

Das Ergebnis der Vakuumdestillation der verschiedenen Estergemische ist in Tab. 11 angegeben.

Die Herstellung der *Hydroxamsäuren* aus den *Fractionen 1 und 2* und ihre *papierchromatographische Trennung* wurden genau so durchgeführt wie in der IX. Mitteil.²⁾ beschrieben. Die R_F -Werte sind in Tab. 12 aufgeführt.

Die *Verseifung der Methylesterfraktion 3* geschah so, daß je 1.5 g Methylester mit 25ccm 10-proz. methanol. Kalilauge 3 Stdn. gekocht wurde. Die Seifenlösung wurde anschließend 2 mal mit je 50ccm Petroläther ausgeschüttelt. Durch Ansäuern mit 25-proz. Schwefelsäure wurden die *Fettsäuren* in Freiheit gesetzt und in 50ccm Petroläther aufgenommen. Nach Ausschütteln mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgedampft. Ausb. 1.25–1.32 g; S. Z. I 218.4; II 235.7; III 211.1.

Je 1 g dieser Säuregemische wurde in 10ccm Benzol gelöst, und 0.1–0.12ccm, entsprechend 0.01–0.012 g, wurden für die *Rundfilterchromatographie* verwendet.

HORST BÖHME, HEINZ-WILHELM GOUBEAUD und HANS-DIETRICH STACHEL

Über Acetyl-schwefelchlorid und Trichloracetyl-schwefelchlorid

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)
(Eingegangen am 20. Oktober 1958)

Acetyl-schwefelchlorid läßt sich durch Vereinigen äquimolarer Mengen Diacetylsulfid und Sulfurylchlorid bei -30° gewinnen. Bei der Chlorolyse von Acetyltrichloracetylsulfid entsteht Acetylchlorid neben Trichloracetyl-schwefelchlorid, dessen Eigenschaften beschrieben werden.

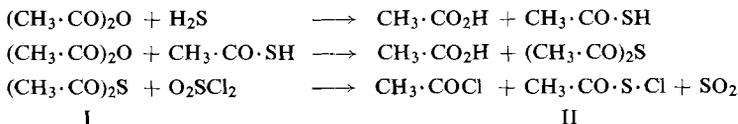
Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden¹⁾, daß bei der Umsetzung von Diacetylsulfid (I) mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff neben Acetylchlorid Acetyl-schwefelchlorid (II) entsteht, das sehr reaktionsfähig ist und sich zur Einführung der Acetylmercaptogruppe in die verschiedensten Verbindungen eignet²⁾. Bei der präparativen Darstellung auf diesem Wege ergaben sich aber gelegentlich Schwierigkeiten, so daß wir nach einer zuverlässigeren und schneller durchführbaren Gewinnungsart suchten. Zunächst gelang uns eine entscheidende Verbesserung bei der Darstellung des Diacetylsulfids (I). Aufbauend auf der Darstellungsmethode für Thioessigsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Acetanhydrid bei Gegenwart basischer

¹⁾ H. BÖHME und M. CLEMENT, Liebigs Ann. Chem. **576**, 61 [1952].

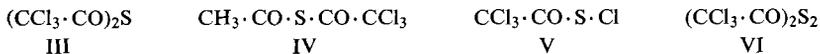
²⁾ Z. B. H. BÖHME, F. FREIMUTH und E. MUNDLOS, Chem. Ber. **87**, 1661 [1954]; H. BÖHME und G. ZINNER, Liebigs Ann. Chem. **585**, 142 [1954]; H. BÖHME, H. BEZZENBERGER und H.-D. STACHEL, Liebigs Ann. Chem. **602**, 1 [1957].

³⁾ E. K. ELLINGBOE, Amer. Pat. 2412036 der E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO, C. **1947**, 927; H. BEHRINGER und H. W. STEIN, Dtsch. Bundes-Pat. 800412; C. **1951** II, 746; B. SJÖBERG, Svensk kem. Tidskr. **63**, 90 [1951].

