

### Beschreibung der Versuche

Die Versuchsführung soll am Beispiel der Reaktion von Natriumsulfid mit *N,N*-Diäthyl-chloracetamid beschrieben werden, in den anderen Fällen war sie sinngemäß. Die Reinigung der Substanz erfolgte durch Umkristallisation bzw. bei den Flüssigkeiten durch Vakuumdestillation. Die Ausbeuten betrugen in allen Fällen 60–70% d. Theorie.

**Thiodiglykolsäure-bis-diäthylamid:** Zu 8 g  $\text{Na}_2\text{S}$  sicc. (oder 24 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (0.1 Mol) in 100 ccm Wasser lässt man vorsichtig 30 g (0.2 Mol) *N,N*-Diäthyl-chloracetamid unter ständigem Rühren einfließen, wobei stärkere Erwärmung eintritt. Nach etwa 2 Stdn. ist die Reaktion beendet, und die Lösung wird auf dem Wasserbad i. Vak. eingeengt, wobei viel Natriumchlorid ausfällt. Wenn alles Wasser abgedampft ist, wird der Rückstand mit absol. Alkohol aufgenommen, filtriert und auf dem Wasserbad i. Vak. destilliert. Nachdem der Alkohol vollständig abgedampft ist, wird das Reaktionsprodukt mit offener Flamme destilliert, wobei es bei  $230^\circ$  bei etwa 15 Torr übergeht. Eine zweite Destillation wird i. Ölumpenvak. vorgenommen.

**Analysen:** Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten nach Rast, die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl und die Methoxylbestimmungen nach Zeisel. Die UV-Messungen wurden im Spepho-Spektrophotometer von Zeiß-Opton bzw. in einem Beckman-DU-Gerät durchgeführt; gemessen wurde stets in Lösung gegen das reine Lösungsmittel.

### 232. Franz Fehér und Hans Joachim Berthold: Beiträge zur Chemie des Schwefels XXV<sup>1)</sup>. Darstellung höherer Sulfide vom Typ $\text{Cl}_3\text{C}\text{-Sx-CCl}_3$ mit Hilfe von Sulfanen

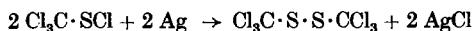
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln]

(Eingegangen am 19. Juli 1955)

Perchlormethylmercaptan,  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{SCl}$ , reagiert mit Disulfan,  $\text{H}_2\text{S}_2$ , unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung von Perchlordimethyltetrasulfid,  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CCl}_3$ . Perchlordimethyltrisulfid,  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CCl}_3$ , kann analog durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Perchlormethylmercaptan erhalten werden. Neben einigen physikalischen Daten dieser Verbindungen sowie des Perchlordimethyldisulfids,  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CCl}_3$ , werden die Raman-Spektren der drei Sulfide mitgeteilt.

Zur Erweiterung unserer Kenntnisse über die Reaktion zwischen Sulfanen,  $\text{H}_2\text{S}_x$ , und Schwefelchloriden versuchten wir die Sulfane (einschließlich  $\text{H}_2\text{S}$ ) mit Perchlormethylmercaptan,  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{SCl}$ , zur Umsetzung zu bringen, um auf diese Weise höhere organische Sulfide herzustellen.

Von den Sulfiden, die sich vom Perchlormethylmercaptan ableiten, sind bisher das Perchlordimethyldisulfid,  $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{S}_2$ , und das Perchlordimethyltrisulfid,  $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{S}_3$ , beschrieben worden<sup>2, 3)</sup>. Nach P. Klason<sup>2)</sup> lässt sich das Disulfid am besten durch längere Einwirkung von Silberpulver auf  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{SCl}$  nach der Gleichung



I

<sup>1)</sup> XXIV. Mitteil.: F. Fehér u. H. J. Berthold, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> P. Klason, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 2376 [1887]; B. Rathke, Liebigs Ann. Chem. 167, 209 [1873].

