösung kristallin erstarrt; mitunter erfolgt die Abscheidung gleichzeitig kristallinisch und ölig. Nach Abtrennung des Methylammoniumjodids wird die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und dann über Natriumsulfat getrocknet; nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand 2-mal unter vermindertem Druck fraktioniert (Kühler mit Eiswasser gespeist; Vorlagen mit Eis gekühlt). Als Rückstand hinterbleibt bei der ersten Destillation Disulfid, das in Spuren auch in das Destillat übergeht; seine Anwesenheit läßt sich leicht an dem charakteristischen Geruch erkennen, der an einer mit dem Glasstabe entnommenen Probe auftritt, wenn der Geruch des Amids verschwunden ist. Das reine Mercaptomethylamid (8.1 g) siedet unter 58 mm bei  $56.5^\circ$ , unter 70 mm bei  $61.5^\circ$ , unter 80 mm bei  $65^\circ$ , unter 94 mm bei  $68.5^\circ$ . Unter gewöhnlichem Druck liegt der Siedepunkt bei etwa  $124^\circ$ , jedoch tritt hierbei teilweise Zersetzung ein (Gelbfärbung und Schwanken des Siedepunktes). Das Amid ist eine wasserklare, sehr flüchtige Flüssigkeit von aminartigem Geruch.

0.1971 g Sbst.: 0.3903 g  $\text{BaSO}_4$ . — 3.934 mg Sbst.: 0.395 ccm N (750 mm,  $20^\circ$ ). — 0.2588 g Sbst. in 16.387 g Benzol:  $\Delta = 0.669^\circ$  (kryoskop.).

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NS}$  (119.17). Ber. S 26.90, N 11.76, Mol.-Gew. 119.2.

Gef. „ 27.20, „ 11.54, „ 121.3.

Bei Anwendung der angegebenen Mengen der Ausgangsmaterialien werden 54—56% d. Th. an analysenreiner Substanz erhalten; bei Ansätzen mit größeren Mengen sinkt die Ausbeute an Amid auf Kosten von Disulfid. Man kann auch so vorgehen, daß man die Schwefeljodidlösung unter Rühren zu einer gekühlten Lösung von Methylamin in Äther zugibt.

#### *m*-Nitrobenzoylderivat, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ .

1.5 g des Mercapto-monomethylamids, in 10 g Pyridin gelöst, werden unter Kühlung zu 2.8 g *m*-Nitrobenzoylchlorid (1.2 Mol.) hinzugegeben. Nach 12-stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in mit Eisstückchen versetzte verd. Schwefelsäure eingetragen;

<sup>18)</sup> H. Rheinboldt u. Mitarbb., Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 268 [1932].

der entstandene krystalline Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, im Mörser mehrmals mit verd. Kalilauge verrieben und nach dem Auswaschen mit Wasser auf Ton abgepreßt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, unter Zusatz von etwas Tierkohle, blieben weiße Blättchen vom Auftau-Pkt. 119°, Schmp. 120—121°.

0.1769, 0.2018 g Sbst.: 0.1555, 0.1798 g BaSO<sub>4</sub>. — 3.218, 3.129 mg Sbst.: 0.2921 ccm N (760 mm, 18°), 0.278 ccm N (769 mm, 24°). — 0.1868 g Sbst. in 17.205 g Benzol: Δ = 0.214° (kryoskop.).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (268.20). Ber. S 11.95, N 10.45, Mol.-Gew. 268.  
Gef. „ 12.07, 12.24, „ 10.65, 10.33, „ 259.8.

Die beiden Analysen beziehen sich auf 2 Präparate getrennter Darstellung, ausgehend von Mercaptid und Jod.

