

FRANZ FEHER und WALTER KRUSE¹⁾Beiträge zur Chemie des Schwefels, 53²⁾Über unsymmetrische Sulfanderivate des Typs RS_nCl und RS_nH

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

(Eingegangen am 1. August 1958)

Durch Umsetzung überschüssiger Sulfane H_2S_n bzw. Chlorsulfane S_nCl_2 mit monofunktionellen Verbindungen RSH , RS_nCl und R_2NH wurden folgende unsymmetrische Sulfanderivate erhalten: $C_6H_5S_2Cl$; $n-C_4H_9S_2Cl$; $C_6H_5S_3H$; $C_6H_5S_4H$; $n-C_4H_9S_4H$; $ClS_2CH_2CO_2H$; ClS_2CH_2COCl ; $(n-C_4H_9)_2NSCl$. Zur Charakterisierung dieser Substanzen wurden die Dichten und Brechungsindices bestimmt und die Raman-Spektren aufgenommen.

In unseren früheren Arbeiten³⁾ wurde gezeigt, daß Sulfane H_2S_n und Chlorsulfane S_nCl_2 unter HCl -Abspaltung und Kettenverlängerung miteinander reagieren. Dabei resultieren bei Verwendung eines großen Überschusses der Sulfan- oder der Chlorsulfankomponente nach Abdestillieren des Überschusses nahezu formelreine höhere Sulfane oder Chlorsulfane; z. B.:



Unsymmetrische Derivate der Form ClS_nH , die als Zwischenprodukte der Reaktionen anzunehmen sind, wurden nicht gefaßt, bedingt durch den bifunktionellen Charakter beider Reaktionspartner, sowie vermutlich durch die starke Polarität und damit erhöhte Reaktionsbereitschaft dieser Zwischenstoffe. Andererseits war jedoch die Existenz unsymmetrischer Sulfanderivate des Typs RS_nCl ($R = \text{Acyl}$) und RS_nH ($R = \text{Alkyl}$) vor allem durch neuere Arbeiten von H. BÖHME und Mitarbb.⁴⁾ bewiesen worden. Diese Verbindungen wurden gewonnen durch Reaktion von Acyl-disulfiden mit elementarem Chlor, wobei C-S-Bindungen gespalten werden, bzw. durch Alkohololyse höherer Sulfide in Gegenwart von HCl .

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, derartige unsymmetrische Sulfanderivate durch Reaktion eines überschüssigen Sulfans bzw. Chlorsulfans mit monofunktionellen Verbindungen des Typs RS_nCl bzw. RSH oder R_2NH zu synthetisieren. Während aus den Umsetzungen dieser Stoffe, wie schon lange bekannt, normalerweise symmetrische Produkte, z. B.



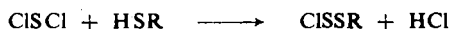
¹⁾ WALTER KRUSE, Dissertat. Univ. Köln 1958.

²⁾ 52. Mitteil.: F. FEHER und HE. WEBER, Chem. Ber. 91, 2523 [1958], vorstehend.

³⁾ F. FEHER und L. MEYER, Z. Naturforsch. 11b, 605 [1956]; F. FEHER und G. WINKHAUS, Z. anorg. allg. Chem. 288, 123 [1956]; F. FEHER, K. NAUSED und HE. WEBER, ebenda 290, 303 [1957]; F. FEHER und S. RISTIĆ, ebenda 293, 307 [1957]; F. FEHER und W. KRUSE, ebenda 293, 302 [1957].

⁴⁾ H. BÖHME und M. CLEMENT, Liebigs Ann. Chem. 576, 61 [1952]; H. BÖHME und G. ZINNER, ebenda 585, 142 [1954].

entstehen, sollten also durch Verwendung eines großen Überschusses an S_nCl_2 (bzw. H_2S_n) und nachfolgendes Abdampfen des Überschusses die unsymmetrischen Zwischenprodukte, z. B.



isoliert werden.

Nach diesem Prinzip wurden die in der Tab. aufgeführten definierten Verbindungen erstmalig dargestellt (vgl. Versuchsteil!).