<sup>3)</sup> Perchlordimethylsulfid ist nach Angaben von H. Feichtinger und J. Moos (Chem. Ber. 81, 371 [1948]) sehr zersetzblich und konnte bisher noch nicht isoliert werden.

erhalten. Die Verbindung wird als gelbes Öl von schwach terpentinartigem Geruch beschrieben, das im Wasserstrahlvakuum bei 135° siedet. Perchlordimethyltrisulfid bildet sich nach Klason<sup>2)</sup> neben dem Disulfid, wenn man Perchlormethylmercaptan mit Schwefel zusammen auf 150–160° erhitzt. Außerdem kann es auch durch Behandlung des Disulfids mit Schwefel bei 170° erhalten werden<sup>3, 4)</sup>. Die Verbindung bildet weiße Kristalle, schmilzt bei 57.4° und siedet bei etwa 190°/12 Torr.

Während für die direkte Synthese des Disulfids praktisch nur die oben angegebene Chlorabspaltung aus 2 Moll.  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{SCl}$  in Frage kommt, sollte geprüft werden, ob die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Perchlormethylmercaptan zu einer Chlorwasserstoff-Abspaltung und somit gemäß



II

zur Bildung von Perchlordimethyltrisulfid führt. In gleicher Weise war das Verhalten der Sulfane zu untersuchen. Aus  $\text{H}_2\text{S}_2$  und  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{SCl}$  sollte entsprechend der Gleichung



III

das bisher noch nicht bekannte Perchlordimethyltetrasulfid gebildet werden.

Vorversuche zeigten, daß Chlorwasserstoff-Abspaltung in beiden Fällen eintrat, und zwar wie erwartet, bei Einsatz von  $\text{H}_2\text{S}_2$  leichter als bei Behandlung mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Da die Geschwindigkeit der Reaktion bei Zimmertemperatur sehr klein war, wählten wir für die Versuche eine Temperatur von etwa 85°<sup>5)</sup>. Mit Hilfe dieser neuen Methode wurde Perchlordimethyltrisulfid in rein weißen Kristallen gewonnen. Weiterhin gelang es mit ihr erstmalig, Perchlordimethyltetrasulfid, und zwar in Form von farblosen glänzenden Kristallen darzustellen.

Berücksichtigt man, daß das geschmolzene Perchlordimethyltetrasulfid nur ganz schwach grünlich gefärbt und das Trisulfid sogar völlig farblos ist, so erscheint es merkwürdig, daß das Disulfid gelb sein soll<sup>2)</sup>. Um dies zu überprüfen, wurde auch das Perchlordimethyldisulfid noch einmal hergestellt. Das Ergebnis bestätigte die Erwartung: Reines Perchlordimethyldisulfid ist eine farblose Flüssigkeit, die allerdings hartnäckig von einer gelbgefärbten, durch Destillation nur schwierig abzutrennenden Verunreinigung begleitet wird. Analytisch macht sich die Verunreinigung nicht bemerkbar.

Eine vergleichende Betrachtung der Molekularrefraktionen von Perchlordimethyldi-, tri- und tetrasulfid (57.38; 66.34; 74.85) liefert nach Abzug der Atomrefraktionen für Kohlenstoff (2.418) und Chlor (5.967)<sup>6)</sup> für den Schwefel im Perchlordimethyldisulfid den Wert 8.37 und im Tri- und Tetrasulfid übereinstimmend eine Atomrefraktion von 8.56. Als Mittelwerte für die Refraktion des Schwefels werden in der Literatur folgende Werte mitgeteilt: Aliphatische Thiole 7.81, aromatische Thiole 8.56, Alkylsulfide 8.00, Alkylarylsulfide 9.20,  $\text{S}_4$  in Tetrasulfiden 34.91 (d. h. S = 8.73)<sup>7)</sup>. Bei den Sulfanen

<sup>4)</sup> G. Sanna, Gazz. chim. ital. 72, 305 [1942].

<sup>5)</sup> Flüssiger Schwefelwasserstoff reagierte mit Perchlormethylmercaptan bei –78° nicht nachweisbar.

<sup>6)</sup> W. A. Roth, F. Eisenlohr u. F. Löwe, Refraktometrisches Hilfsbuch, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1952, S. 131.

<sup>7)</sup> Gmelins Handbuch der Anorg. Chem., 8. Aufl., Syst. Nr. 9A, S. 642.

( $H_2S_x$ ) fanden Fehér und Laue<sup>8)</sup> für das Ketten schwefelinkrement Werte in der Nähe von 8.63.