2) *tert.* Butylmercapto-dimethylamid (*tert.* Butylsulfensäure-dimethylamid), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C. S. N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Darstellung wie bei 1) aus 8.7 g Mercaptid (1.3 Mol.), 9.0 g Jod (4 At.), 50 ccm Äther und 6.4 g Dimethylamin (8 Mol.). Die Sulfensäurejodidlösung entfärbt sich bei Zugabe des Amins augenblicklich unter Ausscheidung von krystallinem Dimethylamin-hydrojodid. Nach Abtrennung des Niederschlages und Durchwaschen der Lösung mit Wasser und verd. Schwefelsäure, wird über Natriumsulfat getrocknet, darauf der Äther abdestilliert und der Rückstand 2-mal unter vermindertem Druck fraktioniert. Farblose Flüssigkeit von aminartigem Geruch.

Sdp.<sub>82</sub> 55.5°, bei 90 mm 58.5°, bei 96 mm 60.5°.

0.2076 g Sbst.: 0.3675 g BaSO<sub>4</sub>. — 2.620 mg Sbst.: 0.241 ccm N (763 mm, 21°). — 0.2884 g Sbst. in 16.123 g Benzol: Δ = 0.681° (kryoskop.).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NS (133.18). Ber. S 24.07, N 10.52, Mol.-Gew. 133.2.  
Gef. „ 24.31, „ 10.72, „ 135.0.

Bei Verwendung der angegebenen Substanzmengen werden stets 47—51 % der theoretischen Menge an analysenreinem Produkt erhalten; wird die Umsetzung mit den doppelten Substanzmengen ausgeführt, so sinkt die Ausbeute auf 35%.

3) *tert.* Butyl-mercapto-piperidid, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C. S. N:(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub><sup>19</sup>.

Eine filtrierte eiskalte Sulfensäurejodidlösung, bereitet aus 10 g Mercaptid (1.06 Mol.), 12.7 g Jod (4 At.) und 50 ccm Äther, wird unter Rühren zu einer eisgekühlten Lösung von 8.5 g Piperidin (4 Mol.) in 10 ccm absol. Äther zugegeben, wobei sich die tiefrote Lösung in Kürze nahezu entfärbt. Nach Abtrennung des krystallin ausgefallenen Piperidin-hydrojodids wird die Lösung durch Schütteln mit Natriumthiosulfatlösung völlig entfärbt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wird im Vak. destilliert. Wasserklare Flüssigkeit von Sdp.<sub>14</sub> 78—79°.

0.1994 g, 0.2094 g Sbst.: 0.2690 g, 0.2856 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1680 g Sbst.: 11.85 ccm N (752 mm, 24°). — 0.6143 g Sbst. in 25.24 g Benzol: Δ = 0.733° (kryoskop.).

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NS (173.23). Ber. S 18.51, N 8.09, Mol.-Gew. 173.  
Gef. „ 18.53, 18.73, „ 8.02, „ 170.7.

4) [Di-*tert.* butylmercapto]-piperazid, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C. S]<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>19</sup>.

Eine aus 10 g Mercaptid (1 Mol.), 13.4 g Jod (4 At.) und 50 ccm Äther bereitete filtrierte Sulfensäurejodidlösung wird unter Kühlung mit Eiswasser

<sup>19</sup>) Versuche von M. Schulte u. F. Mott.

und Rühren zu einer Lösung von 4.6 g Piperazin (2 Mol.) in etwa 20 ccm absol. Alkohol zugegeben. Nach Abtrennung des krystallin ausgefallenen Piperazinhydrojodids und Durchschütteln der Lösung mit Natriumthiosulfat bis zur vollständigen Entfärbung wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Glänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 120<sup>0</sup>.

0.2008 g Sbst.: 0.3611 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0711 g Sbst.: 6.60 ccm N (747 mm, 11<sup>0</sup>). — 0.3001 g Sbst. in 14.67 g Benzol:  $\Delta = 0.399^{\circ}$  (kryoskop.).

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (262.34). Ber. S 24.44, N 10.68, Mol.-Gew. 262.3.

Gef. „ 24.70, „ 10.97, „ 263.5.

Mit einer Aufschlammung von Piperazin in absol. Äther setzt sich die Sulfensäurejodidlösung nicht um.

5) *tert.* Amylmercapto-piperidid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).C.S.N:(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub><sup>20</sup>).

