

## 116. Heinrich Rheinboldt und Fritz Mott: Orientierende Versuche über die Existenz aliphatischer Sulfensäurechloride und -bromide.

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

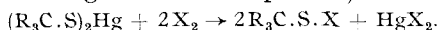
(Eingegangen am 2. März 1939.)

Nachdem wir die Bildung von Alkylschwefeljodiden mit den tertiären Radikalen Butyl und Amyl nachgewiesen hatten<sup>1)</sup>, lag es nahe, sich über die Existenz der entsprechenden Bromide und Chloride zu orientieren, bei denen überdies nach den in der aromatischen Reihe vorliegenden Erfahrungen eine zunehmende Beständigkeit zu erwarten war<sup>2)</sup>.

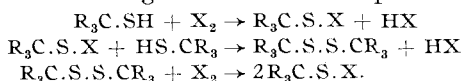
Wenn man absieht von dem vollchlorierten und dem vollphenylierten Methylsulfensäurechlorid, dem Perchlormethylmercaptan<sup>3)</sup>,  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{Cl}$ , und dem Triphenylmethyl-sulfensäurechlorid<sup>4)</sup>,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{Cl}$ , so sind einfache aliphatische Vertreter dieser Verbindungsklasse bisher nicht bekanntgeworden. Dagegen konnte H. Lecher<sup>5)</sup> als einzigen Vertreter der aliphatischen Reihe das recht unbeständige Äthylschwefelrhodanid,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{SCN}$ , darstellen.

Als Bildungsweisen der Verbindungen kommen in erster Linie folgende in Betracht:

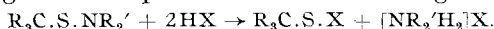
### I. Reaktion der Halogene mit Mercaptiden<sup>1)</sup>



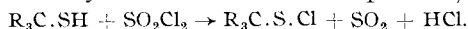
### II. Reaktion der Halogene mit den Mercaptanen oder den Disulfiden<sup>6)</sup>



### III. Spaltung der Mercaptoamide durch die Halogenwasserstoffe<sup>7)</sup>



### IV. Reaktion von Sulfurylchlorid mit den Mercaptanen<sup>4)</sup>



Die Versuche wurden mit Trimethylthiocarbinol ausgeführt. Zum Nachweis der gebildeten Sulfensäurehalide bedienten wir uns deren Umsetzung mit Piperazin<sup>1)</sup>, da das [Di-*tert.*butylmercapto]-piperazid,  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{N}:(\text{CH}_2)_4\cdot\text{N}\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , als kristallisierter Körper leicht zu identifizieren ist.

Von den in Betracht gezogenen Bildungsreaktionen war die nach II von vornherein wenig aussichtsreich, da sie nach der üblichen Ausführungsweise nur dann zu einem Erfolg führen kann, wenn das Halogen die Disulfidbindung leichter sprengt als es halogenierend auf den Rest des Moleküls wirkt. Tatsächlich führten Versuche nach dieser Methode nicht zum Ziel.

Dagegen reagiert Brom mit dem Quecksilbermercaptid in Äther nach I in derselben Weise wie Jod. Zur vollständigen Umsetzung von beispielsweise 6.0 g Mercaptid waren 5.1 g Brom erforderlich, entspr. 4 Atomen. Die erhaltene orangefarbene, muffig-stechend riechende Lösung enthält kein freies

1) H. Rheinboldt u. E. Motzkus, B. **72**, 657 [1939], voranstehend.

2) So ist nach H. Lecher Phenylschwefelbromid viel unbeständiger als das entsprechende Chlorid, B. **58**, 409 [1925].

3) H. B. Rathke, A. **167**, 198 [1873]; B. **3**, 858 [1870].

4) D. Vorländer u. E. Mittag, B. **52**, 415 [1919].

5) H. Lecher u. M. Wittwer, B. **55**, 1476 [1922].

6) Klassische Methode von Th. Zincke, B. **44**, 769 [1911]; A. **391**, 55 [1912]; H. Lecher u. F. Holschneider, B. **57**, 756 [1924].