### Raman-Spektren der Perchlordimethylsulfide

Alle drei Verbindungen wurden sowohl mit der blauen Quecksilberlinie Hg e (4358 Å) als auch mit der grünen Linie Hg c (5461 Å) angeregt. Die Spektren (Abbild. 1) zeigten wenig Untergrund, wiesen jedoch zum Teil stark verbreiterte Linien auf.

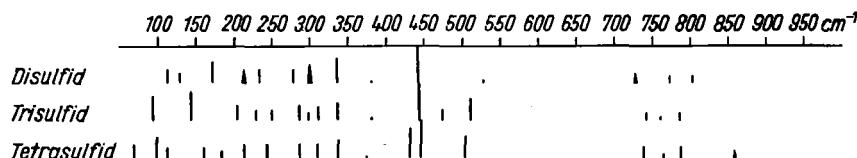


Abbildung 1. Raman-Spektren der Perchlordimethylsulfide

Die gefundenen Raman-Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) sind im folgenden zusammengestellt<sup>9), 10)</sup>.

**Perchlordimethyldisulfid:** 113(4), 128(3), 172(6), 213(4b), 234(4), 278(4), 300(5b), 335(7), 380(?)(0), 441(10), 527(1), 728(3b), 773(2), 802(2).

**Perchlordimethyltrisulfid:** 93(7), 142(8), 204(4), 229(3), 249(3), 285(4), 297(2), 310(4), 336(5), 380(?)(0), 442(10), 474(3), 510(6), 741(2), 760(1), 786(2).

**Perchlordimethyltetrasulfid:** 68(4), 98(6), 112(3), 160(3), 183(2), 213(4), 243(4), 286(4), 309(4), 336(5), 373(?)(0), 430(8), 444(10), 503(6), 738(3), 765(1), 788(3), 857(2b), 928(1).

Die stärkste Linie tritt in allen Spektren etwas oberhalb von  $440 \text{ cm}^{-1}$  auf. Sie gehört unzweifelhaft der symmetrischen  $\text{CCl}$ -Valenzschwingung zu. Im Perchlormethylmercaptan liegt die Frequenz bei  $451 \text{ cm}^{-1}$ <sup>11)</sup>. Die sehr schwache SS-Valenzfrequenz erscheint im Perchlordimethyldisulfid bei  $527 \text{ cm}^{-1}$ . Im Perfluordimethyldisulfid fanden G. R. A. Brandt, H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine<sup>11)</sup> durch Infrarotmessung  $548 \text{ cm}^{-1}$ . Vergleicht man diese Werte mit den durchweg in der Gegend von  $510 \text{ cm}^{-1}$  liegenden SS-Frequenzen anderer organischer Disulfide, so erkennt man, daß die Einführung stark negativer Substituenten am Kohlenstoffatom offenbar zu einer merklichen Frequenzerhöhung führt. Im Perchlordimethyltrisulfid findet man die SS-Valenzfrequenzen bei  $510$  und  $474 \text{ cm}^{-1}$  und im Perchlordimethyltetrasulfid bei  $503$  und  $430 \text{ cm}^{-1}$ . Ein Vergleich dieser Werte mit den entsprechenden Fre-

<sup>8)</sup> Dissertation. Ch. W. W. Laue, Köln 1952.

<sup>9)</sup> Die Werte stellen Mittelwerte aus mehreren im blauen und gelben Spektralbereich hergestellten Raman-Aufnahmen dar.

<sup>10)</sup> Die Infrarotspektren (KBr-Prisma) der Verbindungen ergaben folgende Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ):

Perchlordimethyldisulfid: 798(st); 775(sst); 758(st)?; 731(sst); 528(s); 443(st).

Perchlordimethyltrisulfid (Lösung in  $\text{CS}_2$ ): 784(sst); 760(sst); 744(sst); 477(mst); 445(mst).

Perchlordimethyltetrasulfid (Lösung in  $\text{CS}_2$ ): 787(sst); 763(sst); 742(sst); 512(m); 445(m).

