

Vers. 12 und 13 (Tab. 3): Der Rückstand der Wasserdampfdestillation der mit Salzsäure angesäuerten Amylalkoholphase wurde alkalisch gemacht, wieder mit Wasserdampf destilliert und das Destillat in Salzsäure aufgefangen. Daraus wurden die Amin-hydrochloride nach Umkristallisieren aus Wasser rein gewonnen. Der Rückstand der alkalischen Wasserdampfdestillation lieferte nach Ansäuern, Filtrieren und Umkristallisieren des festen Anteils aus Äthanol die nicht umgesetzten *p*-Toluolsulfonamide.

FRANZ FEHER und GÜNTER WINKHAUS

Beiträge zur Chemie des Schwefels, 48¹⁾

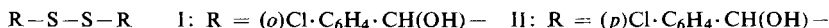
Über die Reaktion von Sulfanen mit Chloral²⁾

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Köln
(Eingegangen am 5. November 1957)

Durch Addition von Sulfanen H_2S_n an Chloral wurden in einfacher Reaktion kristalline disubstituierte Derivate höherer Schwefelwasserstoffe der allgemeinen Form $Cl_3C-CH(OH)-S_n-(HO)HC-CCl_3$ ($n = 2, 3, 4, 5$) erhalten und ebenso wie das schon bekannte entsprechende Monosulfid physikalisch-chemisch charakterisiert. — Ferner wurde Disulfan mit *o*- und *p*-Chlorbenzaldehyd umgesetzt.

Die Reaktion *aromatischer* Aldehyde (Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd und Zimtaldehyd) mit H_2S_2 und H_2S_3 wurde bereits von I. BLOCH, F. HÖHN und G. BUGGE³⁾ untersucht; für die erhaltenen Additionsprodukte wurde in Analogie zu entsprechenden Peroxyden die Konstitution $R \cdot CH(OH)-S_n-(HO)HC \cdot R$ angenommen. Dagegen führten frühere Versuche^{3,4)} mit Ketonen und *aliphatischen* Aldehyden zu keinen definierten Verbindungen, sondern zur Zersetzung der Sulfane unter Schwefelabscheidung.

In der vorliegenden Arbeit konnten zunächst die Angaben von BLOCH und Mitarbb.³⁾ über die Additionsprodukte des Benzaldehyds mit H_2S_2 und H_2S_3 bestätigt werden. Durch analoge Reaktion des H_2S_2 mit *o*-Chlor- und *p*-Chlor-benzaldehyd wurden die Verbindungen I und II dargestellt.



Ferner sollte in dieser Arbeit versucht werden, die Reaktion auch auf aliphatische Aldehyde zu übertragen. Als speziell geeignet zur Bildung stabiler Additionsprodukte erschien das Chloral, dessen besondere Eigenschaften (Stabilität des Hydrats, der

¹⁾ 47. Mitteil.: F. FEHÉR und R. SCHULZE, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

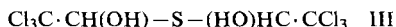
²⁾ G. WINKHAUS, Dissertat. Univ. Köln 1956.

³⁾ J. prakt. Chem. [2] **82**, 473 [1910].

⁴⁾ H. BRUNNER und V. VUILLEUMIER, Schweiz. Wschr. f. Chem. u. Pharm. **46**, 436 [1908]; C. **1908** II, 588.

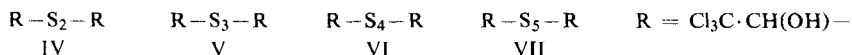
Halbacetale und Semimercaptale sowie die gegenüber normalen Aldehyden erhöhte C=O-Valenzschwingungsfrequenz bei 1760 cm^{-1} statt bei etwa 1710 cm^{-1}) durch die gehäufte negative Substitution am α -C-Atom bedingt sind.

