

FRANZ FEHÉR und HELMUT WEBER<sup>1)</sup>Beiträge zur Chemie des Schwefels, 49<sup>2)</sup>Über die homologe Reihe der Cyansulfane  $S_n(\text{CN})_2$ 

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

(Eingegangen am 4. Januar 1958)

Die Raman-Spektren der bereits bekannten, in der Literatur als  $S(\text{CN})_2$ ,  $(\text{SCN})_2$ ,  $S(\text{SCN})_2$  und  $S_2(\text{SCN})_2$  formulierten Verbindungen wurden aufgenommen. — Erstmalig dargestellt und ebenfalls ramanspektroskopisch untersucht wurden  $S_5(\text{CN})_2$ ,  $S_6(\text{CN})_2$ ,  $S_7(\text{CN})_2$  und  $S_8(\text{CN})_2$ . — Alle genannten Verbindungen — außer  $S(\text{CN})_2$  — lassen sich nach dem Schema



gewinnen. — Aus der Darstellung und aus den Raman-Spektren geht hervor, daß es sich bei den untersuchten Substanzen um Glieder einer homologen Reihe kettenförmiger Verbindungen handelt, die in Analogie zu anderen Sulfanderivaten als Cyansulfane  $\text{NC}-S_n-\text{CN}$  formuliert werden können.

Nachdem die Isolierung höherer Chlorsulfane  $S_n\text{Cl}_2$  ( $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ )<sup>3, 4)</sup> und Bromsulfane  $S_n\text{Br}_2$  ( $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ )<sup>5)</sup> gelungen war, war es von Interesse zu untersuchen, ob das Pseudohalogen  $(\text{CN})_2$  analoge Schwefelverbindungen bildet.

In der Literatur sind folgende Schwefelcyanverbindungen beschrieben: Schwefeldicyanid,  $S(\text{CN})_2$ <sup>6-9)</sup>, Dirhodan,  $(\text{SCN})_2$ <sup>9)</sup>, Schwefeldirhodanid,  $S(\text{SCN})_2$ <sup>10, 11)</sup> und Dischwefeldirhodanid,  $S_2(\text{SCN})_2$ <sup>12)</sup>. Die Stoffe wurden von den Autoren als gemischte oder reine Pseudohalogene bzw. als Analoga der Chlorschwefelverbindungen  $\text{SCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  aufgefaßt. Nähere Untersuchungen über die Konstitution wurden außer beim  $S(\text{CN})_2$ <sup>13)</sup> nicht angestellt<sup>14)</sup>.

1) HELMUT WEBER, Diplomarbeit Köln 1955 und Dissertat. Köln 1957.

2) 48. Mitteil.: F. FEHÉR und G. WINKHAUS, Chem. Ber. **91**, 217 [1958].

3) F. FEHÉR, K. NAUSED und HE. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 303 [1957].

4) F. FEHÉR und S. RISTIĆ, 42. Mitteil.: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

5) F. FEHÉR und S. RISTIĆ, 43. Mitteil.: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

6) LASSAIGNE, Ann. Chimie [2] **39**, 117 [1828].

7) F. LINNEMANN, Liebigs Ann. Chem. **120**, 36 [1861].

8) R. SCHNEIDER, J. prakt. Chem. [2] **32**, 187 [1885].

9) E. SÖDERBÄCK, Liebigs Ann. Chem. **419**, 296 [1919].

10) H. LECHER und M. WITTWER, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1481 [1922].

11) A. BARONI, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **23**, 139; C. **1936** II, 1151.

12) H. LECHER und A. GOEBEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1483 [1922].

13) M. T. ROGERS und K. L. J. GROSS, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5294 [1952].

14) Zwar wurde im allgemeinen für die Verbindungen Rhodanidstruktur  $-\text{SCN}$  und nicht Isothiocyanatstruktur  $-\text{NCS}$  angenommen, da die Stoffe aus Schwermetallrhodaniden dargestellt wurden. Dieser Schluß bedarf jedoch des Beweises, da zwar z. B. Alkylhalogenide mit Schwermetallrhodaniden in der Kälte Alkylrhodanide  $\text{RSCN}$  bilden, aber z. B. nach A. E. DIXON und J. TAYLOR (J. chem. Soc. [London] **93**, 2154 [1908]) aus Silicium- oder Phosphorhalogeniden mit  $\text{AgSCN}$  Produkte mit Isothiocyanatstruktur resultieren.

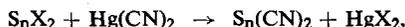
Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die Aufklärung der genauen Struktur dieser sowie weiterer neu darzustellender homologer Schwefelcyanverbindungen. Die ersten Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden bereits in einer Kurzmitteilung veröffentlicht<sup>15)</sup>.