Alle erhaltenen Verbindungen sind bei Zimmertemperatur flüssig. Die Chlor-sulfanderivate sind orange bis rotorange. Nach längerem Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen geben sie HCl ab. Die Hydrosulfanabkömmlinge sind tiefgelb. Alle Substanzen haben einen unangenehmen Geruch, der dem der Ausgangskomponenten ähnelt.

Die dargestellten Stoffe wurden durch Dichten (d_4^{20}) und Brechungsindices (n_D^{20}) charakterisiert. Ferner wurden die sich nach Lorentz-Lorenz ergebenden Molrefraktionen ($R_{D, \text{gef.}}^{20}$) mit den berechneten Molrefraktionen ($R_{\text{ber.}}$) verglichen⁵⁾. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tab. aufgeführt.

Daten der dargestellten Verbindungen

		d_4^{20}	n_D^{20}	$R_{D, \text{gef.}}^{20}$	$R_{\text{ber.}}$
(I) Phenyl-chlor-disulfan	$C_6H_5S_2Cl$	1.4029	1.6760	47.37	47.8
(II) n-Butyl-chlor-disulfan	$n-C_4H_9S_2Cl$	1.1598	1.5392	42.27	42.2
(III) Phenyl-hydrogen-trisulfan	$C_6H_5S_3H$	1.3280	1.6955	50.43	51.3
(IV) Phenyl-hydrogen-tetrasulfan	$C_6H_5S_4H$	1.4071	1.7380	59.16	59.9
(V) n-Butyl-hydrogen-tetrasulfan	$n-C_4H_9S_4H$	1.2122	1.6255	54.27	54.3
(VI) ω -Chlor-2,3-dithia-buttersäure	$ClS_2CH_2CO_2H$	—	—	—	—
(VII) ω -Chlor-2,3-dithia-buttersäurechlorid	ClS_2CH_2COCl	1.5713	1.5902	38.02	37.8
(VIII) Chlor-di-n-butyl-aminomonosulfan	$(n-C_4H_9)_2NSCl$	1.0039	1.4920	56.50	55.7

Ferner wurden die Raman-Spektren der Verbindungen aufgenommen (s. Versuchsteil). Die Spektren der orangefarbenen Produkte sind wegen der Eigenabsorption der Flüssigkeiten unvollständig. Immerhin erhielten wir auch von dem tiefroten Phenyl-chlor-monosulfan, C_6H_5SCl , erstmalig einige Linien. Wie ersichtlich, weisen die Spektren der Produkte des Typs RS_nH die charakteristische S—H-Valenzschwingungsfrequenz bei ca. 2500 cm^{-1} auf. Bei den Verbindungen des Typs RS_nCl treten Linien bei 515 und 530 cm^{-1} auf, die sich nach allgemeinen Erfahrungen der S—Cl-Schwingung zuordnen lassen. Ferner findet man bei allen Verbindungen, die mehrere Kettenschwefelatome enthalten, Frequenzen im Bereich zwischen 450 und 500 cm^{-1} , dem Gebiet der S—S-Valenzfrequenzen. Die niederen Frequenzen zwischen 140 und 250 cm^{-1} sind auf S—S- und S—Cl-Deformationsschwingungen zurückzuführen.

⁵⁾ Die Werte der Atomrefraktionen wurden der Literatur entnommen: F. FEHÉR, W. LAUE und G. WINKHAUS, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 52 [1957]; F. FEHÉR, K. NAUSED und HE. WEBER, ebenda **290**, 303 [1957]; H. MOHLER, Chemische Optik, Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau 1951.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsprodukte

SCl_2 wurde nach einem von JONAS und STÖHR⁶⁾ angegebenen Verfahren hergestellt.

H_2S_2 wurde nach bekannter Methode gewonnen⁷⁾.

Handelsprodukte von Phenylmercaptan, n-Butylmercaptan, Thioglykolsäure und Di-n-butyl-amin wurden durch Destillation gereinigt.

