

Benzoyl-glyoxylsäure-äthylester (XVII): Die Lösung von 5.0 g *XVIa* in 30 ccm Äthanol wurde mehrere Std. bei Zimmertemp. mit 1.3 g *Selendioxyd* geschüttelt und nach dem Absetzenlassen filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde fraktioniert, Sdp.₁₁ 151 bis 152°. Da das Destillat noch nach Selen roch, wurde daraus in verd. alkohol. Lösung das *2-Monoxim des Benzoyl-glyoxylsäure-äthylesters* vom Schmp. 122° (aus verd. Äthanol) dargestellt.

$C_{11}H_{11}NO_4$ (221.2) Ber. C 59.73 H 5.01 N 6.33 Gef. C 59.53 H 5.09 N 6.47

Der Misch-Schmp. mit einem aus Benzoylessigester und salpetriger Säure dargestellten Vergleichspräparat¹⁸⁾ war ohne Depression.

3-Phenyl-chinoxalin-carbonsäure-(2)-äthylester: Aus in wenig Äthanol gelöstem *XVII* durch Erhitzen mit einer salzsauren und mit Natriumacetat abgestumpften Lösung von *o-Phenylendiamin*. Farblose Nadeln, Schmp. 65–66° (aus verd. Methanol) (Lit.¹⁷⁾: 65–66°).

$C_{17}H_{14}N_2O_2$ (278.3) Ber. C 73.36 H 5.07 N 10.07 Gef. C 73.02 H 5.13 N 10.29

FRANZ FEHÉR und KURT VOGELBRUCH

Beiträge zur Chemie des Schwefels, 50¹⁾

Zur Kenntnis der Thiaalkane^{2,3)}

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

(Eingegangen am 17. Februar 1958)

Verbindungen der beiden Reihen $CH_3S \cdot [CH_2S]_n \cdot CH_3$ und $C_2H_5S \cdot [CH_2 \cdot CH_2S]_n \cdot C_2H_5$ werden bis zu den Kettenlängen $n = 4$ bzw. $n = 6$ in eindeutiger Weise auf verschiedenen Wegen synthetisiert. Einige ihrer physikalischen Konstanten werden gemessen und diskutiert. — Für die Darstellung der erforderlichen Zwischenprodukte wie Alkohole, Mercaptane und halogenierte Thioäther werden bekannte Verfahren überprüft und teilweise verbessert. — Im einzelnen werden neben einer größeren Zahl bereits dargestellter Verbindungen folgende bisher nicht bekannte Stoffe beschrieben: 2.4.6-Trithia-heptan, 2.4.6.8-Tetra-thia-nonan, 2.4.6.8.10-Pentathia-undecan, 3.6.9.12-Tetrathia-tetradecan, 3.6.9.12.15-Pentathia-heptadecan, 3.6.9.12.15.18-Hexathia-eikosan, 3.6.9.12.15.18.21-Heptathia-trikosan und 2-Thia-propanthiol-(1).

Unsere Untersuchungen über Sulfane $H \cdot S_n \cdot H$ und ihre Derivate⁴⁾ haben gezeigt, daß zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften und der Kettenlänge dieser Verbindungen einfache Beziehungen bestehen. Da in der Reihe der Alkane $H \cdot [CH_2]_n \cdot H$ analoge Beziehungen bekannt sind, war es von Interesse zu untersuchen, wie sich in dieser Hinsicht ein teilweiser Ersatz von Methylengruppen in Alkanen

¹⁾ 49. Mitteil.: F. FEHÉR und HE. WEBER, Chem. Ber. 91, 642 [1958].

²⁾ K. VOGELBRUCH, Dissertat. Univ. Köln 1956.

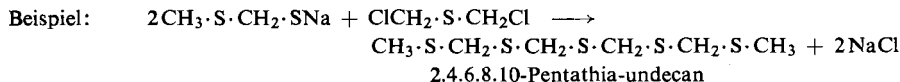
³⁾ Mit dieser Bezeichnung schließen wir uns der in neuerer Zeit üblichen Nomenklatur für organische Heteroketten an.

⁴⁾ F. FEHÉR und Mitarbb., Beiträge zur Chemie des Schwefels, 1. bis 49. Mitteil.

bzw. von S-Atomen in Sulfanen auswirken würde. Zu diesem Zweck wurden zunächst Glieder der beiden Reihen $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot [\text{CH}_2 \cdot \text{S}]_n \cdot \text{CH}_3$ und $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot [\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}]_n \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ synthetisiert und untersucht. Im folgenden werden die ersten Resultate dieser Arbeiten mitgeteilt. Über die ebenfalls durchgeführten ramanspektroskopischen Untersuchungen wird in Kürze berichtet werden.