Als Darstellungsmethode für diese Stoffklasse der „Cyansulfane“ zeigte sich die Reaktion



die unter Verwendung von  $Br_2$ ,  $SCl_2$  und  $S_2Cl_2$  bereits von anderen Autoren (s. oben) zur Gewinnung des  $(SCN)_2$ ,  $S(SCN)_2$  und  $S_2(SCN)_2$  durchgeführt worden war, ganz allgemein als geeignet<sup>16)</sup>.

Affinitätsbestimmend für diese Reaktion ist neben anderen Gründen offenbar die Kettenbildungstendenz des Schwefels. Das geht auch aus der Tatsache hervor, daß eine Darstellung nach



bei der keine neuen S—S-Bindungen geschaffen werden, bisher nicht verwirklicht werden konnte. Nur das  $S(CN)_2$  ist über das  $SCl_2$  auf diese Weise zugänglich<sup>13)</sup>. Dies entspricht der allgemeinen Erfahrung, daß sehr oft das erste Glied in einer homologen Reihe (hier das  $SCl_2$  in der Reihe der Chlorsulfane) eine gewisse Sonderstellung einnimmt.

So konnten unter Einsatz der von uns vor kurzem isolierten Chlorsulfane<sup>3)</sup>  $S_3Cl_2$ ,  $S_4Cl_2$ ,  $S_5Cl_2$  und  $S_6Cl_2$  die Verbindungen  $S_5(CN)_2$ ,  $S_6(CN)_2$ ,  $S_7(CN)_2$  und  $S_8(CN)_2$  dargestellt werden.

#### EIGENSCHAFTEN DER HÖHEREN CYANSULFANE

Die neu dargestellten Verbindungen dieser Stoffklasse können in Form schwach gelber Kristalle,  $S_5(CN)_2$ ,  $S_6(CN)_2$ , bzw. als gelbgrüne Öle,  $S_7(CN)_2$ ,  $S_8(CN)_2$ , von hoher Viskosität und großem Lichtbrechungsvermögen isoliert werden. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Durch Methanol werden sie im Gegensatz zu den Anfangsgliedern der Reihe kaum gelöst, sondern langsam zersetzt. Wasser bewirkt ebenfalls eine langsame Zersetzung. Bei Temperaturen unter  $0^\circ$  sind die Verbindungen wochenlang haltbar. Wie bei den niedrigen Gliedern findet auch bei ihnen eine langsame, beim Erhitzen stürmische Polymerisation zu roten, amorphen oder glasartigen, unlöslichen und unschmelzbaren Produkten statt<sup>17)</sup>. Mit Jod-Ion reagieren alle Cyansulfane analog den Chlorsulfanen<sup>3)</sup> unter Ausscheidung von Jod in stöchiometrischen Mengen. Diese Reaktion wurde zur Analyse der Stoffe herangezogen (vgl. Versuchsteil).

15) F. FEHÉR und HE. WEBER, *Angew. Chem.* **67**, 231 [1955].

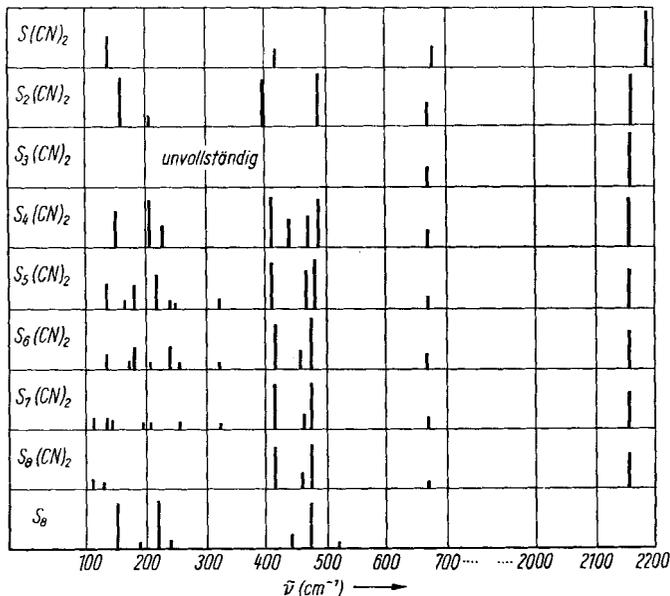
16) Ob man die bisher bekannten Glieder dieser Reihe als  $(SCN)_2$ ,  $S(SCN)_2$  und  $S_2(SCN)_2$  oder als  $S_2(CN)_2$ ,  $S_3(CN)_2$  und  $S_4(CN)_2$  formuliert und entsprechend benennt, ist eine mehr oder weniger formale Frage. Wir wählen in dieser Arbeit die letztere Formulierung.

17) Der Mechanismus der Polymerisation und die Konstitution des Polymerisats sind unbekannt. Möglicherweise liegt der Polymerisationsreaktion ein allgemeines Prinzip zugrunde, nach dem die Cyangruppen an den Enden der Ketten zu Cyanurringen zusammentreten, so daß es zu einer räumlichen Vernetzung der Molekeln kommt.