Eine aus 10 g Mercaptid (1 Mol.) und 12.5 g Jod (4 At.) in 40 ccm Äther bereitete, filtrierte Sulfensäurejodidlösung wird unter Rühren zu einer eiskühlten Lösung von 8.4 g Piperidin (4 Mol.) in 10 ccm Äther zugegeben. Das krystallin ausgeschiedene Piperidinhydrojodid wird abfiltriert, die ätherische Lösung durch Schütteln mit Thiosulfat vollkommen entfärbt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand im Vak. fraktioniert. Wasserklare Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 100<sup>0</sup>.

0.2218 g Sbst.: 0.2778 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2755 g Sbst.: 17.69 ccm N (20<sup>0</sup>, 755 mm). — 0.2742 g Sbst. in 15.75 g Benzol:  $\Delta = 0.485^{\circ}$  (kryoskop.).

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>NS (187.23). Ber. S 17.12, N 7.48, Mol.-Gew. 187.2.

Gef. „ 17.20, N 7.43, „ 184.5.

IV) Umsetzung von *tert.* Butyl-sulfensäurejodid mit  $\beta$ -Naphthylmercaptan und dessen Quecksilbermercaptid.

*tert.* Butyl- $\beta$ -naphthyl-disulfid, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.S.S.C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.

a) Umsetzung des Sulfensäurejodids mit  $\beta$ -Naphthylmercaptan.

Eine aus 5.0 g *tert.* Butyl-quecksilbermercaptid (1.3 Mol.), 5.1 g Jod (4 At.) und 50 ccm Äther bereitete eiskalte Sulfensäurejodidlösung wurde unter Rühren tropfenweise zu einer mit Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlten Lösung von 3.2 g  $\beta$ -Naphthylmercaptan (2 Mol.) zugegeben. Nach 4-stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde die von einem an den Wänden des Gefäßes in geringer Menge abgeschiedenen braunen Öl abgessene Lösung nacheinander mit Soda-, Thiosulfatlösung und Wasser durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Die eingeeengte ätherische Lösung schied beim Abkühlen mit Eis farblose Krystalle von  $\beta$ , $\beta$ -Dinaphthyl-disulfid<sup>21</sup>) aus (Schmp. 133—136<sup>0</sup>, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 138—139<sup>0</sup>, identifiziert durch Mischschmp.), die abgetrennt und mit wenig kaltem Äther ausgewaschen wurden. Der aus dem Filtrat nach vollkommenem Abdampfen des Äthers erhaltene, mit etwas Öl durchsetzte krystalline Rückstand, wurde solange in einem Vakuumtrockner über Aktivkohle belassen, bis er kaum noch nach *tert.*-Butyldisulfid roch. Das so erhaltene krystalline Rohprodukt wurde in wenig siedendem Alkohol gelöst, die Lösung auf 0<sup>0</sup> abgekühlt und das hierbei abgeschiedene schwerlösliche  $\beta$ , $\beta$ -Dinaphthyl-disulfid abgetrennt und mit wenig

<sup>20</sup>) Versuch von F. Mott. Schmp. des Mercaptids 63—64<sup>0</sup>.

<sup>21</sup>) Cleve, B. 21, 1100 [1888].

eiskaltem Alkohol ausgewaschen. Aus den vereinigten alkoholischen Filtraten ließ sich das gemischte Disulfid durch 3-malige fraktionierte Krystallisation bei Raumtemperatur in analysenreinem Zustand isolieren.

Fast farblose, klare Nadeln vom Auftau-Pkt. 52°, Schmp. 52.8—53.3°. Wenn die Verbindung rein ist, so schmilzt sie bei der angegebenen Temperatur vollkommen klar durch; enthalten die Proben noch  $\beta, \beta$ -Dinaphthyl-disulfid, so ist die Schmelze getrübt. Mischschmp. mit dem nach c) hergestellten Disulfid derselbe.

0.1316 g Sbst.: 0.2494 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1246 g Sbst. in 14.67 g Benzol:  $\Delta = 0.171^{\circ}$  (kryoskop.).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub> (248.25). Ber. S 25.83, Mol.-Gew. 248.3. Gef. S 26.03, Mol.-Gew. 255.3.