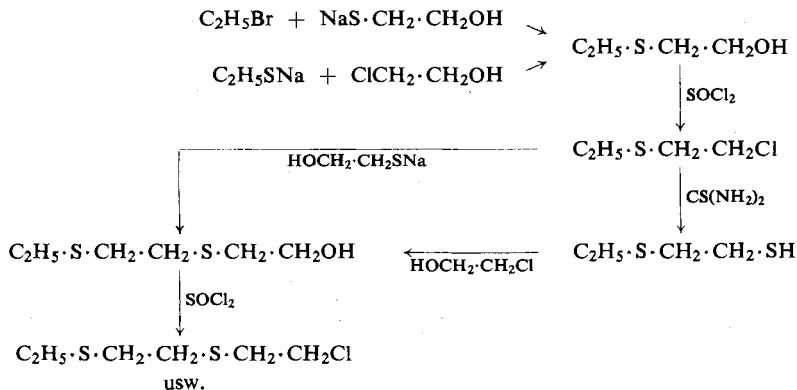
ALLGEMEINES ÜBER DARSTELLUNGSMETHODEN FÜR THIAALKANE UND IHRE DERIVATE⁵⁾

1. *Thiaalkane*. Entsprechend den gebräuchlichen Darstellungsweisen für Thioäther werden auch die höheren Thiaalkane zweckmäßig durch Vereinigung von Alkylhalogeniden oder halogenierten Thioäthern mit Alkalisulfiden oder mit Alkali-mercaptiden in meist stark exothermer Reaktion gewonnen. Dieses Verfahren garantiert einen eindeutigen Reaktionsablauf und eignet sich daher besonders zur Gewinnung der höheren Glieder der verschiedenen Reihen.



Nicht universell anwendbar ist die Methode der Kondensation von Aldehyden mit Mercaptanen in Druckgefäßen. An Thiaalkanen der hier zu besprechenden Struktur konnte bisher so nur das 2.4-Dithia-pentan gewonnen werden, nämlich aus Formaldehyd und Methylmercaptan⁶⁾ (und evtl. das 2.4.6.8-Tetrathia-nonan aus $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$ und HCHO).

2. *Halogenderivate*. Während zur Darstellung der Thiaalkane für die beiden Reihen $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot [\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}]_n \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot [\text{CH}_2 \cdot \text{S}]_n \cdot \text{CH}_3$ die grundsätzlich gleichen Verfahren angewandt werden können, ist dies bei den entspr. Halogenverbindungen nicht der Fall. Abkömmlinge der ersten Reihe, wie z. B. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ oder $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, können durch Veresterung aus den entsprechenden Alkoholen gewonnen werden, die ihrerseits wieder durch Vereinigung von Äthylenchlorhydrin mit Alkalimonosulfid bzw. mit

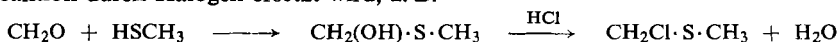


⁵⁾ Eine ausführliche Zusammenstellung von Darstellungsmethoden für organische Schwefelverbindungen findet sich in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. IX, 4. Aufl.

⁶⁾ W. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. 386, 349 [1912].

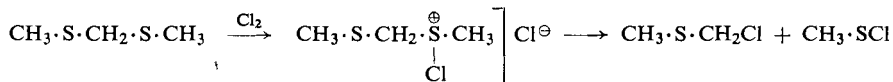
Äthylmercaptan oder Äthandithiol-(1.2) in methanolischer Alkalihydroxydlösung oder durch Umsetzung von Äthylhalogenid oder 1.2-Dihalogen-äthan mit dem Alkalisalz des Monothioäthylenglykols erhalten werden. Die höheren Glieder gewinnt man dabei durch sukzessiven Aufbau aus den entsprechenden niederen Verbindungen (s. vorstehendes Beispiel).

Dagegen lassen sich Halogenverbindungen der zweiten Reihe, wie etwa $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ oder $\text{ClCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, auf einem analogen Wege nicht gewinnen. Diese Gruppe, von der nur wenige Vertreter schon länger bekannt waren, ist erst in jüngerer Zeit durch H. BÖHME und Mitarbb.⁷⁻⁹⁾ untersucht worden. Zur Zeit existiert nur eine Methode, der für die Darstellung dieser Halogen-derivate eine allgemeine Anwendbarkeit zukommt. Sie besteht in der Kondensation von Paraformaldehyd mit Mercaptanen unter der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff bei tiefer Temperatur. Nach Böhme hat man hierbei zunächst die Bildung von Halbmercaptalen anzunehmen, deren Hydroxylgruppe im Verlauf der weiteren Reaktion durch Halogen ersetzt wird, z. B.

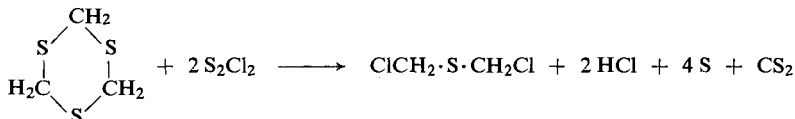


Nicht so allgemein anwendbar ist die Einwirkung von Chlor auf Thioäther¹⁰⁾. Diese werden mit der äquivalenten Menge Chlor in Kohlenstofftetrachlorid bei tiefer Temperatur vereinigt, wobei kristallisierte Additionsverbindungen entstehen, die durch schnelles Absaugen isoliert werden können und beim Erwärmen auf Zimmertemperatur unter Abgabe von Chlorwasserstoff und Bildung α -halogener Thioäther zerfallen. Wegen des Reaktionsmechanismus sei auf die Arbeiten von BÖHME verwiesen.