## RAMAN-SPEKTREN UND KONSTITUTION DER CYANSULFANE

Bei der Erforschung der Konstitution der untersuchten Verbindungen erwies sich, wie schon bei den Sulfanen  $H_2S_n$  und Chlorsulfanen  $S_nCl_2$ , die Raman-Spektroskopie als ausgezeichnetes Hilfsmittel<sup>18)</sup>.

In Abbild. 1 sind die erhaltenen Raman-Spektren schematisch dargestellt. Die genauen Frequenzwerte finden sich am Schluß des Versuchsteils. Neben den Spektren der Verbindungen ist zum Vergleich das bekannte Spektrum des elementaren Schwefels aufgeführt.



Abbild. 1.  
Raman-Spektren  
von Cyansulfanen  
und von Schwefel

Im wesentlichen zeichnen sich in den Spektren 4 Spektralbereiche ab, die sich im großen und ganzen eindeutig bestimmten Schwingungstypen zuordnen lassen:

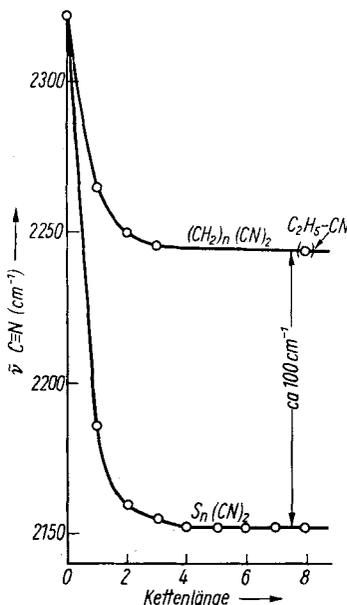
1. *Der Bereich um  $2125\text{ cm}^{-1}$ ,  $C\equiv N$ -Valenzschwingungen.* Die aus vielen Verbindungen bekannte  $C\equiv N$ -Valenzschwingungsfrequenz ist sehr charakteristisch und liegt im allgemeinen zwischen  $2050$  und  $2250\text{ cm}^{-1}$ . Die genaue Lage ist von der Elektronegativität des Bindungspartners abhängig, wie z. B. aus der von H. BRAUNE und G. ENGELBRECHT<sup>19)</sup> angegebenen Reihe

$CH_3CN$	$Hg(CN)_2$	$K_2Hg(CN)_4$	$KAg(CN)_2$	$K_3Cu(CN)_4$	$K(CN)$
2246	2195	2150	2139	2095	2082 $\text{cm}^{-1}$
—————→ (zunehmende Polarisation der Bindung)					

<sup>18)</sup> Messungen physikalisch-chemischer Konstanten, wie der Dichten, der Brechungsindices, der Viskositäten und der Oberflächenspannung, die in anderen Fällen wertvolle Hinweise auf die Konstitution geben, lassen sich hier wegen der großen Zersetzlichkeit der Verbindungen nur sehr schwer durchführen und überhaupt nicht bei höherer Temperatur, bei der alle Verbindungen im gleichen Aggregatzustand vorliegen, d. h. unter Bedingungen, bei denen die vergleichende Betrachtung der Meßwerte zur Diskussion der Konstitution allein sinnvoll ist.

<sup>19)</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 11, 409 [1931]; s. auch K. W. F. KOHLRAUSCH in Eucken-Wolfs Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik. 9/VI, S. 421, 1943.

hervorgeht. In Alkylrhodaniden liegt die Frequenz bei  $2150\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{SCN}$ :  $2153\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCN}$ :  $2152\text{ cm}^{-1}$  <sup>19,20</sup>), offenbar weil Schwefel als im Vergleich zu einfachen Alkylgruppen ( $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $2246\text{ cm}^{-1}$ , s. oben) stärkerer Elektronendonator die  $\text{R}-\text{CN}$ -Bindung stärker polarisiert. Entsprechendes gilt auch für die Cyansulfane. Bei diesen kommt jedoch der im entgegengerichteten Sinne wirkende Einfluß der  $\text{CN}$ -Gruppe am anderen Ende der Kette hinzu, der bei den niedrigsten Gliedern merklich ist, mit wachsender Kettenlänge der Verbindungen aber schnell abklingt, so daß schon bei  $\text{S}_4(\text{CN})_2$  nahezu der Grenzwert der Frequenz ( $2152\text{ cm}^{-1}$ ) erreicht wird; dieser entspricht dem bei Alkylrhodaniden (s. o.) gefundenen Wert. Diese Verhältnisse sind in Abbild. 2 veranschaulicht, in der zum Vergleich auch der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Frequenzgang der  $\alpha,\omega$ -Dinitrile unverzweigter Paraffine sowie die bei  $(\text{CN})_2$  und bei  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  beob-



