

(XV): Die α -Oxy- α -[*o*-nitro-phenyl]- β -piperidino-propionsäure (XV) wurde nach Mannich und Stein^{1a)} aus *o*-Nitro-mandelsäure, Piperidin und Formaldehyd bereitet. Die Mannich-Base kristallisierte aus verschiedenen Lösungsmitteln in gedrungenen Kristallen vom Schmp. 109° (Zers.). Aus heißem Alkohol schieden sich jedoch stets farblose Nadeln vom Schmp. 162° (Zers.) ab, die selten auch aus Wasser, Dioxan und Aceton erhalten wurden. Sie erwiesen sich als das Piperidinsalz der *o*-Nitro-mandelsäure, das aus dieser beim Zugeben von Piperidin leicht erhalten werden kann. Ein Misch-Schmelzpunkt zeigte keine Erniedrigung. Bei der Umsetzung des Piperidinsalzes mit einer äquiv. Menge Formaldehyd wurde die Mannich-Base der *o*-Nitro-mandelsäure zurückgehalten.

$C_9H_{18}O_5N_2$ (282.3) Ber. C 55.31 H 6.43 N 9.93 Gef. C 55.35 H 6.54 N 10.01

α -Oxy- α -[*o*-nitro-phenyl]- β -piperidino-propionsäuremethylester: 3 g α -Oxy- α -[*o*-nitro-phenyl]-piperidino-propionsäure (XV) wurden mit einem Überschuß an frisch bereiteter, dest. äther. Diazomethan-Lösung übergossen und sich selbst überlassen. Unter Stickstoff-Entwicklung gingen die Kristalle langsam in Lösung. Nach beendeter Reduktion wurde die noch gelbe Lösung von wenig am Boden sitzendem Schleim abgesehen und durch Destillation i. Vak. vom überschüss. Diazomethan und vom Äther befreit. Der Ester blieb als helles, klares Öl zurück; die Ausbeute war quantitativ. Der Ester ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol und Petroläther.

$C_{15}H_{20}O_5N_2$ (308.3) Ber. N 9.08 Gef. N 9.08

132. Erich Schneider: Darstellung und Eigenschaften von Alkylschwefelhalogeniden*)

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn]
(Eingegangen am 4. August 1951)

Die durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Mercaptane oder Disulfide dargestellten Alkylschwefelhalogenide sind meistens bei Zimmertemperatur unbeständig. Mit Äthylen lassen sie sich zu β -halogenierten Thioäthern umsetzen, die auf diesem Wege leicht und in guten Ausbeuten zu erhalten sind. Das recht beständige β -Chlor-äthylschwefelchlorid gibt mit Acetylen in Tetrachlorkohlenstoff auch andere Reaktionsprodukte als sie bisher in Essigester als Lösungsmittel erhalten wurden.

Setzt man Methylmercaptan oder Dimethyldisulfid bei -15° mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff um, so erhält man nicht sofort Methylschwefelchlorid (I)¹⁾, sondern zunächst eine in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Petroläther und Äther unter 0° unlösliche, farblose, kristalline Substanz der Bruttoformel $C_2H_4Cl_2S_2$, die bereits von Rieche²⁾ beschrieben wurde. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zerfließen die Kristalle zu einer orangeroten Flüssigkeit, die auch beim erneuten Abkühlen flüssig bleibt und aus wäßriger Alkalijodidlösung Jod frei macht, eine Eigenschaft, die für alle organischen Schwefelhalogenide charakteristisch ist und zur quantitativen Bestimmung dienen kann³⁾.

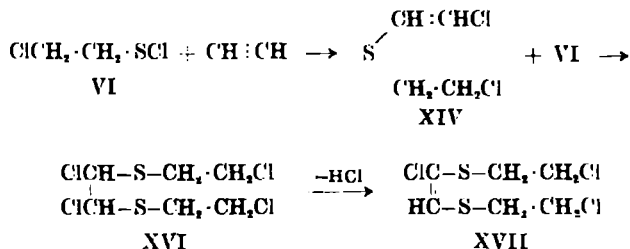
Für Bildung und Zerfall des Dichlorids des Dimethyldisulfids findet man eine anschauliche Deutung, wenn diesem eine salzartige Struktur zugesprochen wird, womit auch die eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse übereinstimmen.

*) Der Versuchsteil dieser Arbeit stammt aus dem Jahre 1944 und kann aus zeitbedingten Gründen erst jetzt veröffentlicht werden; s. a. E. Schneider, Habilitationsschrift, Marburg/Lahn 1949. Vergl. das Referat, *Angew. Chem.* **62**, 96 [1950].