Katalysatoren³⁾, setzten wir Acetanhydrid nur mit einem halben Mol Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Pyridin um und erhielten in einfachster Weise und kurzer Zeit Diacetylsulfid in ausgezeichneter Ausbeute. Die Chlorolyse dieser Verbindung gelang sodann durch Vermischen mit der äquivalenten Menge Sulfurylchlorid bei -30° , wobei die Reaktionswärme zum Verdampfen des freiwerdenden Schwefeldioxyds verbraucht wurde. Man kann auch unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen bei höherer Temperatur arbeiten und spart dann Zeit, muß allerdings etwas schlechtere Ausbeuten in Kauf nehmen.



Acetyl-schwefelchlorid (II) ist unter normalen Bedingungen nur kurze Zeit haltbar und soll tunlichst bald weiterverarbeitet werden. Wir suchten deshalb nach einem stabileren Acyl-schwefelchlorid und vermuteten diese Eigenschaft in Analogie zu dem sehr beständigen Trichlormethyl-schwefelchlorid⁴⁾ bei dem bisher nicht beschriebenen Trichloracetyl-schwefelchlorid (V). Der einfachste Weg zur Darstellung dieser Verbindung schien die Chlorolyse von Bis-trichloracetyl-sulfid (III), das sich aus Trichlorthioessigsäure und Trichloracetylchlorid in Form farbloser, bei 21° schmelzender Kristalle erhalten ließ. Die Acyl-Schwefel-Bindung dieses Sulfids konnte aber selbst bei Raumtemperatur weder mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff noch mit Sulfurylchlorid gespalten werden. Wir haben deshalb aus Trichloracetylchlorid und Thioessigsäure Acetyl-trichloracetyl-sulfid (IV) dargestellt, eine farblose, wenig beständige Verbindung, die mit Chlor schnell in exothermer Reaktion zu Acetylchlorid und Trichloracetyl-schwefelchlorid (V) gespalten wurde, wie dies auf Grund der vorbesprochenen Ergebnisse zu erwarten war. V ließ sich im Hochvakuum destillieren und erstarrte unterhalb von -15° zu farblosen Kristallen. Es zeigte die für Acyl-schwefelchloride charakteristischen Umsetzungen¹⁾ und reagierte mit Trichlorthioessigsäure unter Bildung des kristallinen Bis-trichloracetyl-disulfids (VI). Unsere Hoffnung auf eine II gegenüber wesentlich größere Beständigkeit wurde aber enttäuscht. V zeigte selbst bei der Aufbewahrung im Kühlschrank nach 1–2 Tagen Zersetzungserscheinungen, zunächst eine Trübung, später dann die Abscheidung kristallinen Schwefels.



Den FARBERWERKEN HOECHST AG. und der KNAPSACK-GRIESHEIM AG. sind wir für die Überlassung von Chemikalien zu großem Dank verpflichtet.