Abbild. 2.  
 $\text{C}\equiv\text{N}$ -Frequenz  
 von  $\alpha,\omega$ -Dinitrilen  
 unverzweigter Paraffine  
 und von Cyansulfanen  
 als Funktion  
 der Kettenlänge

achteten Frequenzen eingetragen sind<sup>20</sup>). Von Interesse ist in diesem Zusammenhang, daß sowohl bei den Cyansulfanen als auch bei den Dinitrilen nur *eine*  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Frequenz gefunden wird. Offenbar ist die Kopplung zwischen den Schwingungen der beiden  $\text{CN}$ -Gruppen nur gering und führt nicht zu einer Frequenzaufspaltung. Eine analoge Erscheinung findet man bei den Sulfanen  $\text{H}_2\text{S}_n$ , bei denen nur eine  $\text{S}-\text{H}$ -Valenzschwingungsfrequenz im Raman-Effekt beobachtet wird<sup>21</sup>).

2. Der Bereich um  $670\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}-\text{S}$ -Valenzschwingungen. Die Frequenz dieser Schwingung wird bei Mercaptanen im allgemeinen um  $650-660\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Bei organischen Sulfiden  $\text{RSR}$  und ihren Schwefelhomologen  $\text{RS}_n\text{R}$  findet man (außer

<sup>20</sup>) Zahlenwerte aus: Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

<sup>21</sup>) F. FEHÉR, W. LAUE und G. WINKHAUS, Z. anorg. Chem. **288**, 113 [1956]; F. FEHÉR und G. WINKHAUS, Z. anorg. Chem. **288**, 123 [1956].

bei den Dimethylsulfiden) 2 Frequenzen: Um  $660\text{ cm}^{-1}$  und um  $630\text{--}640\text{ cm}^{-1}$ . Methylrhodanid RSCN weist ebenfalls 2 Frequenzen ( $697$  und  $675\text{ cm}^{-1}$ ) auf. — Bei allen untersuchten Cyansulfanen wurde nur eine Frequenz ziemlich konstanten Betrages und übereinstimmend geringer Intensität gefunden. An sich wären auch hier 2 Frequenzen zu erwarten. Es ist möglich, daß die fehlende Frequenz wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet wurde, da von den meisten Stoffen nur Aufnahmen in Lösungen durchgeführt werden konnten. — Die Erhöhung der bei  $\text{S}(\text{CN})_2$  beobachteten Frequenz um etwa  $10\text{ cm}^{-1}$  gegenüber den Werten der übrigen Cyansulfane ist wiederum auf die stärkere gegenseitige Beeinflussung der CN-Gruppen zurückzuführen.

3. *Der Bereich um  $440\text{--}490\text{ cm}^{-1}$ , S—S-Valenzschwingungen.* S—S-Valenzschwingungsfrequenzen sind bei einer sehr großen Zahl von Verbindungen, den Sulfanen und ihren Derivaten bekannt<sup>3,21,22</sup>. Sie sind nicht nur durch ihre Lage zwischen  $440$  und  $510\text{ cm}^{-1}$ , sondern auch durch ihre Intensität und Breite sehr charakteristisch. Die in den Spektren aller untersuchten Cyansulfane — natürlich mit Ausnahme des  $\text{S}(\text{CN})_2$  — gefundenen intensiven Frequenzen um  $477\text{--}489\text{ cm}^{-1}$  und die Frequenzen geringerer Intensität um  $440\text{--}474\text{ cm}^{-1}$  sind mit Sicherheit derartigen S—S-Valenzschwingungen zuzuordnen.

4. *Der Bereich unterhalb  $440\text{ cm}^{-1}$ , Deformationsfrequenzen.* Die Deformationschwingungsfrequenzen von Schwefelketten liegen erfahrungsgemäß bei den Sulfanen und ihren Derivaten<sup>3,21,22</sup> im Bereich von  $150\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ . Die bei allen unseren Verbindungen gefundenen Frequenzen zwischen  $130$  und  $325\text{ cm}^{-1}$  sind solchen Deformationsschwingungen der S—S—S- bzw. C—S—S-Winkel zuzuordnen. Die außerdem auftretende Frequenz um  $400\text{--}420\text{ cm}^{-1}$  kann als Deformationsfrequenz oder als Überlagerung von Deformations- und Valenzschwingungsfrequenzen angesehen werden. — Deformationsschwingungen sind auch in anderen homologen Reihen beim Übergang von Glied zu Glied relativ starken Frequenzänderungen unterworfen. Diese Tatsache kann man mit Vorteil — wenigstens bei den niederen Gliedern, bei denen die Deformationslinien noch verhältnismäßig intensiv sind — zur Identifizierung der einzelnen Individuen verwenden. — Bei vergleichender Betrachtung der Cyansulfanspektren stellt man wie in der Reihe der Chlorsulfane<sup>3</sup>) fest, daß die Deformationsfrequenzen mit wachsender Kettenlänge zwar an Zahl zunehmen, in der Intensität aber rasch abklingen. Beim  $\text{S}_8(\text{CN})_2$  sind sie schon derart schwach geworden, daß sie in dem unvermeidlichen Untergrund völlig untertauchen.