Verschiedene schwefelhaltige Derivate des Chlorals sind bereits beschrieben, u. a. Semimercaptale der Form $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{SR}$ ^{5,6)} sowie das Umsetzungsprodukt



von H_2S mit Chloral oder Chloralhydrat^{7,8)}. Über die Reaktion von Sulfanen mit Chloral findet sich außer der Notiz, daß Chloral „Rohöl“ zu H_2S und Schwefel zersetzt⁴⁾, keine Angabe in der Literatur.

Wie im Versuchsteil beschrieben, konnten wir durch Umsetzung von H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 und H_2S_5 mit Chloral unter einfachen Bedingungen die Verbindungen



gewinnen. Diese Stoffe sind ebenso wie das schon früher^{7,8)} dargestellte, in dieser Arbeit ebenfalls untersuchte Monosulfid III kristallin. Ihre Stabilität nimmt mit der Kettenlänge ab. Zur Charakterisierung und zur Konstitutionsermittlung der Stoffklasse wurden einige Umsetzungen mit dem Disulfid IV durchgeführt:

Die Acetylierung mit Acetylchlorid liefert unter HCl-Abspaltung in quantitativer Ausbeute ein Diacetylderivat. — HgBr_2 in Äther ergibt einen voluminösen schwachgelben Niederschlag. — KMnO_4 wird unter Abscheidung von Schwefel entfärbt. — Die Einwirkung von H_2S_2 führt zu einer klaren, gelben Lösung (vgl. das unterschiedliche Verhalten des Benzaldehydproduktes von BLOCH³⁾); nach Abdestillieren des H_2S_2 läßt sich IV unverändert aus der Lösung zurückgewinnen. (An dieser Stelle sei erwähnt, daß der Versuch, durch Einwirkung von *überschüssigem* H_2S_2 auf Chloral das Monosubstitutionsprodukt $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{SSH}$ zu isolieren, nach Abdampfen des überschüssigen H_2S_2 stets nur das Disulfid (IV) ergab.) — Cl_2 , SCl_2 sowie S_2Cl_2 reagieren heftig unter HCl-Abspaltung und Zerstörung der Molekel; dabei bilden sich flüchtige Spaltprodukte, vermutlich chlorierte Äthane, die nicht näher identifiziert wurden.

Die geschilderten Reaktionen des Disulfids IV dürfen als charakteristisch für die gesamte Stoffklasse angesehen werden, wobei natürlich einige Abstufungen mit wachsender Kettenlänge der Sulfide zu erwarten sind.

Von allen erhaltenen Stoffen sowie von dem Monosulfid wurden ferner die Raman-Spektren in Acetonlösung (30–50-proz. Lösungen) aufgenommen. Die beobachteten Frequenzen zeigt Tab. 1. Ferner sind in Tab. 1 die von uns gefundenen Frequenzen des Chlorals aufgeführt, dessen Spektrum bereits früher beschrieben wurde^{9,10 u. a.)}; im wesentlichen wurden die früheren Angaben bestätigt. Außerdem wurde das Spektrum des Chloralhydrats in Aceton aufgenommen (in der Literatur⁹⁾ ist das

5) C. A. MARTIUS und P. MENDELSSOHN-BARTHOLDY, Ber. dtsh. chem. Ges. **3**, 443 [1870].

6) H. BÖHME, H. D. LOHMEYER und J. WIEKOP, Liebigs Ann. Chem. **587**, 51 [1954].

7) E. HAGEMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **5**, 151 [1872].

8) F. D. CHATTAWAY und E. G. KELLETT, J. chem. Soc. [London] **1929**, 2908.

9) H. SEEWANN-ALBERT, Acta physica austriaca **1**, 346 [1934].

10) S. PARTHASARATHY, Philos. Mag. **17**, 471 [1934].