¹⁾ H. Brintzinger u. Mitarbeiter, *B.* **88**, 87 [1950].

²⁾ A. **92**, 356 [1854]. ³⁾ H. Böhme u. E. Schneider, *B.* **76**, 483 [1943].

über die Zwischenstufe des $[\beta\text{-Chlor-vinyl}]\text{-}[\beta\text{-chlor-äthyl}]\text{-sulfids}$ (XIV) zu $\alpha,\beta\text{-Dichlor-}\alpha,\beta\text{-bis-}[\beta\text{-chlor-äthylmercapto}]\text{-äthan}$ (XVI) reagiert haben; diese Verbindung geht unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in $\alpha\text{-Chlor-}\alpha,\beta\text{-bis-}[\beta\text{-chlor-äthylmercapto}]\text{-äthylen}$ (XVII) über.



Dieser ungesättigte Thioäther liefert ein gut kristallisiertes Sulfon vom Schmp. 102–103°. In den ungesättigten Sulfonen läßt sich mit Baeyers Reagens die Doppelbindung nachweisen, während die Sulfone gesättigter Thioäther dieses nicht entfärben.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Methylmercaptan mit Halogenen in Tetrachlorkohlenstoff

Methylschwefelchlorid: 9.6 g Methylmercaptan wurden in einem Dreihalsrundkolben, der mit Tropftrichter, Chlorcalciumrohr und KPG-Rührer versehen war, in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und auf -15° abgekühlt. Unter lebhaftem Rühren wurde eine vorgekühlte Lösung von 15 g Chlor in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff langsam zugetropft, wobei die Temperatur im Kolben nicht über -5° anstieg. Der entwickelte Chlorwasserstoff wurde in Wasser absorbiert. Der gebildete Kristallbrei (Dichlorid des Dimethylsulfids) wurde erneut auf -15° abgekühlt, schnell abgesaugt und mit vorgekühltem Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen; Ausb. 15.7 g.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$ (163.1) Ber. Cl 43.48 S 39.32 Gef. Cl 43.80 S 39.00

Überführung in Methylschwefelchlorid (I): Die Kristalle wurden in einen Erlenmeyerkolben gegeben, der mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen wurde, und langsam auf Zimmertemperatur gebracht. Die Kristalle zerfließen dabei zu einer orangefarbenen Flüssigkeit, die aus wäßriger KJ-Lösung Jod freimachte; Sdp.₇₆₀ 20–23°.

CH_3ClS (82.6) Ber. Cl 42.95 S 38.84 Gef. Cl 43.41 S 33.29

Methyl- $[\beta\text{-brom-äthyl}]\text{-sulfid}$ (II): 20.0 g Methylmercaptan und 64.0 g Brom, gelöst in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei -20° , wurden zusammengegeben und in das orangefarbene Reaktionsprodukt bei Zimmertemperatur Äthylen eingeleitet; die Destillation ergab ein farbloses Öl vom Sdp.₇₆₀ 57–58°; Ausb. 48.2 g.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{BrS}$ (155.1) Ber. Br 51.54 S 20.67 Gef. Br 51.44 S 20.42

In analoger Weise wurden die folgenden Verbindungen dargestellt:

Äthyl- $[\beta\text{-brom-äthyl}]\text{-sulfid}$ (III): Aus 15.0 g Äthylmercaptan und 40.0 g Brom mit Äthylen; farbloses Öl vom Sdp.₇₆₀ 55–57°; Ausb. 34.6 g.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{BrS}$ (169.1) Ber. Br 47.26 S 18.96 Gef. Br 47.10 S 19.14

Benzyl- $[\beta\text{-brom-äthyl}]\text{-sulfid}$ (IV): Aus 12.4 g Benzylmercaptan und 16.0 g Brom mit Äthylen; farbloses Öl vom Sdp.₇₆₀ 111°; Ausb. 20.2 g.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrS}$ (231.2) Ber. Br 34.52 S 13.87 Gef. Br 34.20 S 13.81

[β -Chlor-äthyl]-[β -brom-äthyl]-sulfid (VII): Aus 20.0 g β -Chlor-äthylmercaptan und 32.0 g Brom mit Äthylen. Gelbliches Öl vom Sdp._{0.3} 65–66°; Erstp. 14°. Ausb. 36.0 g.