Der Vergleich der Cyansulfanspektren mit dem Spektrum des elementaren (festen oder gelösten) Schwefels (s. Abbild. 1) zeigt, daß zwar manche Linien der Verbindungen mit denen des Schwefels nahezu übereinstimmen, aber in keinem Fall *alle* intensiven Linien des Schwefels im Spektrum einer Substanz auftauchen. Es können also keine merklichen Mengen elementar gelösten Schwefels in den Produkten enthalten sein.

Die bis auf das Anfangsglied gleichartige Darstellbarkeit der Substanzen sowie der gesetzmäßige Aufbau der Raman-Spektren beweisen die Individualität der unter-

<sup>22</sup>) F. FEHÉR, G. KRAUSE und K. VOGELBRUCH, Chem. Ber. 90, 1570 [1957].

suchten Verbindungen. Sie zeigen ferner den kettenförmigen Bau der Molekeln und kennzeichnen die Stoffe als homologe Glieder einer Reihe von Cyansulfanen  $NC-S_n-CN$ .

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Darstellung der Cyansulfane*

*Dicyanmonosulfan (Schwefeldicyanid) ( $S(CN)_2$ ):*  $S(CN)_2$  wurde nach der Methode von E. SÖDERBÄCK<sup>9)</sup> durch Schütteln einer ätherischen *Dirhodan*-Lösung mit  $Hg(CN)_2$  dargestellt. Das nach Abfiltrieren der Quecksilbersalze und Abdampfen des Äthers erhaltene schwach gelbe, krist. Rohprodukt wurde unter Feuchtigkeitsausschluß 2mal bei Normaldruck sublimiert. Weiße Kristalle vom Schmp. 62°. Ausb. 60 % d. Th.

*Dicyandisulfan (Dirhodan) ( $S_2(CN)_2$ ):* In Anlehnung an E. SÖDERBÄCK<sup>9)</sup> wurde unter Verwendung sorgfältig gereinigter Ausgangsprodukte und unter völligem Feuchtigkeitsausschluß eine etwa 25-proz. Lösung von  $S_2(CN)_2$  in Äthylbromid durch langsame Zugabe von 40 g *Brom* zu einer Aufschlämmung von 90 g  $Hg(SCN)_2$  in 90 g Äthylbromid bei  $-20^\circ$  gewonnen. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels i. Vak. und Abfiltrieren der Hg-Salze wurde ein zu 90–95 % aus  $S_2(CN)_2$  bestehendes schwach gelbes, hochviskoses Öl erhalten. Die reine Substanz wurde zum Zwecke der Raman-Aufnahme nicht isoliert, da sie wegen ihrer Unbeständigkeit zur Untersuchung nicht geeignet ist. (Schmp. des reinen  $S_2(CN)_2$  nach E. SÖDERBÄCK  $-2$  bis  $-3^\circ$ <sup>9)</sup>, nach F. SEEL und D. WESEMANN  $+15$  bis  $+16^\circ$ <sup>23)</sup>.)

*Dicyantrisulfan (Schwefeldirhodanid) ( $S_3(CN)_2$ ):*  $S_3(CN)_2$  wurde in Anlehnung an A. BARONI<sup>11)</sup> durch Umsetzung von  $SCl_2$  mit überschüss.  $Hg(SCN)_2$  in Chloroform unter analogen Bedingungen wie  $S_2(CN)_2$  gewonnen. Wegen seiner geringen Löslichkeit fand es sich im Bodenkörper, von dem es durch Filtration in der Wärme (bei ca.  $60^\circ$ ) getrennt wurde. Das im Filtrat beim Abkühlen ausgeschiedene Rohprodukt wurde aus Chloroform umkristallisiert. Weiße, glänzende Kristalle vom Schmp.  $92-94^\circ$  (Zers.). Ausb. 80 % d. Th. In den meisten Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur wenig löslich. In der Hitze trübten sich die Lösungen infolge langsamer Polymerisation des Cyansulfans. Lediglich in  $S_2Cl_2$  als Lösungsmittel erwies sich die Substanz bis  $65^\circ$  ausreichend stabil, so daß eine etwa 25-proz. Lösung bei dieser Temperatur etwa  $1/2$  Sde. belichtet werden konnte.