<sup>11)</sup> J. chem. Soc. [London] 1952, 2549.

quenzen im Dimethyltrisulfid (513 und  $480\text{ cm}^{-1}$ )<sup>12)</sup> und Dimethyltetrasulfid (487 und  $441\text{ cm}^{-1}$ )<sup>13)</sup> zeigt, daß der Einfluß der Chloratome auf die SS-Valenzschwingungen bei den höheren Sulfiden nicht allzu groß ist. Er macht sich jedoch in allen untersuchten Verbindungen bei den CS-Valenzfrequenzen bemerkbar. Während in einfachen und höheren organischen Sulfiden zum mindesten eine der beiden möglichen CS-Valenzschwingungen durchweg in das Gebiet zwischen 600 und  $700\text{ cm}^{-1}$  fällt<sup>14)</sup>, liegen die CS-Frequenzen bei den perchlorierten Sulfiden alle oberhalb von  $725\text{ cm}^{-1}$ . Von den jeweils im Bereich zwischen 725 und  $802\text{ cm}^{-1}$  beobachteten drei Frequenzen (s. Abbild. 1), können zwei der symmetrischen und antisymmetrischen CS-Valenzschwingung und die dritte der zweifach entarteten  $\text{CCl}_3$ -Pendelschwingung zugeordnet werden. Nimmt man an, daß sich das Radikal  $\text{Cl}_3\text{CS}$  in den höheren Sulfiden nicht wesentlich anders verhält als im  $\text{Cl}_3\text{CSCl}$ , wo für die  $\text{CCl}_3$ -Pendelschwingung  $808\text{ cm}^{-1}$  gefunden wurde, so folgt, daß die am nächsten bei  $800\text{ cm}^{-1}$  gelegene Frequenz (das ist jeweils die höchste der drei Linien) der  $\text{CCl}_3$ -Pendelschwingung zugehört. Die mittlere, im allgemeinen sehr schwache Frequenz ist dann der antisymmetrischen, die tiefste der symmetrischen CS-Valenzfrequenz zuzuordnen.

Die im Spektrum des Perchlordimethyltetrasulfids bei  $857$  und  $928\text{ cm}^{-1}$  aufgefundenen sehr schwachen Linien können nicht als gesichert angesehen werden. Sie wurden nur in den mit der Quecksilberlinie Hg e angeregten Raman-Spektren beobachtet und gehören sicherlich nicht zu Grundschwingungen der Molekel. Fraglich ist auch die in allen drei Verbindungen bei etwa  $380\text{ cm}^{-1}$  gelegene sehr schwache Frequenz, die ebenfalls nur bei den mit Hg e angeregten Spektren gefunden wurde.

Von den Frequenzen unterhalb von  $350\text{ cm}^{-1}$  läßt sich die lagenkonstante Linie  $336\text{ cm}^{-1}$  eindeutig der symmetrischen  $\text{CCl}_3$ -Deformationsschwingung zuordnen. Bei den übrigen Raman-Linien wird die Zuordnung dadurch erschwert, daß die noch verbliebenen Deformationsschwingungen der  $\text{CCl}_3$ -Gruppe und die Schwingungen der Molekelketten in das gleiche Gebiet fallen. Für die niedrigsten Frequenzen (im Disulfid  $113\text{ cm}^{-1}$ , im Trisulfid  $93\text{ cm}^{-1}$  und im Tetrasulfid  $68$  und  $98\text{ cm}^{-1}$ ) ist anzunehmen, daß sie von Torsionsschwingungen herrühren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung der Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

#### Beschreibung der Versuche

**Perchlordimethyldisulfid (I):** Etwa 1100 cem Perchlormethylmercaptan<sup>15)</sup> wurden zusammen mit 366 g Silberpulver 72 Stdn. unter Rückfluß bei  $85$ – $90^\circ$  intensiv gerührt. Dann wurde vom Silber und Silberchlorid abfiltriert und das nicht umgesetzte Ausgangsprodukt über eine kleine Kolonne i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Die Badtemperatur betrug während der Destillation durchschnittlich  $65$ – $70^\circ$ , wurde jedoch zum Schluß bis etwa  $90^\circ$  gesteigert. Der Rückstand wurde mit Wasserdampf destilliert, um die letzten Reste an Ausgangsprodukt zu entfernen. Das nicht mit Wasserdampf flüchtige, gelb-

<sup>12)</sup> G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei, Mem. R. Accad. Sci. Ist. Bologna, Cl. Sci. fisiche (IX) 1, 3 [1933/34]; N. G. Pai, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. 9, 231 [1935]. <sup>13)</sup> K. Vogelbruch, Diplomarb., Köln 1954.