Im speziellen Falle des 1-Chlor-2-thia-propans kann die Darstellung außerdem durch Behandlung von 2.4-Dithia-pentan mit Chlor in analoger Weise wie oben erfolgen. Nebenprodukt dieser Reaktion ist das Methylsulphenylchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{Cl}$:



Das 1.3-Dichlor-2-thia-propan, ein dihalogener Thioäther, wurde bereits von I. BLOCH und F. HÖHN¹¹⁾ beschrieben. Seine Darstellung erfolgt durch Einwirkung von S_2Cl_2 auf Thioformaldehyd:



3. *Mercaptane*. Die übliche Darstellungsmethode für Mercaptane, Umsetzung von Alkalihydrogensulfiden in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit Alkylhalogeniden oder ähnlich reagierenden Verbindungen, liefert meist wegen gleichzeitig ablaufender

7) H. BÖHME, H. FISCHER und R. FRANK, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 [1949].

8) H. BÖHME, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1610 [1936].

9) H. BÖHME, R. FRANK und W. KRAUSE, Chem. Ber. 82, 433 [1949].

10) H. BÖHME und H.-J. GRAN, Liebigs Ann. Chem. 577, 68 [1952].

11) Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 53 [1922].

Nebenreaktionen wenig gute Ausbeuten. Dagegen sind viele Mercaptane auf einfache Weise und in guter Ausbeute durch Einwirkung von Thioharnstoff auf Alkylhalogenide unter Zusatz von Wasser und anschließende Zersetzung des gebildeten Alkyl-iso-thioharnstoffhalogenides durch Alkalien darstellbar¹²⁾. Wir erhielten z. B. auf diesem Wege Äthylmercaptan in 90-proz. Ausbeute.

Bei der Umsetzung der oben angegebenen höhergliedrigen Halogenverbindungen war zu beobachten, daß diese äußerst leicht hydrolysiert werden. Aus diesem Grunde haben wir sie zunächst ohne Lösungsmittel mit Thioharnstoff umgesetzt. Dabei setzt die Reaktion erst bei höherer Temperatur ein, verläuft dann aber stark exotherm. Im Falle unzureichender Kühlung kann infolge weiterer Temperatursteigerung explosionsartiger Zerfall des Produktes erfolgen, und zwar mit äußerst hoher Brisanz. In einigen Fällen gelingt es, diese Reaktion ohne nennenswerten Verlust an Ausgangsmaterial leichter dadurch unter Kontrolle zu halten, daß die Halogenverbindungen langsam unter intensivem Rühren zu einer heißen, konzentrierten wäßrigen Lösung von Thioharnstoff gegeben werden.

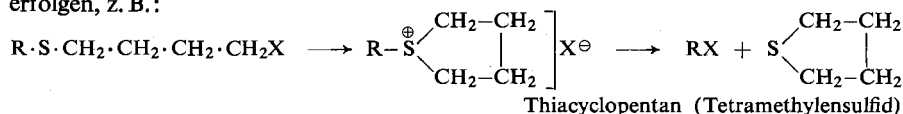
EINIGE EIGENSCHAFTEN DER THIAALKANE UND IHRER DERIVATE

1. *Thiaalkane*. Bekanntlich unterscheiden sich Thiaalkane in ihren chemischen Eigenschaften beträchtlich von Paraffinen. Oxydationsmittel führen sie leicht in Sulfoxyde oder Sulfone über. Wie wir in einigen Fällen beobachteten, findet diese Oxydation, wenn auch in geringem Umfange, bereits durch den Luftsauerstoff statt.

Die Einwirkung von Halogen führt nicht oder nur bedingt zu Substitutionsprodukten. Meist entstehen in sehr stürmischer Reaktion kristallisierte Additionsverbindungen, die bei Temperaturen über 0° in verschiedener Weise zerfallen können¹⁰⁾. Ähnlich reagieren Thiaalkane mit Alkylhalogeniden. Die dabei gebildeten Sulfoniumverbindungen besitzen ebenfalls salzartigen Charakter, sind jedoch wesentlich stabiler als die Halogenadditionsprodukte.

Gegenüber thermischer Beanspruchung sind Thiaalkane bedeutend empfindlicher als Paraffine. Ihre Neigung zum Zerfall nimmt mit wachsender Zahl von Schwefelatomen zu.

2. *Halogenderivate*. Viele der charakteristischen Eigenschaften von Alkylhalogeniden sind in ähnlicher Weise bei den entsprechenden Abkömmlingen der Thiaalkane vorhanden. Im allgemeinen ist in ihnen das Halogenatom wesentlich reaktionsfähiger, was sich z. B. in der leichten Hydrolysierbarkeit dieser Verbindungen äußert. Die Reaktionsfähigkeit hängt weitgehend von der Stellung gegenüber dem nächsten S-Atom¹³⁾ ab: Im Gegensatz zu α -, β - und γ -substituierten Thioäthern kann bei δ - und ϵ -halogenierten leicht Ringschluß unter Bildung von Sulfoniumhalogeniden erfolgen, z. B.:

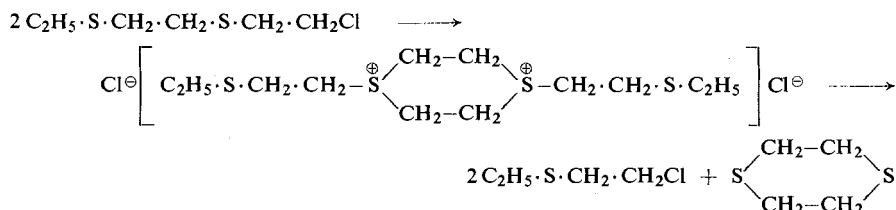


¹²⁾ H. J. BACKER und N. D. DIJKSTRA, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51, 289 [1932]. Vgl. auch F. ARNDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2236 [1921].