*Dicyantetrasulfan (Dischwefeldirhodanid) ( $S_4(CN)_2$ ):* Es wurde eine etwa 95-proz. Lösung des  $S_4(CN)_2$  in Anlehnung an H. LECHER und A. GOEBEL<sup>12)</sup> unter den Bedingungen der  $S_2(CN)_2$ -Darstellung durch Umsetzung von  $S_2Cl_2$  mit  $Hg(SCN)_2$  gewonnen.

*Die höheren Cyansulfane  $S_5(CN)_2$ ,  $S_6(CN)_2$ ,  $S_7(CN)_2$ ,  $S_8(CN)_2$ :* Die als Ausgangsstoffe verwendeten Chlorsulfane  $S_3Cl_2$ ,  $S_4Cl_2$ ,  $S_5Cl_2$  und  $S_6Cl_2$  erhielten wir nach der von uns früher beschriebenen Methode<sup>3)</sup>. Als Lösungsmittel für die Umsetzung zwischen diesen Chlorsulfanen und gereinigtem  $Hg(SCN)_2$  diente reiner trockener Schwefelkohlenstoff. Die Reaktion wurde bei allen Verbindungen gleichartig folgendermaßen durchgeführt:

In einem 250-ccm-Zweihalskolben mit Tropftrichter und  $CaCl_2$ -Rohr wurde das Quecksilberrhodanid (etwa 30 % Überschuß) in der 2- bis 3fachen Menge Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt, die Mischung in einem Eis/Kochsalz-Gemisch gekühlt und dann tropfenweise unter heftigem Schütteln mit dem Chlorsulfan versetzt. Da die Umsetzung in  $CS_2$  langsam erfolgt, wurden 1–2 ccm eines polaren Lösungsmittels ( $C_2H_5Br$ ) zur Beschleunigung zugesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde noch eine kleine Menge  $Hg(SCN)_2$  nachgegeben, weil immer wechselnde Mengen Rhodanid vom entstandenen Chlorid eingeschlossen und

23) Chem. Ber. 86, 1107 [1953].

dadurch an der Reaktion gehindert wurden. (Wenn sich dabei die Farbe der Lösung noch etwas aufhellt, sind noch geringe Mengen Chlorsulfan nicht umgesetzt. Man fügt dann zur Sicherheit noch einige Gramm Quecksilberrhodanid hinzu.) Darauf wurde die schwach gelbe oder grünlich-gelbe Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß durch eine G4-Fritte filtriert, i. Vak. eingedampft und i. Hochvak. von den letzten Resten Lösungsmittel befreit<sup>24)</sup>. Die Rückstände stellten — bis auf das  $S_6(CN)_2$  — gelbe, viskose Öle dar, deren analytische Zusammensetzung (s. w. u.) der der gewünschten reinen Substanzen sehr nahe kam.  $S_6(CN)_2$  kristallisierte während des Abdampfens des Lösungsmittels aus und konnte aus  $CHCl_3$  oder  $CS_2$  umkristallisiert werden: Weißgelbe Kristalle vom Schmp.  $38-39^\circ$ . Auch  $S_5(CN)_2$  konnte unterhalb  $0^\circ$  kristallin erhalten werden; der Schmelzpunkt wurde nicht bestimmt. Die übrigen Cyansulfane erstarrten bei tieferen Temperaturen glasartig. Die Ausbeuten an dargestellten Cyansulfanen waren nahezu quantitativ, wenn die ausgeschiedenen Quecksilbersalze mehrfach mit Lösungsmittel nachgewaschen wurden.

Zur Darstellung der höheren Cyansulfane kann man auch von den höheren Bromsulfanen<sup>5)</sup> ausgehen. Bei den Bromsulfanen läßt sich zwar der Verlauf der Reaktion am Verschwinden der braunen Farbe recht gut verfolgen, für die praktische Darstellung kommen aber diese kaum in Frage, weil sie auf dem Umwege über die entsprechenden Chlorsulfane erhalten werden.

#### *Analyse der Cyansulfane*

Die Analyse der höheren Cyansulfane wurde unmittelbar nach der Darstellung vorgenommen. Der Schwefelgehalt wurde nach Oxydation der Substanzen mit  $Na_2O_2$  in einer Wurzschmitt-Bombe<sup>25)</sup> als  $BaSO_4$  gravimetrisch bestimmt. Wie an anderer Stelle<sup>3)</sup> mitgeteilt wurde, kann man bei den Chlorsulfanen das Chlor durch eine jodometrische Titration bestimmen. Diese Methode läßt sich in ganz einfacher Weise auf die Cyansulfane übertragen, da die Cyan- bzw. Rhodangruppen mit Jod-Ion ganz entsprechend reagieren. Bereits H. P. KAUFMANN und Mitarbb.<sup>26,27)</sup> sowie H. KERSTEIN und R. HOFFMANN<sup>28)</sup> haben die jodometrische Titration bei Dirhodanlösungen und M. GOEHRING<sup>29)</sup> bei Lösungen des Dischwefeldirhodanids zur Titerstellung benutzt. Wir haben die Methode an  $S(CN)_2$  und  $S_3(CN)_2$  überprüft. Diese beiden Verbindungen sind bei Zimmertemperatur fest, relativ beständig und leicht rein darzustellen. Zur Analyse wurden die Substanzen in kleine Röhrchen eingewogen, dann in ca. 35 ccm reinem und trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und sofort mit ca. 20 ccm einer 10-proz. KJ-Lösung versetzt und heftig geschüttelt. Nach 10 Min. wurde in der Lösung das ausgeschiedene Jod mit  $n/10$   $Na_2S_2O_3$  titriert. Die Testanalysen zeigten, daß durch die jodometrische Titration der Gehalt an CN-Gruppen mit einer Genauigkeit von ca. 0.5 % richtig erfaßt wird. Man kann mit großer Sicherheit annehmen, daß sich diese Methode bei den übrigen und höheren Cyansulfanen in gleicher Weise und mit gleicher Genauigkeit anwenden läßt.