7) Th. Zincke, A. **391**, 63 [1912]; H. Lecher, B. **57**, 757 [1924]; **58**, 412 [1925].

Brom und läßt sich durch Schütteln mit wäßriger Natriumthiosulfatlösung nicht augenblicklich entfärben, sondern wie bei der entsprechenden Sulfensäurejodidlösung erfolgt auch hier die Entfärbung erst im Laufe der Zeit unter Bildung von Disulfid. Durch Umsetzung der erhaltenen ätherischen Lösung mit Piperazin wird unter Ausscheidung von Piperazin-hydrobromid das bekannte Piperazid erhalten, wodurch die Bildung des Sulfensäurebromids erwiesen ist. Die analoge Reaktion mit Chlor führte zu keinem einwandfreien Ergebnis.

*tert.* Butyl-mercapto-dimethylamid,  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , wird sowohl durch Brom- wie Chlorwasserstoff nach III glatt gespalten in Dimethylamin-hydrohalid und die entsprechenden Sulfensäurehalide, die bei Umsetzung mit Piperazin das bekannte Piperazid liefern. Hiermit ist auch die Bildung des Sulfensäurechlorids bewiesen, dem eine goldgelbe Farbe zukommt. Die Farbtiefe der Halide der *tert.* Butylsulfensäure nimmt demnach stark ab vom Jodid zum Chlorid.

Die Versuche wurden im Jahre 1933 in der Anorgan. Abteil. des Chem. Instituts der Universität Bonn ausgeführt.

### Beschreibung der Versuche.

I) *tert.* Butyl-sulfensäure-bromid,  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{Br}$ .

1) Reaktion des Mercaptids mit Brom (Gleich. I).

Zu einer Suspension von 11 g *tert.* Butyl-quecksilbermercaptid (1.1 Mol.) in 250 ccm absol. Äther ließ man bei 0° unter Rühren langsam 8.5 g Brom (4 At.) zutropfen. Die Umsetzung erfolgte glatt innerhalb einiger Minuten; darauf wurde das ausgeschiedene Quecksilber II-bromid abgetrennt. Die ätherische Lösung war hell-rotorange gefärbt und besaß denselben muffig stechenden Geruch wie die entsprechende Schwefeljodidlösung. Unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser wurde eine Lösung von 4.6 g Piperazin (2 Mol.) in 15 ccm absol. Alkohol zugegeben. Hierbei trat unter Abscheidung von krystallinem Piperazin-hydrobromid fast augenblicklich vollkommene Entfärbung ein. Nach Abtrennung des Piperazin-hydrobromids wurde die Lösung mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbliebene krystalline Rückstand schmolz, nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methanol, scharf bei 120° und erlitt im Gemenge mit [Di-*tert.* butyl-sulfensäure]-piperazid, dargestellt aus dem Sulfensäurejodid, keine Schmelzpunktserniedrigung.

Bei einem anderen Versuch mit denselben Mengen wurde das Brom nicht in Substanz, sondern in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst zugegeben. Die Reaktion verlief in derselben Weise. Das durch Umsetzung mit Piperazin erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich nach Schmelzpunkt (120°) und Mischschmelzpunkt wiederum als [Di-*tert.* butyl-mercapto]-piperazid.

2) Spaltung von *tert.* Butyl-mercapto-dimethylamid durch Bromwasserstoff (Gleich. III).

Leitet man in das Dimethylamid trocknen Bromwasserstoff ein, so scheidet sich unter beträchtlicher Erwärmung krystallines Dimethylamin-hydrobromid aus, während die Farbe in helles Rotorange umschlägt, und alsbald erstarrt das Ganze zu einem dicken Krystallbrei.