¹³⁾ Vgl. G. M. BENNETT und A. L. HOCK, J. chem. Soc. [London] 1927, 477, sowie G. M. BENNETT, F. HEATHCOAT und A. N. MOSSES, ebenda 1929, 2567.

Derartige Verbindungen sind z. T. nicht unzersetzt destillierbar, sondern zerfallen in Alkylhalogenid und Polymethylensulfid.

Ähnlich kann die beobachtete leichte Bildung von Äthylhalogenid und 1.4-Dithia-cyclohexan (1.4-Dithian) bei der Destillation von 1-Chlor- und 1-Brom-3.6-dithia-octan¹⁴⁾ erklärt werden. Dagegen führte die Destillation der Chlorverbindung unter vermindertem Druck (ca. 0.5 Torr) nur zu einer geringfügigen Zersetzung unter Bildung von 1.4-Dithia-cyclohexan und 1-Chlor-3-thia-pentan, vermutlich nach folgender Reaktion:



Der Temperatureinfluß auf diese Reaktion ist deutlich an den weiter unten beschriebenen Versuchen zur Darstellung dieser Halogenverbindung zu erkennen.

In analoger Weise könnte man die auch von uns beobachtete Bildung von 1.4-Dithia-cyclohexan bei Versuchen zur Darstellung von 1.8-Dibrom-3.6-dithia-octan und 1.11-Dibrom-3.6.9-trithia-undecan aus Bromwasserstoff und den entsprechenden Diolen¹⁵⁾ erklären.

DIE ATOMREFRAKTION DES SCHWEFELS IN THIAALKANEN

In der Tab. sind die gemessenen Dichten und Brechungsindices sowie die daraus nach LORENTZ-LORENZ errechneten Molrefractionen der bei Zimmertemperatur flüssigen Thiaalkane der beiden untersuchten Reihen aufgeführt.

Gemessene Dichten und Brechungsindices sowie die daraus berechneten Molrefractionen von Thiaalkanen in ccm/Mol

	d_4^{20}	n_D^{20}	R_D^{20}	ΔR
$\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$	0.848	1.4349	19.12	
$\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$	1.0594	1.5322	31.65	12.53
$\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$	1.1631	1.5818	44.26	12.61
$\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$	1.2235	1.6106	56.84	12.58
		Mittelwert:	$\Delta R_{\text{S-CH}_2} = 12.57$	
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	0.8369	1.4427	28.54	
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	0.9803	1.5111	45.92	17.38
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	1.057	1.5464	63.06	17.14
		Mittelwert ¹⁶⁾ :	$\Delta R_{\text{S-CH}_2\text{CH}_2} = 17.30$	

¹⁴⁾ R. DEMUTH und V. MEYER, Liebigs Ann. Chem. **240**, 317 [1887].

¹⁵⁾ Vgl. auch E. V. BELL, G. M. BENNETT und A. L. HOCK, J. chem. Soc. [London] **1927**, 1803, sowie G. M. BENNETT und E. M. WHINCOP, ebenda **119**, 1860 [1921].

¹⁶⁾ Da die Dichte des 3.6.9-Trithia-undecans sich nach der Pyknometermethode nicht so genau wie bei den anderen Verbindungen bestimmen ließ, sondern etwas zu hoch lag, d. h. die daraus bestimmte Molrefraktion einen zu kleinen Wert besitzt, wurde bei der Mittelwertbildung der Größe 17.38 eine höhere Wahrscheinlichkeit zugemessen.

Aus den ΔR -Werten ergibt sich für das beiderseits an Kohlenstoff gebundene Schwefelatom ein mittleres Refraktionsinkrement von

$$r_S = 7.84 \text{ (Bindungszustand C-S-C)}$$

Unter Heranziehung der entsprechenden von uns früher veröffentlichten Daten für Methyl- und Äthylsulfane¹⁷⁾ erhält man einen zahlenmäßigen Aufschluß über die Abhängigkeit der Refraktion vom Bindungszustand des Schwefels. Die Werte für 2.3-Dithia-butan (Dimethyldisulfan) und 3.4-Dithia-hexan (Diäthylsulfan) erlauben die Berechnung des Inkrementes eines an Schwefel und an Kohlenstoff gebundenen Schwefelatoms zu

$$r_S = 7.98 \text{ (Bindungszustand C-S-S)}$$

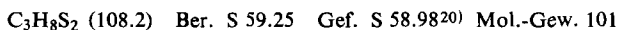
Wesentlich höher — etwa bis 8.6 — liegt, wie früher mitgeteilt¹⁸⁾, der entsprechende Wert für ein beiderseits an Schwefel gebundenes S-Atom.