Die Analysen der neu dargestellten Cyansulfane sind in Tab. 1 zusammengestellt. Bemerkenswerterweise wurden stets einige Prozent zu wenig S und CN gefunden. Dies ist darin begründet, daß die Cyansulfane, da sie bei den Umsetzungen als Öle anfallen und sich, abgesehen vom  $S_6(CN)_2$ , weder durch Umkristallisation noch durch Destillation reinigen

24) Dabei auftretende geringfügige Trübung durch etwas in den Produkten verbliebenes  $HgCl_2$  konnte durch Schütteln mit getrockneter Aktivkohle und anschließende Druckfiltration des Öles entfernt werden.

25) B. WURZSCHMITT und W. ZIMMERMANN, Fortschr. chem. Forsch. **1**, 485 [1949/50].

26) Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **263**, 698 [1925]; C. **1926** I, 2021.

27) H. P. KAUFMANN und P. GÄRTNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 928 [1924].

28) Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 491 [1924]. 29) Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 742 [1943].

lassen, etwas Quecksilberchlorid gelöst enthalten. Dieser Gehalt an Hg-Salz konnte quantitativ ermittelt werden, indem ca. 0.5 g Sulfan in einer Wurzschmitt-Bombe mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  oxydiert, nach dem Auslaugen und Verkochen des  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Salpetersäure angesäuert, und Chlor gravimetrisch als  $\text{AgCl}$  bestimmt wurde. Wurden die so ermittelten Verunreinigungen an  $\text{HgCl}_2$  von der Einwaage subtrahiert, so erhielten wir Analysenwerte, die von den theoretischen Werten nicht wesentlich abwichen (s. Tab. 1).

Tab. 1. Analysenergebnisse der höheren Cyansulfane

Cyansulfan		$\text{S}_5(\text{CN})_2$	$\text{S}_6(\text{CN})_2$	$\text{S}_7(\text{CN})_2$	$\text{S}_8(\text{CN})_2$
Gehalt an gelöstem $\text{HgCl}_2$ in % (grav. bestimmt)		7.2	nicht bestimmt <sup>30)</sup>	3.2	3.9
Schwefel	Gef. % (ohne Berücksichtigung des $\text{HgCl}_2$ )	70.3	77.7	77.9	82.4
	Gef. % (nach Abzug des $\text{HgCl}_2$ )	75.7	—	80.5	85.7 <sup>31)</sup>
	Ber. %	75.6	78.7	81.2	83.2
Cyan	Gef. % (ohne Berücksichtigung des $\text{HgCl}_2$ )	22.4	20.9	18.1	16.1
	Gef. % (nach Abzug des $\text{HgCl}_2$ )	24.1	20.9	18.7	16.8
	Ber. %	24.4	21.3	18.8	16.9

### Die Raman-Spektren der Cyansulfane

Im folgenden sind die gefundenen Frequenzen der an den untersuchten Stoffen aufgenommenen Raman-Spektren sowie die wesentlichen Aufnahmebedingungen aufgeführt. (Nähere Einzelheiten siehe Dissertat. I. c.<sup>1)</sup>). Die Aufnahmen wurden mit einem Steinheil-Spektrographen bzw. einer Hilger-Raman-Einrichtung erhalten. Die Frequenzen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Intensitäten sind geschätzt. d bedeutet diffus. Die Linien der Lösungsmittel sind nicht aufgeführt.

$\text{S}(\text{CN})_2$ : 22-proz. Lösung in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  bei Zimmertemperatur<sup>32)</sup>. Anregung mit  $\text{Hg}_e$  (4358 Å). Photographische Platten: Hauff, 20/10 DIN. Belichtungszeit 8 Stdn.

140 (6d), 419 (3), 680 (4), 2186 (12).