Die Substanz ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (Äther, Methanol, Äthanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Eisessig); weniger löslich in Isopropylalkohol, aus dem sie sich gut umkrystallisieren läßt. Bei gemeinsamer Krystallisation aus Alkohol lassen sich  $\beta, \beta$ -Dinaphthyl-disulfid und das *tert.*-Butyl- $\beta$ -naphthyl-disulfid schon durch ihre Krystallform voneinander unterscheiden: ersteres krystallisiert, wenn es in geringer Menge vorhanden ist, in sehr kleinen Kryställchen, die sich meist warzenartig vereinigen; das gemischte Disulfid bildet immer lange derbe Nadeln, die z. Tl. zu stern- oder bündelförmigen Gebilden verwachsen sind. Auf diese Weise läßt sich bereits eine rohe Trennung der beiden Disulfide durch Auslesen der verschiedenartigen Krystalle erzielen.

b) Umsetzung des Sulfensäurejodids mit  $\beta$ -Naphthyl-quecksilbermercaptid.

1.6 g Jod (4 At.) wurden mit 25 ccm Äther überschichtet und in das mit Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlte Gemenge unter Umschütteln portionsweise 1.55 g feingepulvertes *tert.*-Butyl-mercaptid (1.3 Mol.) eingetragen. Nachdem der Ansatz 5 Min. gestanden hatte, wurde das gebildete Quecksilberjodid abgetrennt und die Sulfensäurejodidlösung unter Rühren zu einer mit Eiswasser gekühlten Aufschlämmung von 1.64 g feingepulvertem  $\beta$ -Naphthyl-quecksilbermercaptid (1 Mol.) in 50 ccm Äther zugegeben. Dann ließ man das Gemisch, unter fortgesetztem Rühren sich auf Raumtemperatur erwärmen und trennte nach 1 $\frac{1}{2}$  Std., als der Äther nur noch schwach gelb gefärbt war, das ausgeschiedene gelbe Quecksilberjodid ab. Nach Abdampfen des Äthers wurde der mit etwas öligen Anteilen durchsetzte und nach *tert.*-Butyl-disulfid riechende Rückstand auf Ton scharf abgepreßt und darauf zur Entfernung von beigemengtem Quecksilberjodid mit Kaliumjodidlösung verrieben, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus dem nunmehr schneeweißen krystallinen Produkt wurde das gemischte Disulfid durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol isoliert wie bei a). Klare derbe Nadeln: Auftau-Pkt. 52°, Schmp. 53°; Mischschmp. mit dem nach c) hergestellten Disulfid ebenso.

0.1496 g Sbst.: 0.2838 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1376 g Sbst. in 19.771 g Benzol:  $\Delta = 0.139^{\circ}$  (kryoskop.).

Gef. S 26.06, Mol.-Gew. 257.4. Ber. S 25.83, Mol.-Gew. 248.3.

c) Darstellung von *tert.*-Butyl- $\beta$ -naphthyl-disulfid aus *tert.*-Butyl-mercaptan und  $\beta$ -Naphthylschwefelrhodanid.

Zu einer aus 7.5 g Bleirhodanid und 1 ccm Brom in 40 ccm Äther durch Umsetzung mit 1.6 g  $\beta$ -Thionaphthol in 25 ccm Äther bereiteten  $\beta$ -Naphthylschwefelrhodanid-Lösung<sup>22)</sup> wurde unter Kühlung mit Eiswasser

<sup>22)</sup> H. Lecher u. M. Wittwer, B. 55, 1478 [1922].

eine Lösung von 1.7 g *tert.* Butylmercaptan in wenig Äther zugegeben. Die Lösung blieb bei Raumtemperatur 14 Stdn. stehen, wurde darauf mit Wasser sowie verd. Natronlauge gründlich durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abdampfen des Äthers hinterbliebene gelbliche Öl erstarrte in der Kälte zu schönen Krystallen. Diese wurden auf Ton scharf abgepreßt und solange über Aktivkohle in einem Vakuumtrockner belassen, bis der ihnen anhaftende stechende Geruch vollkommen verschwunden war: 2 g Rohprodukt vom Auftau-Pkt. 49° und Schmp. 51—52° (trübe!). Das Rohprodukt enthielt nur wenig  $\beta,\beta$ -Dinaphthylidisulfid und ließ sich durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol leicht reinigen. Farblose Nadeln vom Auftau-Pkt. 52° und klaren Schmp. 52.8—53°.