Eine Bestätigung dieses Befundes wird aus Untersuchungen an Verbindungen der Art $RS \cdot [S \cdot R \cdot S]_n \cdot SR$ u. a. zu gewinnen sein.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Thia-propan, CH₃·S·CH₃: Die Verbindung wurde a) in bekannter Weise aus *Kaliummethylmercaptid* und der äquivalenten Menge *Dimethylsulfat* in 85-proz. Ausb. und b) nach W. STRECKER¹⁹⁾ aus *Dimethylsulfat* und überschüss. techn. *Natriumsulfid* in wäbr. Lösung mit einer Rohausb. von 91 % d. Th. dargestellt. — Farbl., leicht bewegliche Flüssigkeit von widerlichem Geruch. Sdp.₋₇₆₀ 37.5°; d_4^{20} 0.848; n_D^{20} 1.4349; η_{20} 0.291 cP.

2.4-Dithia-pentan, CH₃·S·CH₂·S·CH₃: *Methylmercaptan* wurde in methanol. KOH-Lösung 2 Stdn. unter Rühren mit überschüss. *Methylenchlorid* auf dem Wasserbad erhitzt. Nach reichlicher Zugabe von Wasser schied sich eine ölige Schicht ab, die in Äther aufgenommen und wie üblich weiter verarbeitet wurde. Rohausb. 37 % d. Th. — Farbl., ölige Flüssigkeit von intensivem Geruch. Sdp.₋₁₄ 45.0°; d_4^{20} 1.0594; n_D^{20} 1.5322; η_{20} 1.125 cP.

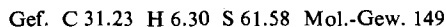


2.4.6-Trithia-heptan, CH₃·S·[CH₂S]₂·CH₃: a) *1.3-Dichlor-2-thia-propan* und überschüss. *Natriummethylmercaptid*, in gleicher Weise wie vorher verarbeitet, lieferten das Reaktionsprodukt in 71-proz. Ausb.

b) Aus *1-Chlor-2-thia-propan* und überschüss. *Na₂S* in absol.-methanolischer Lösung erhielten wir diese Verbindung mit 31-proz. Ausb.

c) 24.5 g *CH₃·S·CH₂·SH* in methanol. KOH-Lösung ergaben nach Behandeln mit der äquiv. Menge *1-Chlor-2-thia-propan* 11 g (27 % d. Th.) Rohprodukt.

Alle 3 Proben lieferten nach ihrer Destillation identische Raman-Spektren und gleiche Brechungsindices. — Farbl. Öl von geringem Geruch. Sdp.₋₁₃ 113°; d_4^{20} 1.1631; n_D^{20} 1.5818; η_{20} 3.767 cP.



17) F. FEHÉR, G. KRAUSE und K. VOGELBRUCH, Chem. Ber. **90**, 1570 [1957].

18) F. FEHÉR, W. LAUE und G. WINKHAUS, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 52 [1957].

19) Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1105 [1908].

20) Ausführung der S-Bestimmung nach der Phthalmonopersäure-Methode. Vgl. hierzu H. BÖHME, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 379 [1937].

2.4.6.8-Tetrathia-nonan, $CH_3 \cdot S \cdot [CH_2S]_3 \cdot CH_3$: Aus 47 g $CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot SH$ in methanol. KOH-Lösung und 21.5 g *Methylenchlorid*. Ausb. an Reinprodukt 14 g (28 % d. Th.). — Farb- und geruchloses, viskoses Öl. Sdp._{0.7} 117.5°; Schmp. 17.2°; d_4^{20} 1.2235; n_D^{20} 1.6106; η_{20} 11.55 cP.

$C_5H_{12}S_4$ (200.4) Ber. C 29.97 H 6.04 S 64.00

Gef. C 30.37 H 6.16 S 63.42 Mol.-Gew. 196

2.4.6.8.10-Pentathia-undecan, $CH_3 \cdot S \cdot [CH_2S]_4 \cdot CH_3$: Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte aus 40 g $CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot SH$ und 28 g $ClCH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot Cl$ in gleicher Weise wie vorstehend. — Weiße Kristalle. Sdp._{ca. 10-3} 128°; Schmp. 62.3°.

$C_6H_{14}S_5$ (246.5) Ber. C 29.24 H 5.73

Gef. C 29.89 H 6.10 Mol.-Gew. 241

3-Thia-pentan, $C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$, wurde in bekannter Weise aus Na_2S und *Äthylbromid* in methanol. Lösung dargestellt. — Farbl., widerlich riechende Flüssigkeit, unlösl. in Wasser, leicht lösl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sdp.₇₆₀ 93.7°; d_4^{20} 0.8369; n_D^{20} 1.4427; η_{20} 0.439 cP.

3.6-Dithia-octan, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$: a) Aus 1 Mol *Kaliumäthylmercaptid* und 0.5 Mol *1.2-Dichlor-äthan* in methanol. Lösung wurden 57 g (76 % d. Th.) der unreinen Verbindung erhalten. b) 0.25 Mol $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SNa$ und die äquiv. Menge *Äthylbromid* lieferten in analoger Weise 32 g (86 % d. Th.) des Produktes.

Beide Proben ergaben identische Raman-Spektren. — Farbl. Flüssigkeit; unlösl. in Wasser; wie die vorige Verbindung leicht lösl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sdp.₁₃ 95.5°; Sdp._{0.5} 56°; d_4^{20} 0.9803; n_D^{20} 1.5111; η_{20} 2.670 cP.