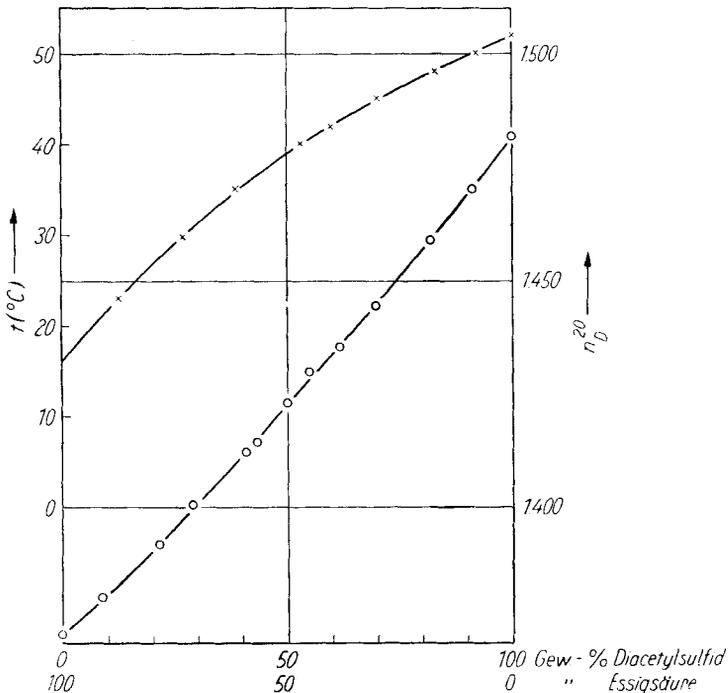
⁴⁾ Vgl. A. SCHÖBERL und A. WAGNER in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, S. 273, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diacetylsulfid (I): Zu 700 g *Acetanhydrid* in einem 1000-cm-Dreihalskolben fügt man 7.0 g Pyridin und leitet unter lebhaftem Rühren etwa 110 g *Schwefelwasserstoff*⁵⁾ ein. Dabei erwärmt sich das Gemisch und nimmt eine rötliche Färbung an. Nach beendetem Einleiten wird das Reaktionsgemisch unverzüglich⁶⁾ durch Destillation unter vermindertem Druck vom Katalysator befreit und rektifiziert.

Zur Rektifikation eignet sich eine mit mattierten Glaskugeln (6–7 mm \varnothing) gefüllte Füllkörperkolonne von 100 bis 150 cm Länge. Füllkörper aus V2A-Stahl sind ungeeignet, da sie angegriffen werden. Sdp.₉ 52°; Sdp.₁₂ 56°; Sdp.₂₀ 62°. n_D^{20} 1.4825. Ausb. je nach verwendeter Kolonne bis zu 95% d. Th.

Acetyl-schwefelchlorid (II): a) Im Siedekolben einer üblichen Schließapparat zur Vakuumdestillation⁷⁾ kühlt man 45.0 g *Diacetylsulfid* mit Trockeneis/Methanol unter -30° und



Dampfkurve bei 9 Torr (x-x-x) und Brechungsindices n_D^{20} (o-o-o) für das binäre Gemisch Essigsäure/Diacetylsulfid

5) Der Gehalt des Acetanhydrids wird acidimetrisch bestimmt und die notwendige Menge Schwefelwasserstoff errechnet. Hat man versehentlich zuviel Schwefelwasserstoff eingeleitet, so kann man entsprechend Acetanhydrid nachträglich zugeben, 20–30 Min. rühren und dann rektifizieren.

6) Da nur reines Diacetylsulfid unzersetzt aufzubewahren ist, treten andernfalls Verluste ein.

7) Die Apparatur muß vor Gebrauch sorgfältig mit Dichromatschwefelsäure gereinigt und gut getrocknet sein. Spuren von Aminen und sonstigen Basen müssen sorgsam ferngehalten werden, da sie die Ausbeute stark herabsetzen. Bei der Destillation wird die Siedekapillare an eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure angeschlossen.

läßt vorgekühlte 53.0 g *Sulfurylchlorid* unter Schütteln zutropfen, wobei man die Temperatur unterhalb von 0° hält. Dann wird sofort über eine Kältefalle mit Trockeneis/Methanol an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und der Siedekolben aus dem Kältebad entfernt. Man beobachtet das Manometer und stellt den Kolben in das Kältebad zurück, sobald eine Druckzunahme eine zu heftige Umsetzung anzeigt. Nach einiger Zeit ist das *Schwefeldioxyd* aus dem Reaktionskolben entfernt, und das Gemisch hat sich nach Orange verfärbt. Man stellt versuchsweise den Siedekolben in ein Wasserbad von 20°, entfernt dieses aber sofort, wenn das Manometer eine Druckzunahme anzeigt. Bleibt diese aus, so ist die Reaktion beendet. Man ersetzt die Kältefalle durch eine übliche Destillationsvorlage und fraktioniert den Rückstand mehrmals. Sdp.₁₀ 36°, Ausb. bis 36.0 g (86% d. Th.) *II*, Zeitbedarf etwa 3 1/2 Stdn.