Phenyl-chlor-monosulfan (Phenylsulfenylchlorid) wurde nach dem von H. LECHER und F. HOLZSCHNEIDER⁸⁾ angegebenen Verfahren hergestellt, wobei CS_2 als Lösungsmittel verwendet wurde.

Darstellung der Verbindungen

Phenyl-chlor-disulfan (I): Ein 500-ccm-Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr versehen war, wurde mit ca. 100 g SCl_2 beschickt. Dazu ließ man bei -78° 10 g *Phenylmercaptan*, gelöst in 100 ccm CS_2 , langsam innerhalb von 4–5 Stdn. unter Rühren eintropfen. Anschließend ließen wir das Reaktionsgemisch sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmen. Die Hauptmengen des CS_2 und des überschüssigen SCl_2 wurden i. Wasserstrahlvak., die letzten Reste i. Hochvak. abgezogen. Die orangefarbene Substanz destillierte i. Hochvak. bei $31-32^\circ$ und wurde in einer Falle bei -25° kondensiert. Ausb. 68 % d. Th.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClS}_2$ (176.7) Ber. Cl 20.07 S 36.29 Gef. Cl 19.81 S 36.50 Mol.-Gew. 179

n-Butyl-chlor-disulfan (II): 8.6 g *Butylmercaptan*, gelöst in 100 ccm CS_2 , wurden langsam unter Rühren bei -78° zu 100 g SCl_2 gegeben. Nach Abziehen des überschüssigen SCl_2 und des Lösungsmittels destillierte die orange Substanz bei ca. 20° i. Hochvak. und wurde in einer Falle bei -35° kondensiert. Ausb. 75 % d. Th.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{ClS}_2$ (156.7) Ber. Cl 22.63 S 40.92 Gef. Cl 22.91 S 40.60 Mol.-Gew. 157

Phenyl-hydrogen-trisulfan (III): Zu 85 g H_2S_2 , gelöst in 120 ccm CS_2 , wurden unter den gleichen Bedingungen wie oben 9 g *Phenyl-chlor-monosulfan*, gelöst in 70 ccm CS_2 , gegeben. Die Hauptmengen des überschüssigen H_2S_2 und des Lösungsmittels wurden i. Wasserstrahlvak. abgedampft; zur Entfernung der letzten Reste wurde kurzzeitig i. Hochvak. auf 30° erwärmt. Ausb. quantitativ.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_3$ (174.3) Ber. S 55.18 Gef. S 54.67 Mol.-Gew. 180

Versuche, das Phenyl-hydrogen-trisulfan in einer Glasapparatur zu destillieren, mißlingen infolge der thermischen Instabilität der Substanz.

Phenyl-hydrogen-tetrasulfan (IV): Analog III aus *Phenyl-chlor-disulfan* und überschüssigem H_2S_2 . Ausb. quantitativ.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_4$ (206.3) Ber. S 62.16 Gef. S 62.71 Mol.-Gew. 214

n-Butyl-hydrogen-tetrasulfan (V): Analog III aus *Butyl-chlor-disulfan (II)* und überschüssigem H_2S_2 . Ausb. quantitativ.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_4$ (186.4) Ber. S 68.80 Gef. S 69.10 Mol.-Gew. 193

ω -Chlor-2,3-dithia-buttersäure (VI): Analog II aus 25 g *Thioglykolsäure*, gelöst in CS_2 , und überschüssigem SCl_2 (150 g). Die Substanz ist nicht destillierbar. Sie erstarrt bei -78° glasig. Beim Auftauen wird die Verbindung zunächst gelb und schmilzt kurz vor dem Erreichen der Zimmertemperatur. Ausb. quantitativ.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2\text{S}_2$ (158.6) Ber. Cl 22.36 S 40.43 Gef. Cl 21.60 S 39.82

⁶⁾ H. JONAS und H. STÖHR, vgl. G. BRAUER, Handb. der präp. anorg. Chemie, Verlag F. Enke, Stuttgart 1954, S. 288.

⁷⁾ F. FEHÉR, W. LAUE und G. WINKHAUS, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 113 [1956].

⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 755 [1924].