$C_6H_{14}S_2$ (150.3) Ber. S 42.66 Gef. S 43.11²⁰ Mol.-Gew. 148

3.6.9-Trithia-undecan, $C_2H_5 \cdot S \cdot [CH_2 \cdot CH_2 \cdot S]_2 \cdot C_2H_5$: a) Aus 0.33 Mol $BrCH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ mit der äquiv. Menge *Natriumäthylmercaptid* in Methanol. Ausb. 58 g (83 % d. Th.).

b) Aus 0.31 Mol $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ mit der entsprechenden Menge Na_2S in absol.-methanolischer Lösung. Ausb. 21 g (68 % d. Th.).

c) Aus je 0.19 Mol $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SNa$ und *1-Brom-3-thia-pentan* in wäbr. Lösung. Ausb. 37 g (93.5 % d. Th.).

d) Aus 37 g $HS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$ (als *Natriummercaptid* in wäbr. Lösung) und 50 g *Äthylbromid*. Ausb. 46 g (91 % d. Th.).

e) Aus 36 g $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ und der äquiv. Menge *Natriumäthylmercaptid*. Ausb. 19 g (46 % d. Th.).

Alle Proben lieferten identische Raman-Spektren. — Farbl., fast geruchloses Öl. Löslichkeiten wie die vorhergehende Verbindung. Sdp._{0.8} 120.5°; Schmp. 18.5°; d_4^{20} 1.057; n_D^{20} 1.5464; η_{20} 7.938 cP.

$C_8H_{18}S_3$ (210.4) Ber. C 45.66 H 8.62 Gef. C 46.30 H 8.77 Mol.-Gew. 199

3.6.9.12-Tetrathia-tetradecan, $C_2H_5 \cdot S \cdot [CH_2 \cdot CH_2 \cdot S]_3 \cdot C_2H_5$: a) Aus 10 g *Äthandithiol-(1.2)* (als *Kaliummercaptid* in methanol. Lösung) und 30 g $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$. Nach der Destillation i. Hochvak. wurden 14 g (49 % d. Th.) des Produktes erhalten. Schmp. 66.0° (aus CCl_4).

b) Aus 0.36 Mol $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SNa$ (in wäbr. Lösung) und 32 g *1.2-Dibrom-äthan* in fast quantitativer Ausb. Schmp. 65.5° (aus Äther).

c) Aus $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SK$ (in Methanol) und *1-Chlor-3.6-dithia-octan* in 0.005 molarem Ansatz. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 64.0° (aus Äther).

Die Mischungen der Proben untereinander zeigten keine Erniedrigung des Schmp. — Farbl. Blättchen vom Schmp. 66.0° (aus Methanol), die sich i. Hochvak. unzersetzt bei etwa 135° destillieren lassen. Unlös. in Wasser, wenig lösl. in kaltem, etwas leichter in warmem Äthanol, leicht dagegen in Äther, Kohlenstofftetrachlorid, Benzol, Äthylacetat und Aceton.

$C_{10}H_{22}S_4$ (270.5) Ber. C 44.40 H 8.20 Gef. C 44.53 H 8.11 Mol.-Gew. 258

3.6.9.12.15-Pentathia-heptadecan, $C_2H_5 \cdot S \cdot [CH_2 \cdot CH_2 \cdot S]_4 \cdot C_2H_5$: a) 30 g $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$ (als Natriummercaptid in Methanol) und 31 g 1.5-Dibrom-3-thia-pentan lieferten diese Verbindung in fast quantitativer Ausb. Schmp. 93.0° (nach äußerst langsamem Kristallisieren aus Methanol).

b) Aus 18.5 g $HS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$ (als Na-Mercaptid) und 40.5 g $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ erhielten wir 37 g (93.5 % d. Th.) des Produktes. Schmp. 91.1° (einmal aus Methanol).

Das Gemisch beider Proben hatte den Schmp. 92.0°. — Weiße, glimmerartige Blättchen vom Schmp. 93.0° (aus Methanol). Löslichkeiten ähnlich, etwas geringer, wie die vorhergehende Verbindung. Sdp. i. Hochvak. unter teilweiser Zersetzung bei ca. 165°.

$C_{12}H_{26}S_5$ (330.6) Ber. C 43.59 H 7.93 S 48.48
Gef. C 43.21 H 8.02 S 47.98 Mol.-Gew. 317

3.6.9.12.15.18-Hexathia-eikosan, $C_2H_5 \cdot S \cdot [CH_2 \cdot CH_2 \cdot S]_5 \cdot C_2H_5$: Aus Äthandithiol-(1.2) (als Kaliummercaptid in methanol. Lösung) und 1-Chlor-3.6-dithia-octan. Ausb. 77 % d. Th. Weiße Kristalle, besitzt noch geringere Löslichkeit als das 3.6.9.12.15-Pentathia-heptadecan. Schmp. 99.5° (einmal aus CCl_4).

3.6.9.12.15.18.21-Heptathia-trikosan, $C_2H_5 \cdot S \cdot [CH_2 \cdot CH_2 \cdot S]_6 \cdot C_2H_5$: Aus dem Kaliumsalz des 3-Thia-pentandithiols-(1.5) und 1-Chlor-3.6-dithia-octan in fast quantitativer Ausb. Weiße, krist. Masse, die in Äther und Kohlenstofftetrachlorid kaum lösl. ist.