b) 30.0 g *Diacetylsulfid* und 35.0 g *Sulfurylchlorid* läßt man durch 2 Tropftrichter langsam in den mit einem Eisbad gekühlten Siedekolben einer Vakuumdestillationsapparatur⁷⁾ eintropfen. Das Verhältnis der Tropfgeschwindigkeiten wird dabei so eingeregelt, daß beide Tropftrichter fast zur gleichen Zeit leerlaufen, wobei jedoch *Sulfurylchlorid* im Kolben stets in geringem Überschuß sein soll. Gleichzeitig wird mittels einer Wasserstrahlpumpe ein sorgfältig mit konz. Schwefelsäure getrockneter und gereinigter Luftstrom durch die Apparatur gesaugt. Eine zu stürmische Umsetzung veranlaßt unerwünschte Nebenreaktionen und senkt die Ausbeute. Dies läßt sich daran erkennen, daß nur sehr wenig Luft durch die vorgeschalteten Waschflaschen angesaugt wird. Nach beendeter Reaktion (etwa 10 bis 15 Min. vom Beginn des Zutropfens) wird das Reaktionsgemisch im Wasserstrahlvak. aus dem Kolben abdestilliert; hierbei soll das Heizbad höchstens +50° warm sein und der Kühler mit Leitungswasser gespeist werden. Anschließend wird das Destillat aus der gleichen Apparatur noch 2–3mal sorgfältig fraktioniert. Sdp.₁₀ 36°. Ausb. mindestens 12.1 g (43% d. Th.). Zeitbedarf etwa 1 Stde.

Bis-trichloracetyl-sulfid (III): Zu 8.0 g *Trichlorthioessigsäure*⁸⁾ in 10 ccm CCl₄ wurden 8.2 g *Trichloracetylchlorid* gegeben und ein mit CaCl₂-Rohr versehener Rückflußkühler aufgesetzt. Nach dem Abklingen der unter Erwärmung und lebhafter HCl-Entwicklung einsetzenden Reaktion wurde zur Vervollständigung 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels gingen bei 0.05 Torr aus einem Luftbad von 70–80° 13.0 g (90% d. Th.) *III* als farblose Flüssigkeit über, die in Eiswasser zu farblosen Kristallen, vom Schmp. 21° erstarrte. n_D^{25} 1.5516.

C₄Cl₆O₂S (324.8) Ber. C 14.79 H 0.00 Cl 65.49 S 9.87
Gef. C 14.82 H 0.15 Cl 66.50 S 10.33

Acetyl-trichloracetyl-sulfid (IV): Aus 7.8 g frisch dest. *Thioessigsäure* in 10 ccm CCl₄ und 18.2 g *Trichloracetylchlorid* wie vorstehend beschrieben. Die bei der Destillation des Reaktionsproduktes erhaltene Fraktion vom Sdp.₁₀ 93–105° wurde ein zweites Mal über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, die sich nach kurzer Zeit bräunlich färbt, n_D^{25} 1.5312, Sdp.₁₀ 96–98°, Ausb. 6.0 g (27% d. Th.).

C₄H₃Cl₃O₂S (221.5) Ber. C 21.60 H 1.37 Cl 48.02 Gef. C 21.46 H 1.35 Cl 48.46

Trichloracetyl-schwefelchlorid (V): 10.5 g frisch hergestelltem, nicht durch Fraktionieren gereinigtem *Acetyl-trichloracetyl-sulfid (IV)* in 10 ccm CCl₄ ließ man bei 0° unter Rühren 3.5 g *Chlor* in 35 ccm CCl₄ zutropfen. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Min. weitergerührt und der nach Absaugen der flüchtigen Anteile hinterbleibende Rückstand fraktioniert. Grünlichgelbe Flüssigkeit, Sdp._{0.15} 36–37°, n_D^{25} 1.5425, Ausb. 5.5 g (54% d. Th.).