Spektrum des festen Chloralhydrats beschrieben), weil Chloralhydrat konstitutionell den dargestellten Sulfiden nahesteht. Das Lösungsmittel Aceton beeinflusst die Frequenzen der gelösten Stoffe nicht merklich, wie durch Aufnahme eines Gemisches Chloral-Aceton gezeigt werden konnte, in dem die unveränderten Frequenzen der Komponenten wiedergefunden wurden. Lediglich bei der C=O-Frequenz des Acetons wurde eine geringe Verschiebung (bis zu 10 cm^{-1}) nach niederen Frequenzen durch das gelöste Monosulfid und in geringerem Maße durch die höheren Sulfide beobachtet.

Tab. 1. Raman-Spektren (Frequenzen in cm^{-1} , die Intensitäten sind geschätzt)

Substanz	Frequenzen
$[\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})]_2\text{S}$	234(1), 243(1), 271(0)(?), 298(1), 342(3), 390(2), 440(7), 462(1), 504(2), 616(1), 707(1b), 797(6), 804(4), 825(4), 878(1), 942(1), 1003(4), 1214(4b), 1358(2), 2921(7)(?) ¹¹⁾
$[\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})]_2\text{S}_2$	170(4), 222(0), 242(0), 273(2), 294(2), 339(6), 391(4), 438(5), 468(6), 533(4), 608(4), 704(1), 787(7), 807(7), 825(5), 1000(3), 1218(2d), 1350(2b), 2923(5)(?) ¹¹⁾
$[\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})]_2\text{S}_3$	242(0), 274(2)(?), 293(3), 341(5), 440(7), 462(1), 490(1), 504(3), 530(2), 612(4), 706(1), 785(7), 805(7), 825(5), 1005(3), 1217(2d), 1347(1b), 2924(5)(?) ¹¹⁾
$[\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})]_2\text{S}_4$	141(3), 157(1), 275(2), 294(2), 333(3), 365(2), 399(4), 445(4), 457(2), 531(2), 597(2), 633(2), 791(7), 830(6), 1009(1), 1228(3), 1355(1), 2923(5)(?) ¹¹⁾
$\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$	186(3), 214(2), 272(5), 302(3), 357(7)(?), 412(9), 445(0), 541(3), 572(3), 635(4), 690(0)(?), 734(0), 832(5), 988(3)(?), 1363(2)
$\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CHO}$	90(5sb), 202(4), 242(6), 269(4), 315(2), 443(10), 616(5), 730(3), 850(3), 984(1)(?), 1022(1), 1353(1), 1760(4), 2867(4)

Eine vollständige Diskussion der Spektren wird erschwert durch die Tatsache, daß die Schwingungen der S—S ($450\text{--}530\text{ cm}^{-1}$), C—Cl ($700\text{--}830\text{ cm}^{-1}$), C—S (um 700 cm^{-1}), C—O (Gebiet wie C—C) und C—C (um 1000 cm^{-1}) -Bindungen miteinander koppeln können, so daß nur bedingt von charakteristischen Frequenzen gesprochen werden kann. Eine vergleichende Übersicht über die erhaltenen Spektren zeigt folgendes:

1. Die C=O-Frequenz des Chlorals fehlt in allen übrigen Produkten. Daraus ist zu folgern, daß die Doppelbindung aufgerichtet ist und keine einfache Molekül-assoziatio vorliegt.

2. Die OH-Valenzfrequenz, die im Gebiet um 3400 cm^{-1} zu suchen wäre, ist trotz Anwendung einer besonderen Aufnahmetechnik (s. Versuchsteil) nicht aufzufinden. Dies spricht jedoch nicht gegen die angenommene Konstitution, da auch beim Chloralhydrat, dessen Konstitution gesichert ist (beim festen Hydrat wurde die Frequenz bei 3339 cm^{-1} gefunden⁹⁾), unter unseren Aufnahmebedingungen keine OH-Valenzfrequenz gefunden wurde. Bekanntlich ist die OH-Schwingung allgemein schwer anregbar, und selbst in reinen, lösungsmittelfreien Stoffen mit mehreren OH-Gruppen pro Molekül (Wasser, Glycerin) erscheint sie günstigstenfalls als schwache, diffuse Bande.