Zwischenprodukte

1-Chlor-2-thia-propan, $CH_3 \cdot S \cdot CH_2Cl$: a) Unter Abwandlung der Methode von H. BÖHME⁷⁾ wurden 425 g Chlor, gelöst in 700 g CCl_4 , bei -20° unter Rühren langsam zu 375 g Dimethylsulfid in wenig CCl_4 gegeben. Ohne die gebildete krist. Verbindung abzutrennen, wurde langsam erwärmt. Bei ca. $+5^\circ$ trat unter beträchtlicher Wärmeentwicklung spontane HCl-Abspaltung ein. Nach der fraktionierten Destillation konnten 289 g (50 % d. Th.) eines fast farb. Produktes erhalten werden.

b) 28 g Methylmercaptan und 11 g Paraformaldehyd (vgl. l.c.⁷⁾) ergaben 28 g (50 % d. Th., bez. auf CH_3SH) Rohprodukt.

c) Ähnlich wie bei H. BÖHME und H.-J. GRAN¹⁰⁾ wurden 19 g Chlor, gelöst in 100 g CCl_4 , langsam bei -30° zu 28 g 2.4-Dithia-pentan gegeben. Die Destillation der orangefarbenen Lösung bei ca. 100 Torr ergab 18 g (72 % d. Th.) der Verbindung, während sich in der tiefgekühlten Vorlage CCl_4 und Methylsulfenylchlorid (CH_3SCl) kondensierten.

Farbl., leicht hydrolysierbare Flüssigkeit von widerlichem Geruch. Sdp.₅₈ 41°. d_4^{20} 1.1773; n_D^{20} 1.4954.

2-Thia-propanthiol-(1), $CH_3 \cdot S \cdot CH_2SH$: 80 g $CH_3 \cdot S \cdot CH_2Cl$ wurden mit 64 g Thioharnstoff auf dem Wasserbad unter Rühren so lange erwärmt, bis eine viskose, homogene Masse entstanden war, die dann bei Zimmertemperatur 4 Stdn. mit 35 g NaOH in 5 n Lösung behandelt wurde²¹⁾. Aus dem sich abscheidenden braunen Öl konnten nach der Destillation 45 g (58 % d. Th.) des Produktes erhalten werden. Farbl. Flüssigkeit von äußerst intensivem, knoblauchartigem Geruch. Sdp.₄₇ 60°; d_4^{20} 1.1061; n_D^{20} 1.5510.

²¹⁾ In der Wärme bildet sich bald eine feste polymere Masse.

1.3-Dichlor-2-thia-propan, $C_1CH_2 \cdot S \cdot CH_2Cl$: Aus 985 g *Thioformaldehyd* und 1230 g frisch destilliertem S_2Cl_2 nach der Methode von I. BLOCH und F. HÖHN¹¹⁾ dargestellt. Ausb. 440 g (74 % d. Th., bez. auf S_2Cl_2). Farbl., leicht hydrolysierbare Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Sdp._{13,5} 52.5°; d_4^{20} 1.4071; n_D^{20} 1.5336.

Äthanthiol, C_2H_5SH : a) 548 g *Äthylbromid*, 383 g *Thioharnstoff* und 100 ccm Wasser wurden 8 Stdn. unter Rückfluß und intensivem Rühren erwärmt, bis eine homogene flüssige Phase entstand¹²⁾. Nach der Zersetzung des Additionsproduktes mit 5n NaOH konnten 283 g (91 % d. Th.) an reinem *Äthylmercaptan* erhalten werden. Sdp. 37°.

b) Zum Vergleich wurde diese Verbindung aus 1 Mol *Äthylbromid* und 4 Mol frisch hergestelltem *NaHS* in wäbr. Lösung in bekannter Weise hergestellt. Ausb. an Reinprodukt 18.5 g (30 % d. Th.).

3-Thia-pentanol-(1), $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$: Die Darstellung erfolgte in ähnlicher Weise wie bei W. STEINKOPF und Mitarbb.²²⁾ aus 360 g NaOH, gelöst in Methanol, 558 g C_2H_5SH und 724 g *Äthylenchlorhydrin*, das derart zur Lösung des Natriummercaptids gegeben wurde, daß das Reaktionsgemisch infolge der Wärmeentwicklung ständig leicht siedete. Ausb. 875 g (91.5 % d. Th.). Farbl., etwas viskose Flüssigkeit. Sdp.₁₄ 79.5°; d_4^{20} 1.0163; n_D^{20} 1.4860.

1-Chlor-3-thia-pentan, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$: Aus 106 g $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ unter schwachem Erwärmen durch tropfenweise Zugabe von 119 g *Thionylchlorid*. Ausb. 92.5 % d. Th. Farbl., ziemlich leicht hydrolysierbare Flüssigkeit. Sdp._{15,5} 54°; d_4^{20} 1.0677; n_D^{20} 1.4892.