C₂Cl₄OS (213.9) Ber. C 11.23 H 0.00 S 14.99 Gef. C 11.84 H 0.15 S 14.35

0.1416 g V verbrauchten 13.41 ccm 0.1 n NaOH (Phenolphthalein); ber. 13.24 ccm (2 Äquivv.).

Bis-trichloracetyl-disulfid (VI): 2.2 g V und 1.8 g *Trichlorthioessigsäure*⁸⁾ blieben in 5 ccm CCl_4 4 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Anschließend wurde noch 15 Min. zum Sieden erhitzt, sodann die flüchtigen Anteile i. Vak. abgesaugt und der Rückstand bei 10^{-2} Torr aus einem Luftbad von 100° destilliert. Farblose, glänzende Schuppen vom Schmp. $60-61^\circ$ (aus Petroläther), die im Verlauf weniger Stunden unter Bildung einer bräunlichen, schmierigen Masse zerliefen. Ausb. 2.0 g (56% d. Th.).

$\text{C}_4\text{Cl}_6\text{O}_2\text{S}_2$ (356.9) Ber. C 13.46 H 0.00 Cl 59.61 Gef. C 13.38 H 0.16 Cl 60.66

⁸⁾ J. I. CUNNEEN, J. chem. Soc. [London] 1947, 141.

HORST BÖHME und HEINZ-WILHELM GOUBEAUD

Über Umsetzungsprodukte aus Phenolen und Acetyl-schwefelchlorid

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 20. Oktober 1958)

Phenole werden bei der Umsetzung mit Acetyl-schwefelchlorid durch Acetylmercaptogruppen substituiert. Näher untersucht werden die Reaktionsprodukte mit Phenol sowie mit α - und β -Naphthol.

Die Umsetzung von Aryl-schwefelhalogeniden mit Phenolen führt unter Abspaltung von Halogenwasserstoff zu Hydroxy-diarylsulfiden¹⁾. Auch Acetyl-schwefelchlorid²⁾, von dem bekannt ist, daß es in Ketonen und β -Dicarbonylverbindungen Wasserstoffatome durch den Acetylmercaptorest zu ersetzen vermag³⁾, reagiert mit Phenolen, z. B. mit β -Naphthol, in ätherischer Lösung, wie an der Freisetzung von Chlorwasserstoff zu erkennen ist; aus dem nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibenden rotbraunen Rückstand ließen sich aber einheitliche Reaktionsprodukte nicht isolieren. Daß die Umsetzung aber wenigstens teilweise im gewünschten Sinne verlaufen war, war daraus zu schließen, daß das Reaktionsprodukt nach dem Verseifen mit alkoholischer Kalilauge und anschließendem Ansäuern Jod verbrauchte und sich aus der oxydierten Lösung 2,2'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1,1')-disulfid (I)⁴⁾ isolieren ließ. Wir haben deshalb die Reaktionsbedingungen variiert und hatten schließlich Erfolg, wenn wir Acetyl-schwefelchlorid bei $+50^\circ$ zu einer Suspension von β -Naphthol in Chloroform gaben und den freiwerdenden Chlorwasserstoff sofort im Stickstoffstrom entfernten. Der nach Beendigung der Umsetzung und Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand erstarrte beim Stehenlassen teilweise, und es konnte 2-Hydroxy-1-acetylmercapto-naphthalin (II) in Form farbloser Nadeln isoliert werden, die mit Diazomethan die kristalline Methoxyverbindung III,

¹⁾ TH. ZINCKE und F. FARR, Liebigs Ann. Chem. 391, 57 [1912].

²⁾ H. BÖHME und M. CLEMENT, Liebigs Ann. Chem. 576, 61 [1952]; H. BÖHME, H.-W. GOUBEAUD und H.-D. STACHEL, Chem. Ber. 92, 362 [1959], vorstehend.

³⁾ H. BÖHME, F. FREIMUTH und E. MUNDLOS, Chem. Ber. 87, 1661 [1954].

⁴⁾ R. HENRIQUES, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2993 [1894].