¹¹⁾ Diese Linie fällt mit einer Aceton-Frequenz zusammen. Sie entspricht jedoch wahrscheinlich gleichzeitig einer C—H-Frequenz der gelösten Substanzen.

3. Charakteristisch für alle Produkte ist die intensive Bande um 800 cm^{-1} . Da nach allgemeiner Erfahrung C—S-Bindungsfrequenzen durch benachbarte Chloratome erhöht werden, muß man das Gebiet den C—S-Schwingungen zuordnen. Hierbei ist aber eine Kopplung mit C—O-Frequenzen in Betracht zu ziehen, da auch das Hydrat und das Methylierungsprodukt in diesem Gebiet Linien zeigen.

4. Das Vorhandensein von S—S-Bindungen äußert sich im Auftreten von Linien um 530 beim Disulfid, 490 und 504 beim Trisulfid und einer sehr schwachen Linie bei 457 cm^{-1} beim Tetrasulfid. Die Intensitäten der Linien sind, wie es bei so großen Molekülen nicht anders zu erwarten ist, schwach. Eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich, da in dem Gebiet mehrere andere Frequenzen liegen und eine Kopplung mit C—Cl-Frequenzen zu berücksichtigen ist (einer C—Cl-Frequenz ist z. B. die Frequenz 445 cm^{-1} beim Chloral zuzuordnen).

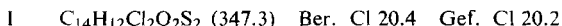
5. Im Gebiet der C—H-Valenzschwingungsfrequenzen ließen sich bei unseren Produkten außer Frequenzen des Lösungsmittels Aceton keine Linien auffinden. Entweder ist die zu erwartende C—H-Frequenz zu schwach, oder sie fällt mit Aceton-Linien zusammen.

Zusammenfassend läßt sich zu den oben beschriebenen Untersuchungen sagen, daß mit geeigneten Partnern auch in der Reihe der aliphatischen Aldehyde definierte Additionsprodukte mit Sulfanen erhalten werden können. Weitere Untersuchungen an aliphatischen Carbonylverbindungen, vor allem Umsetzungen von Sulfanen mit Aceton, sind im Gange und werden in einer späteren Publikation mitgeteilt werden.

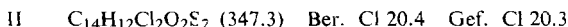
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsprodukte: Die Sulfane wurden nach früher beschriebenen Verfahren¹²⁾ dargestellt, die verwendeten aromatischen Aldehyde durch Rektifikation käuflicher Produkte erhalten. Chloral wurde nach bekannter Vorschrift durch Entwässern von reinem Chloralhydrat mit konz. Schwefelsäure und anschließender Destillation (Sdp.₇₆₀ 98°) gewonnen und bis zum Gebrauch unter Luft- und Lichtabschluß bei 0° aufbewahrt.

Bis-[2-chlor- α -hydroxy-benzyl]-disulfid (I) und *Bis-[4-chlor- α -hydroxy-benzyl]-disulfid (II)* wurden durch Zusammengeben von $2m$ CS₂-Lösungen von *o*- bzw. *p*-Chlor-benzaldehyd und H₂S₂ bei -10° (Mol.-Verhältnis 2:1.1) erhalten. Das schwach gelbe Gemisch erwärmte sich nach kurzer Zeit unter Kristallabscheidung. Ausb. 60 % (I) bzw. 85 % (II) d. Th. Nach Umkristallisieren aus CS₂ weiße Kristalle. Schmp. (I) $98-99^\circ$, (II) 65° , (unscharf u. Zers.).



I ist weniger beständig als die Benzaldehydverbindung von BLOCH³⁾ und zerfließt bei Aufbewahren i. Vak. bei Zimmertemperatur.



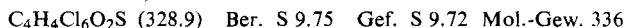
Unbeständig. Bei Aufbewahren i. Vak. bei Zimmertemperatur tritt Geruch nach H₂S auf.