1-Brom-3-thia-pentan, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$: Die Darstellung erfolgte aus 383 g *3-Thia-pentanol-(1)* und 450 g PBr_3 nach W. STEINKOPF und Mitarbb.²²⁾. Ausb. 233 g (38 % d. Th.). Farbl. Flüssigkeit, zersetzt sich allmählich bei längerem Stehenlassen unter Abscheidung brauner Flocken. Sdp._{12,5} 67°; d_4^{20} 1.4097; n_D^{20} 1.5247.

3-Thia-pentanthiol-(1), $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2SH$: In bekannter Weise aus 618 g *1-Chlor-3-thia-pentan* und 375 g *Thioharnstoff*. Ausb. 469 g (78 % d. Th.). — Die Anwendung der äquiv. Menge *1-Brom-3-thia-pentan* lieferte das Produkt in fast der gleichen Menge. Farbl., ziemlich viskoses Öl, kaum lösl. in Äther. Sdp._{13,5} 73°; d_4^{20} 1.0313; n_D^{20} 1.5270.

$C_4H_{10}S_2$ (122.2) Ber. C 39.30 H 8.25 Gef. C 39.54 H 8.24

3.6-Dithia-octanol-(1), $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$: 102 g *3-Thia-pentanthiol-(1)* wurden in methanol. Lösung in das Natriummercaptid übergeführt und, wie bereits beschrieben, mit der äquiv. Menge *Äthylenchlorhydrin* zur Reaktion gebracht. Ausb. 126 g (91 % d. Th.). Farbl., viskoses Öl, kaum lösl. in Wasser, mischbar mit Äthanol und CCl_4 . Sdp._{0,5} 105°; d_4^{20} 1.0986; n_D^{20} 1.5382.

$C_6H_{14}OS_2$ (166.3) Ber. C 43.33 H 8.49 Gef. C 43.35 H 8.55

1-Chlor-3.6-dithia-octan, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$: Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte durch Vereinigung von 406 g $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ und 340 g *Thionylchlorid* bei ca. 35°. Nach beendeter Reaktion wurde das überschüss. $SOCl_2$ i. Vak. bei Zimmertemperatur entfernt. Die anschließende Destillation lieferte ca. 80 g *1-Chlor-3-thia-pentan* (Sdp.₁₄ 51.5–53°; n_D^{20} 1.4893), größere Mengen *1.4-Dithia-cyclohexan* (Schmp. 111.5°; Mol.-Gew. ber. 120.2, gef. 115) und 82 g (18 % d. Th.) *1-Chlor-3.6-dithia-octan*. — Ein Darstellungsversuch bei 100° lieferte fast ausschließlich *1-Chlor-3-thia-pentan* und *1.4-Dithia-cyclohexan*. — Farbl. Flüssigkeit; selbst in eingeschmolzenem Zustande nicht lagerbeständig. Sdp._{0,6} 85°; d_4^{20} 1.1468; n_D^{20} 1.5414.

$C_6H_{13}ClS_2$ (184.7) Ber. Cl 19.19 Gef. Cl 18.9

²²⁾ W. STEINKOPF, J. HEROLD und J. STÖHR, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1007 [1920].

3.6-Dithia-octanthiol-(1), $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$: In bekannter Weise aus 138 g *1-Chlor-3.6-dithia-octan* und 58 g *Thioharnstoff* in heißer wäbr. Lösung. Bei der Zersetzung des gebildeten Additionsproduktes mit 2–3 n NaOH in der Wärme bildete sich zunächst eine feste weiße Masse, die sich erst im Verlauf von etwa 8 Stdn. in ein viskoses Öl umwandelte. Ausb. nach der üblichen Aufbereitung 70 g (51 % d. Th.). Farbl. Öl von schwachem, charakteristischem Geruch. Sdp._{0.2} 100.5°; d_4^{20} 1.1140; n_D^{20} 1.5688.

$C_6H_{14}S_3$ (182.4) Ber. C 39.52 H 7.74 S 52.74 Gef. C 38.80 H 7.56 S 52.85

1.5-Dibrom-3-thia-pentan, $BrCH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$: Aus 100 g $HOCH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ und 400 g PBr_3 in CCl_4 -Lösung nach der Methode von W. STEINKOPF und Mitarbb.²²⁾ Ausb. 173 g (85 % d. Th.). Farbl. Kristalle, lösl. in Äther und CCl_4 . In reinem Zustande in geschlossenen Gefäßen unzersetzt haltbar. Schmp. 32.2°; Sdp._{0.2} 86°.

3-Thia-pentandithiol-(1.5), $HS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$: 185 g $BrCH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ und 125 g *Thioharnstoff* lieferten in der bereits beschriebenen Weise nach der alkalischen Zersetzung in der Hitze die Verbindung mit einer Ausbeute von 107 g (93.5 % d. Th.). Farbl., viskoses Öl von wenig intensivem, aber charakteristischem Geruch. Sdp._{0.7} 88°; d_4^{20} 1.1838; n_D^{20} 1.5954.

$C_4H_{10}S_3$ (154.3) Ber. C 31.13 H 6.53 S 62.33 Gef. C 31.42 H 6.43 S 61.59

Die Analysen wurden mit einigen Ausnahmen von dem Mikroanalytischen Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr), durchgeführt. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt. Zur Messung der Brechungsindices wurde ein Abbe-Refraktometer verwendet. Die Dichten wurden pyknometrisch, die kinematischen Viskositäten mittels eines Ostwald-Viskosimeters ermittelt.