ω-Chlor-2.3-dithia-buttersäurechlorid (VII): VI wurde bei 40° mit Thionylchlorid chloriert, wobei wir kurzzeitig die Reaktionstemperatur auf 70° ansteigen ließen. I. Hochvak. destillierte die rotorange Substanz bei 38°. Ausb. 25 % d. Th.

$C_2H_2Cl_2OS_2$ (177.1) Ber. Cl 40.05 S 36.21 Gef. Cl 40.35 S 35.98 Mol.-Gew. 182

Chlor-di-n-butylamin-monosulfan (VIII): 20 g Di-n-butylamin, gelöst in 200 ccm Petroläther, wurden langsam bei -78° zu überschüssigem SCl_2 (120 g) gegeben. Der bei der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff ergab sofort mit einem Teil des Di-n-butylamins das kristalline Hydrochlorid, welches nach Beendigung der Umsetzung unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt wurde. Das Lösungsmittel und die überschüssige Reaktionskomponente wurden in der gewohnten Weise abgezogen. Das tieforange Produkt wurde aus einem Wasserbade von 60° i. Hochvak. destilliert und bei 0° in einer Falle kondensiert. Die Substanz ist feuchtigkeitsempfindlich.

$C_8H_{18}ClNS$ (195.7) Ber. Cl 18.12 S 16.38 Gef. Cl 18.42 S 16.77 Mol.-Gew. 189

Untersuchungsmethoden

Zur analytischen Bestimmung von Chlor und Schwefel wurde die Methode nach B. WURZSCHMITT und W. ZIMMERMANN⁹⁾ angewendet. Zur Bestimmung des Chlorgehaltes haben wir auch die jodometrische Titration nach H. BÖHME und E. SCHNEIDER¹⁰⁾ benutzt. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Cyclohexan bestimmt. Die Dichten wurden pyknometrisch ermittelt. Zur Messung der Brechungsindices wurde ein Abbe-Refraktometer mit einem Meßbereich bis $n = 1.7$ verwendet. Bei Substanzen, deren Brechungsindex gleich oder größer als 1.7 ist, wurden die Messungen mit Hilfe eines Goniometers und eines Hohlprismas nach der Methode der Minimalablenkung durchgeführt.

Raman-Spektren

Die Raman-Spektren wurden mit einem Raman-Gerät der Firma Hilger & Watts, London, aufgenommen. Belichtungsdauer bei Verwendung von „Ilford“-HPS-Platten („Ilford Meter 37“): 15 Min. bis 4½ Stdn. Die Anregung erfolgte mit der grünen Quecksilberlinie Hg_c (5461 Å).

Die Frequenzen sind in cm^{-1} angegeben. Die in Klammern beigefügten Intensitäten sind geschätzt.

C_6H_5SCl	440 (10d), 530 (2d), 1002 (10d), 1577 (1).
$C_6H_5S_2Cl$	482 (3), 530 (1), 1002 (5d), 1027 (4), 1577 (10).
n- $C_4H_9S_2Cl$	460 (10d), 515 (1).
$C_6H_5S_3H$	180 (9), 248 (0), 408 (3), 474 (10d), 494 (6), 540 (0), 742 (0), 860 (0), 998 (4), 1080 (3), 1157 (0), 1577 (0), 2491 (6).
$C_6H_5S_4H$	175 (4), 410 (2), 439 (6), 474 (10d), 858 (1), 998 (5), 1020 (3), 1080 (4), 1574 (5), 2498 (5).
n- $C_4H_9S_4H$	140 (1d), 192 (1d), 246 (1d), 438 (7), 481 (10d), 855 (1), 871 (2), 1424 (1), 2489 (4).
ClS_2CH_2COCl	159 (2d), 204 (4d), 236 (4d), 447 (10d), 515 (4), 533 (2d), 748 (5), 908 (1).
(n- C_4H_9) ₂ NSCl	142 (1), 248 (2), 364 (10d), 835 (0), 876 (0), 1138 (1), 1422 (5), 2024 (3).

⁹⁾ Fortschr. chem. Forsch. 1, 485 [1949/50].

¹⁰⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 76, 983 [1943].