Bis- β , β -trichlor- α -hydroxy-äthyl]-sulfid (III) wurde, wie beschrieben^{7,8)}, durch Einleiten von H₂S in eine konzentrierte Lösung von *Chloralhydrat* in Wasser oder von Chloral in Äther gewonnen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus CS₂ weiße schillernde Plätt-

¹²⁾ F. FEHÉR, W. LAUE und G. WINKHAUS, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 113 [1956].

chen, die im polarisierten Licht diagonal auslöschen. Schmp. 138°. Geruch unangenehm mercaptanartig.

III ist leicht löslich in Aceton, wenig in kaltem, besser in heißem CS₂ (aber weniger als die höheren Sulfide IV—VII).



Bis-[\beta,\beta,\beta\text{-trichlor-}\alpha\text{-hydroxy-}\alpha\text{-\text{ethyl}}\text{-disulfid (IV), -trisulfid (V), -tetrasulfid (VI) und -pentasulfid (VII)] wurden durch langsames und unter Kühlung erfolgendes Zusammengeben äquimolarer Mengen der mit wenig CS₂ verdünnten Komponenten (Chloral und H₂S_n) bei -10° erhalten. (Gibt man die Partner bei Zimmertemperatur zusammen, so erhitzt sich die Lösung sehr stark, und das Sulfan — besonders H₂S₂ — wird weitgehend zersetzt.) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark von der Kettenlänge abhängig: Das Chloral-H₂S₂-Gemisch erstarrt bereits nach kurzer Zeit gallertartig, während aus dem Gemisch mit höheren Sulfanen erst nach längerem Aufbewahren bei 0° Kristallisation erfolgt. Ausb. 60—90 % d. Th. Die Produkte wurden aus CS₂ mehrmalig umkristallisiert; dabei mußte bei den H₂S₄- und H₂S₅-Produkten wegen sonst einsetzender Zersetzung der Substanzen Temperaturerhöhung vermieden werden.

Tab. 2. Daten und Analysen der Sulfide IV—VII

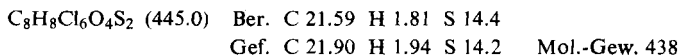
Subst.	Schmp.	Formel	C	H	Cl	S	Mol.-Gew.
IV	115° (Zers.)	C ₄ H ₄ Cl ₆ O ₂ S ₂ (361.0)	Ber. 13.22 Gef. 13.23	1.11 0.96	58.9 58.8	17.8 17.7	363
V	104—106° (unscharf, Zers.)	C ₄ H ₄ Cl ₆ O ₂ S ₃ (393.0)	Ber. 12.20 Gef. 12.66	1.03 1.07	54.1 54.5	24.5 24.5	400
VI	93—95° (unscharf, Zers.)	C ₄ H ₄ Cl ₆ O ₂ S ₄ (425.1)	Ber. 11.30 Gef. 11.00	0.95 1.00	50.1 50.5	30.2 30.2	434
VII	87° (unscharf, Zers.)	C ₄ H ₄ Cl ₆ O ₂ S ₅ (457.1)	Ber. 10.51 Gef. —	0.88 —	46.5 46.9	35.1 34.5	440

Die Sulfide IV—VII sind leicht löslich in Aceton und heißem CS₂, mäßig löslich in CHCl₃ und kaltem CS₂ (zunehmende Löslichkeit mit wachsender Kettenlänge), praktisch unlöslich in Wasser (in der Hitze Zersetzung). Durch Alkohol und Alkalien werden sie zersetzt.

Die Sulfide bilden weiße Kristalle aus CS₂, IV besonders schön ausgebildete Nadeln, die im polarisierten Licht gerade auslöschen; die übrigen kristallisieren in verschieden geformten Plättchen.