$\text{S}_2(\text{CN})_2$ : 90–95-proz. Lösung in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  bei etwa  $-20^\circ$ . Anregung mit  $\text{Hg}_c$  (5461 Å). Photographische Platten: Hauff, 20/10 DIN. Belichtungszeit 60mal 1 Min. (insgesamt 1 Stde.).

163 (10d), 205 (2), 399 (10), 489 (12), 668 (4), 2160 (10).

<sup>30)</sup> Das Produkt war kristallisiert, enthielt daher viel weniger  $\text{HgCl}_2$  gelöst. Dieser Gehalt ist hier nicht in Abzug gebracht. Würde man ihn bestimmen und in Rechnung setzen, so würden die Analysenwerte besser.

<sup>31)</sup> Das verwendete  $\text{S}_6\text{Cl}_2$  hatte, etwas von der theoretischen Zusammensetzung abweichend, die mittlere Kettenlänge  $n = 6.06$ .

<sup>32)</sup> Es wurden auch Aufnahmen an geschmolzenem  $\text{S}(\text{CN})_2$  durchgeführt. Sie ergaben schlechtere Ergebnisse, da sich die Schmelze infolge der erforderlichen Temperatur von  $72^\circ$  schnell durch Polymerisation der Substanz trübte. Die stärksten Linien waren jedoch schon nach 2–4 Min. Belichtungszeit sichtbar.

$S_3(CN)_2$ : 25-proz. Lösung in  $S_2Cl_2$  bei  $+65^\circ$ . Anregung mit  $Hg_c$  (5461 Å). Photographische Platten: „Ilford HPS“, 37 Ilford-Meter. Belichtungszeit 21 Min. — Das Spektrum ist, vor allem wegen der hohen Eigenabsorption des Lösungsmittels, unvollständig.

672 (4), 2155 (12).

$S_4(CN)_2$ : Bedingungen wie bei  $S_2(CN)_2$ .

150 (7d), 209 (10), 234 (4), 412 (11), 440 (5), 474 (6), 489 (10), 672 (3), 2153 (12).

*Höhere Cyansulfane*: 90–95-proz. Lösungen in  $CS_2$  bei Zimmertemperatur. Anregung mit  $Hg_c$  (5461 Å). Photographische Platten: „Ilford HPS“, 37 Ilford-Meter. Belichtungszeit 3 bis 10 Min.

$S_5(CN)_2$ : 136 (5), 165 (1), 183 (4), 221 (6), 239 (1), 252 (1), 325 (2), 411 (10), 467 (6), 483 (12), 671 (2), 2152 (7).

$S_6(CN)_2$ : 131 (3), 172 (1), 184 (4), 209 (0), 240 (4), 255 (1), 324 (1d), 416 (7), 457 (2d), 477 (11), 672 (2), 2152 (6).

$S_7(CN)_2$ : 114 (2), 133 (2), 195 (1), 208 (1), 258 (1), 323 (1), 414 (8d), 464 (2d), 477 (10dd), 670 (2), 2152 (6).

$S_8(CN)_2$ : 112 (1), 126 (1), 415 (7d), 461 (3d), 478 (9d), 671 (1), 2152 (5).

## HORST BAGANZ und LOTHAR DOMASCHKE

### Über 1.3-Dioxolane, I

### Darstellung von 2-Alkoxy-1.3-dioxolanen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg  
(Eingegangen am 7. Januar 1958)

Durch Umsetzung von 1.2-Glykolen mit Orthoameisensäure-trialkylestern in Gegenwart katalytischer Mengen konz. Schwefelsäure wurde eine Reihe von 2-Alkoxy-1.3-dioxolanen dargestellt, in denen weiterhin durch Umsetzung mit prim. Alkoholen unter denselben Versuchsbedingungen die 2-Alkoxygruppe ausgetauscht werden konnte. 1.3-Glykole führten zur Bildung von 2-Alkoxy-1.3-dioxanen, Brenzcatechin zu 2-Alkoxy-4.5-benzo-1.3-dioxolan.

In Anlehnung an das von E. R. ALEXANDER und H. M. BUSCH<sup>1)</sup> angegebene Verfahren zur Darstellung von Orthoameisensäure-trialkylestern höherer einwertiger Alkohole wurden aus dem leicht zugänglichen Orthoameisensäure-trimethylester mit Äthylenglykol in Gegenwart weniger Tropfen konz. Schwefelsäure bei kontinuierlicher Entfernung des freiwerdenden Alkohols 2-Methoxy-1.3-dioxolan (I) und aus dem triäthylester die 2-Äthoxyverbindung (II) erhalten<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. **74**, 554 [1952].

<sup>2)</sup> Ähnlich stellte H. MEERWEIN, Angew. Chem. **67**, 374 [1955], einige 2-Alkoxy-1.3-dioxolane dar, ohne jedoch nähere Angaben über das Verfahren und die Eigenschaften der Verbindungen zu machen.