In eine durch Eiswasser gekühlte Lösung von 3.3 g (1 Mol.) Sulfensäure-dimethylamids in 20 ccm absol. Äther wurde trockner Bromwasserstoff eingeleitet. Nach Abtrennung des ausgeschiedenen krystallinen Dimethylamin-

hydrobromids wurde die hell-orangerote Lösung kurz mit Eiswasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und darauf unter kräftigem Schütteln zu einer Lösung von 2.1 g Piperazin (1 Mol.) in 10 ccm absol. Alkohol zugegeben, wobei unter Abscheidung von krystallinem Piperazin-hydrobromid sofortige Entfärbung eintrat. Nach Ausschütteln der abgetrennten Lösung mit Wasser, verd. Schwefelsäure, wiederum Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgedampft. Der zurückgebliebene weiße Körper, nach Umkrystallisieren aus Methanol in Form kleiner weißer Blättchen erhalten, erwies sich nach Schmelzpunkt ( $120^{\circ}$ ) und Mischschmelzpunkt als reines [Di-*tert.*butyl-mercpto]-piperazid.

Eine in der beschriebenen Weise bereitete und gereinigte Sulfensäurebromidlösung ist bei Raumtemperatur nicht lange haltbar. Die anfangs klare Lösung beginnt sich bald zu trüben. Diese Zersetzungserscheinung wird durch erhöhte Temperatur beschleunigt, so daß von dem Versuche einer Isolierung der Verbindung Abstand genommen wurde.

## II) *tert.* Butyl-sulfensäure-chlorid, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{Cl}$ .

Die Reaktion von Chlor, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, mit dem Mercaptid in Äther oder Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff führte hier nicht zum Ziel; es schied sich wohl QuecksilberII-chlorid aus unter Bildung einer goldgelben Lösung mit dem charakteristischen stechenden Geruch, aber sowohl bei Anwendung von überschüssigem wie von etwas weniger als der ber. Menge Chlor wurde der organische Rest angegriffen. Bei Umsetzung mit Piperazin konnte das Piperazid nicht erhalten werden.

Durch Sättigen des Disulfids mit Chlor bei  $0^{\circ}$  wurde aus den Reaktionsprodukten ein hochchloriertes Produkt erhalten in Form einer gelben Flüssigkeit von merkwürdigem Geruch, die bei  $95\text{--}96^{\circ}/13$  mm übergeht und deren Chlorgehalt mit der Formel  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_5\text{S}$  oder  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_5\text{S}$  übereinstimmt. 0.1588 g Sbst.: 0.4330 g AgCl. Ber. Cl 67.55 oder 67.83. Gef. Cl 67.45. Das Produkt wurde nicht weiter untersucht.

Spaltung von *tert.* Butyl-mercpto-dimethylamid durch Chlorwasserstoff: In eine durch Eiswasser gekühlte Lösung von 3.3 g des Sulfensäure-dimethylamids in 20 ccm absol. Äther wurde trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sich die Lösung unter Abscheidung von krystallinem Dimethylamin-hydrochlorid goldgelb färbte. Nach Abtrennung des Niederschlages wurde die Lösung kurz mit Eiswasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung ist hell goldgelb gefärbt und riecht irritierend stechend mit einem muffigen Beigeruch. Nach Abdampfen des Äthers unter vermindertem Druck hinterblieb eine ausgesprochen goldgelbe Flüssigkeit, die im Hochvakuum zu fraktionieren versucht wurde: es gingen bei etwa  $55^{\circ}/3$  mm einige goldgelb gefärbte Tropfen über, die sich jedoch innerhalb ganz kurzer Zeit unter Trübung zersetzten. Diese vorläufigen Beobachtungen lassen erwarten, daß das Sulfensäurechlorid isolierbar sein wird, jedoch bot sich zur Fortsetzung der Versuche bisher keine Möglichkeit.

Gab man eine ebenso bereitete und gereinigte ätherische Lösung des vermutlichen Sulfensäurechlorids unter Umschütteln zu einer eisgekühlten Lösung von 2 g Piperazin in 10 ccm absol. Alkohols, so trat sofortige Entfärbung ein unter Abscheidung von öligem Piperazin-hydrochlorid. Die abgetrennte ätherische Lösung wurde mit Wasser, verd. Schwefelsäure und nochmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abdesten des Lösungsmittels zurückgebliebene krystalline Rückstand erwies sich, aus Methanol umkrystallisiert, nach Schmelzpunkt ( $120^{\circ}$ ) und Mischschmelzpunkt als [Di-*tert.*butyl-sulfensäure]-piperazid.