C_4H_9ClBrS (203.5) Ber. S 15.75 Ber. AgCl + AgBr 0.4419 g
Gef. S 15.63 Gef. AgCl + AgBr 0.4425 g

Titration des Hydrolysenproduktes von VII
Ber. 33.02 cem 0.1*n*NaOH Gef. 32.9 cem 0.1*n*NaOH (Methylorange)

Einwirkung des Sonnenlichtes auf Methylschwefelchlorid (I)

Chlormethyl-schwefelchlorid (X): 20.0 g Methylschwefelchlorid (I) wurden im zugeschmolzenen Rohr drei Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Der Inhalt war dann nur noch schwach gefärbt. Beim Öffnen entwichen größere Mengen Chlorwasserstoff. Nach der Destillation über eine 15 cm lange Widmerspirale wurde ein schwach gefärbtes Öl (X) vom Sdp.₁₃ 25° erhalten. Dieses machte aus Alkalijodid-Lösung 4.3 g Jod frei.

CH_3Cl_2S (117.0) Ber. C 10.36 H 1.72 Cl 60.61 S 27.40
Gef. C 10.57 H 1.66 Cl 60.26 S 27.22

Chlormethyl-[β -chlor-äthyl]-sulfid (XI): 20.0 g des Destillats X wurden mit Äthylen umgesetzt; es wurden 18.9 g einer blaßgelben Flüssigkeit vom Sdp.₁₄ 79° erhalten.

$C_3H_5Cl_2S$ (180.5) Ber. Cl 58.93 S 17.76 Gef. Cl 58.52 S 17.38

[α - β -Dichlor-äthyl]-[β -chlor-äthyl]-sulfid (XIII): Aus α - β -Dichlor-äthylschwefelchlorid (XI), gelöst in 50 cem Tetrachlorkohlenstoff, und Äthylen. Blaßgelb gefärbtes Öl als Rückstand nach dem Absaugen des Tetrachlorkohlenstoffs; ohne Zersetzung nicht destillierbar.

$C_4H_7Cl_3S$ (193.5) Ber. Cl 54.96 S 16.57 Gef. Cl 55.29 S 16.31

Bei der Destillation an der Ölpumpe erhält man unter Chlorwasserstoffabspaltung eine Fraktion vom Sdp._{0.4} 44–46° (Isomerenmisch XIV u. XV).

$C_4H_8Cl_2S$ (157.1) Ber. Cl 45.15 S 20.41 Gef. Cl 44.82 S 20.14

Umsetzung von β -Chlor-äthylschwefelchlorid (VI) mit Acetylen; [β -Chlor-äthyl]-[β -chlor-vinyl]-sulfid (XIV) und α - β -Dichlor- α - β -bis-[β -chlor-äthylmercapto]-äthan (XVI): 26.2 g VI in 100 cem Tetrachlorkohlenstoff wurden, wie von R. C. Fuson⁵⁾ beschrieben, mit Acetylen umgesetzt, welches vorher zur Reinigung nacheinander durch eine Lösung von Natriumdithionit, Kalilauge und eine Lösung von Chromtrioxyd in 20-proz. Schwefelsäure geleitet und anschließend mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Die Reaktion wurde bei 30° im Wasserbad durchgeführt; Dauer etwa drei Stunden. Nach dem Absaugen des Tetrachlorkohlenstoffs bei Zimmertemperatur wurde ein hochviscoses Öl als Rückstand erhalten. Bei vorsichtiger Destillation desselben unterhalb 80° wurde nur ein sehr geringer Vorlauf von Sdp._{0.3} 40–52° erhalten, der nach wiederholtem Fraktionieren konstant bei Sdp._{0.3} 42° übergang (XIV); Ausb. 2.7 g.

$C_4H_6Cl_2S$ (157.1) Ber. C 30.59 H 3.85 Cl 45.15 S 20.41
Gef. C 30.45 H 3.88 Cl 45.41 S 20.34

Sulfon: 2.0 g [β -Chlor-äthyl]-[β -chlor-vinyl]-sulfid (XIV), gelöst in 20 cem absol. Äther, wurden mit 6.5 g Phthalmonopersäure, gelöst in 160 cem absol. Äther, drei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Absaugen des Äthers und Erwärmen auf dem Wasserbad wurde der Rückstand mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigten Lösungen mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert; Ausb. 1.7 g. Farblose Nadeln vom Schmp. 40°.

$C_4H_6O_2Cl_2S$ (189.1) Ber. C 25.41 H 3.20 Cl 37.56 S 16.96
Gef. C 25.39 H 3.20 Cl 38.03 S 16.94

0.1 g des Sulfons, gelöst in 5 cem gegen Kaliumpermanganat beständigem Benzol, verbrauchten sowohl in neutraler wie in schwach alkal. und saurer Reaktion etwa 5 cem 0.1*n* KMnO₄ bis zur bleibenden Violettfärbung. Die Lösung des Sulfons des β , β' -Dichlor-diäthyl-sulfids wird schon von einem Tropfen Permanganat-Lösung bleibend violett gefärbt.