0.1628 g Sbst.: 0.3099 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0736 g Sbst. in 9.236 g Benzol:  $\Delta = 0.162^{\circ}$  (kryoskop.).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 25.83, Mol.-Gew. 248.3. Gef. S 26.14, Mol.-Gew. 252.8.

V) Umsetzung von *tert.* Butyl-sulfensäurejodid mit Natriumäthylat.  
*tert.* Butyl-sulfensäure-äthylester, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.S.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Das für die Reaktion erforderliche hydroxyd- und alkoholfreie Natriumäthylat wurde bereitet durch Umsetzung von Natrium mit überschüss. gekühlten reinsten Alkohol<sup>23)</sup> im Wasserstoffstrom, vorsichtiges Abdestillieren des überschüss. Alkohols in Wasserstoffatmosphäre und Zerlegung des erhaltenen Additionsproduktes von Äthylat und Alkohol durch Erhitzen auf 180—200° im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck. Die Umsetzung erfolgte in einer geschlossenen dreiteiligen Apparatur in sorgfältig getrockneter Wasserstoffatmosphäre.

In dem ersten Kolben der Apparatur wurde bei 0° eine Sulfensäurejodidlösung aus 12.5 g Mercaptid (1.1 Mol.), 15.2 g Jod (4 At.) und 200 ccm Äther bereitet, welche mittels Wasserstoffüberdrucks durch ein Glasfilter hindurch in einen zweiten ebenfalls gekühlten Kolben übergeführt wurde; der Rückstand wurde mit 20 ccm eiskaltem Äther ausgewaschen, die in derselben Weise in den zweiten Kolben hinübergedrückt wurden. Zu der filtrierten mit Eiswasser gekühlten Sulfensäurejodidlösung wurde, unter lebhaftem Umrühren, mittels einer Einwurfvorrichtung etwa das 3-fache der erforderlichen Menge an frisch bereitetem, gepulvertem Natriumäthylat hinzugegeben und das Ganze so lange in lebhafter Bewegung gehalten, bis sich die Lösung vollständig entfärbt hatte (etwa 10 Min.). Darauf wurde die ätherische Lösung mittels Wasserstoffs durch eine Glassinternutsche hindurch über einen Vorstoß unmittelbar in einen Tropftrichter übergeführt. Die nach vorsichtigem Abdestillieren des Äthers hinterbliebene gelbliche und schwach getrübe Flüssigkeit wurde unter vermindertem Druck fraktioniert: Wasserklare Flüssigkeit vom Sdp. 64°/89 mm, 66°/90.5 mm, 68°/93.5 mm, 70°/97 mm. Der Geruch erinnert an den der Sulfensäureamide.

0.1714 g Sbst.: 0.3007 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2877 g Sbst. in 14.726 g Benzol:  $\Delta = 0.727^{\circ}$  (kryoskop.).

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>OS (134.17). Ber. S 23.90, Mol.-Gew. 134.2. Gef. S 24.10, Mol.-Gew. 138.1.

Der Versuch ist nach der beschriebenen Arbeitsweise gut reproduzierbar, jedoch müssen, um ein analysenreines Produkt zu erhalten, alle Operationen in kurzer Zeit ausgeführt und die Substanzproben am selben Arbeitstage analysiert werden, da die Verbindung nicht längere Zeit haltbar ist.

<sup>23)</sup> Dargestellt nach dem Verfahren von F. Adickes, B. **63**, 2753 [1930].