Die Stabilität nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab. IV ist bei Zimmertemperatur sehr beständig; erst beim Schmelzpunkt beginnt Zerfall in die Komponenten. Dagegen verändern sich die übrigen Sulfide, besonders bei Luftzutritt, langsam unter Abspaltung von Schwefel und Auftreten der typischen Nadeln des Disulfids IV. VI und VII konnten nicht ganz analysenrein erhalten werden, da sie sich bereits beim Umkristallisieren in geringem Maße zersetzen. Auch die Acetonlösungen dieser Stoffe sind gegenüber Belichtung mit Quecksilberlicht unbeständig; daher konnte von VII kein Raman-Spektrum erhalten werden.

Bis-[\beta,\beta,\beta\text{-trichlor-}\alpha\text{-acetoxy-}\alpha\text{-\text{ethyl}}\text{-disulfid: 5 g IV wurden mit 20 g Acetylchlorid etwa 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen des überschüss. Acetylchlorids erstarrte der Rückstand bei Zimmertemperatur zu einer weißen krist. Masse. Nach Umkristallisieren aus CS₂ weiße, sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 81°. Sie sind mäßig löslich in Aceton und kaltem CS₂, besser in heißem CS₂ und unter Luftabschluß beständig.



Analysen und Molekulargewichte: Die C- und H-Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium A. BERNHARDT (Max-Planck-Institut, Mülheim-Ruhr) durchgeführt. Cl- und S-Bestimmungen haben wir durch Verbrennung in der Wurzschmitt-Bombe ausgeführt. — Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

Die *Raman-Spektren* der in Aceton gelösten Produkte wurden mit der Einrichtung der Firma HILGER & WATTS aufgenommen. Die Spektren wurden mit der Hg e-Linie (4358 Å) angeregt; als Filterflüssigkeit diente eine gesättigte NaNO₂-Lösung.

Zur Identifizierung der OH-Valenzfrequenzen wurde zwecks Ausschaltung der im gleichen Gebiet vorhandenen Quecksilberlinien ein Filterhäutchen auf die Küvette aufgebracht. Die Filterlösung wurde bereitet durch Auflösen von einigen mg „Astra Blau“ (BAYER, Leverkusen) in einer Lösung von 5 g Kollodiumwolle in 50 ccm Essigsäure-äthylester und 30 ccm Butanol. In diese Lösung wurde die Raman-Küvette kurz getaucht. Durch Verdunsten des Lösungsmittels schied sich nach etwa 5 Min. Trocknung an der Luft an der Küvette ein fest sitzendes, durchsichtiges Filterhäutchen ab. Das Häutchen wurde mit einer Klinge vom planparallelen Austrittsfenster entfernt, so daß nur das Erregerlicht, nicht aber das Raman-Licht ausgefiltert wurde¹³⁾. Der Farbstoff muß bei der Belichtung nach etwa 1–2 Stdn. erneuert werden. — Diese Anordnung hatte sich bei Probeaufnahmen am Wasser bewährt. Unsere Aufnahmebedingungen reichten aber nicht aus, wie schon oben angegeben, um die OH-Frequenzen unserer Produkte sichtbar zu machen.

¹³⁾ Vgl. F. FEHÉR, *Angew. Chem.* **61**, 334 [1949].

EMIL BUCHTA und HELMUT BAYER¹⁾

Über eine Darstellung des Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylesters

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen
(Eingegangen am 7. November 1957)

β-Phenäthyl-malonsäure-diäthylester wird partiell verseift und die rohe Malonestersäure über das Säurechlorid mit Zinntetrachlorid zum Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester cyclisiert.

Der Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (II) hat in der synthetischen organischen Chemie eine gewisse Bedeutung erlangt²⁾. Man gewinnt ihn durch Kondensation von α-Tetralon mit Oxalsäure-diäthylester und spaltet aus dem gebildeten Glyoxylsäureester Kohlenoxyd ab³⁾.

¹⁾ Aus der Dissertat. H. BAYER, Univ. Erlangen 1952.

²⁾ Vgl. z. B. H. BERGS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **63**, 1285 [1930]; H. DANNENBERG und S. LÄUFER, *Chem. Ber.* **87**, 733 [1954].

³⁾ W. HÜCKEL und E. GOTH, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 1285 [1924].