Der bei der Destillation unterhalb 80° (s. oben) verbleibende Rückstand ist ein viscoses, gelb gefärbtes Öl von α , β -Dichlor- α , β -bis-[β -chlor-äthylmercapto]-äthan (XVI).

$C_8H_{10}Cl_4S_2$ (288.1) Ber. Cl 49.23 S 22.26 Gef. Cl 48.82 S 22.58

Beim Erhitzen des Rückstandes auf 80° während 3 Stdn. trat Abspaltung von Chlorwasserstoff ein; das Reaktionsprodukt (α -Chlor- α , β -bis-[β -chlor-äthylmercapto]-äthylen, XVII) war auch bei 0.1 Torr nicht destillierbar.

$C_8H_9Cl_3S_2$ (251.6) Ber. C 28.64 H 3.61 Cl 42.28 S 25.48

Gef. C 28.32 H 3.55 Cl 42.12 S 25.27

Das Disulfon von XVII entstand aus 1.02 g Substanz mit 4.5 g Phthalmonopersäure; farblose Nadeln aus verd. Alkohol vom Schmp. 102–103°.

$C_8H_8O_4Cl_2S_2$ (315.6) Ber. C 22.83 H 2.87 Cl 33.70 S 20.32

Gef. C 22.72 H 3.17 Cl 33.82 S 20.03

0.1 g Disulfon verbr. 5 ccm 0.1 n $KMnO_4$.

133. Herbert Grasshof: Über die Additivität der Bildungswärmen bei Kohlenwasserstoffen und die Mesomerie-Energie beim Fünfring

(Eingegangen aus Eschwege am 8. August 1951)

Mit Hilfe je eines Wertes der Bindungsenergie für die C—C- und die C=C-Bindung und vier verschiedener Werte für die C—H-Bindungen (Methan-Wasserstoffatome, primäre, sekundäre und tertiäre Wasserstoffatome) lassen sich die Verbrennungswärmen und Hydrierungswärmen von Kohlenwasserstoffen befriedigend berechnen. Bei aromatischen Verbindungen werden verständliche Werte für die Mesomerie-Energie erhalten. Bei Fünfringen, die Doppelbindungen enthalten oder die mit Aromaten kondensiert sind, ergibt sich ein zusätzlicher Mesomerie-Effekt.

Die bisherige additive Berechnung der Verbrennungswärmen bzw. Bildungswärmen¹⁾, wobei im Falle der Kohlenwasserstoffe nur je ein Wert für die Bindungsenergie der C—H-Bindung und der C—C-Einfach-, Doppel- und Dreifach-Bindung verwendet wurde, führt zu nicht unerheblichen Discrepanzen zwischen berechneten und gefundenen Werten. Von F. Klages²⁾ wurde eine gute Übereinstimmung dadurch erzielt, daß er neben jenen abgeänderten Bindungsenergien für die C—H- und die C—C-Einfach-Bindung eine Reihe von Inkrementen für Verzweigungen und Ringe und verschiedene Werte für die C—C-Mehrfachbindungen je nach Art der Substitution einführt.

Man erhält nun eine ebenso gute Übereinstimmung, wenn man bei Annahme nur je eines Wertes für die C—C-Bindungen verschiedene Werte für die C—H-Bindungen bei tertiären, sekundären, primären und Methan-Wasserstoffatomen einführt.

Daß die C—H-Bindungsenergie verschiedene Werte annehmen kann, darauf wurde schon von verschiedenen Seiten hingewiesen. J. W. Ellis³⁾ ermittelte aus dem Schwingungsspektrum für Hexan 97 Kcal, für Cyclohexan 94 Kcal, unter Zugrundelegung einer Ver-

¹⁾ L. Pauling, *The Nature of the chemical bond*, 2. Aufl., New York 1940, S. 55; G. W. Wheland, *The theory of resonance and its application to organic chemistry*, 3. Aufl., New York 1947, Kap. 3, S. 64; H. G. Grimm u. H. Wolff in Geiger-Scheels *Handbuch der Physik* 24, 536 [1926].

²⁾ B. 82, 358 [1949]; dort Literatur über andere Verbesserungsvorschläge.

³⁾ *Physic. Rev.* 82, 324 [1928].