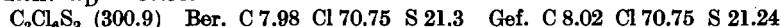
<sup>14)</sup> Vergl. z. B. N. Sheppard, Trans. Faraday Soc. 46, 429 [1950].

<sup>15)</sup> Über Reinigung und Eigenschaften vergl. l.c. <sup>1)</sup>.

gefärbte Rohdisulfid wurde vom Wasser geschieden und mit Calciumchlorid getrocknet. Ausb. etwa 55 g. Da trotz der niedrig gehaltenen Reaktionstemperatur neben dem Disulfid stets geringe Mengen Trisulfid mitentstehen, wurde das Rohdisulfid jetzt zur Abtrennung des letzteren bei 12 Torr destilliert. Die Hauptmenge des Disulfids (40 g) ging bei einer Badtemperatur von 140–150° zwischen 127 und 133° über. Als die Destillationsgeschwindigkeit nachließ, wurde unterbrochen und das Destillat zur weiteren Reinigung anschließend bei 10<sup>-4</sup> Torr destilliert. Die Badtemperatur wurde während der Destillation langsam bis auf 85° gesteigert. Ein kleiner Vorlauf wurde abgetrennt und verworfen.

Eine erneute Destillation bei 50–55° Badtemperatur lieferte neben einer beträchtlichen Menge gelb gefärbten Vorlaufes schließlich eine kleine Fraktion völlig farblosen Disulfids. Ausb. etwa 10 g.

Zur Bestimmung der physikalischen Daten sowie für die Aufnahme des Raman-Spektrums stellten wir größere Mengen Perchlordimethyldisulfid her. Die Reinigung erfolgte durch wiederholte Hochvakuumdestillation. Schmp. -6°;  $d_{4}^{20}$  = 1.7760;  $n_B^{20}$  = 1.5926; Mol.-Refr.  $R_D$  = 57.38.

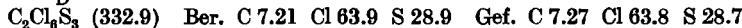


Im Gegensatz zum Perfluordimethyldisulfid wird Perchlordimethyldisulfid durch wäßrige starke Natronlauge weder bei Zimmertemperatur noch in der Siedehitze nachweisbar angegriffen.

**Perchlordimethyltrisulfid (II):** In 1½ l Perchlormethylmercaptan leitete man unter kräftigem Rühren 30 Stdn. lang bei 80–85° einen lebhaften Strom gut getrockneten Schwefelwasserstoffes ein. Das durch einen Rückflußkühler entweichende Gas bestand zur Hauptsache aus H<sub>2</sub>S, jedoch war auch HCl nachzuweisen. Das überschüss. Perchlormethylmercaptan wurde i. Wasserstrahlvak. abdestilliert; den letzten Rest vertrieb man über eine kleine Kolonne mittels Wasserdampfs. Das zurückgebliebene Rohtrisulfid wurde einige Tage mit Calciumchlorid getrocknet und ergab nach Filtration 41 g Rohprodukt, das im Kühlschrank bei -7° nach einigen Stunden teilweise erstarrte. Am folgenden Tag wurde rasch abfiltriert und das fast weiße Rohprodukt auf einem Tonteller getrocknet; Ausb. 5 g. Die intensiv gelb gefärbte Mutterlauge wurde bei 10<sup>-4</sup> Torr destilliert. Nach Wegnahme eines kleinen Vorlaufes fingen wir das bei etwa 85° (Badtemperatur 100°) langsam übergehende gelb gefärbte Destillat auf; es lieferte im Kühlschrank weitere 4 g Rohtrisulfid. Der im Kolben verbliebene zähflüssige gelbbraune Rückstand schied im Kühlschrank kein Trisulfid mehr ab.

Zur Reinigung wurde das Trisulfid entweder aus heißem Alkohol umkristallisiert oder besser i. Hochvak. bei 60–65° sublimiert; die Sublimation begann bereits oberhalb von 45°. Das mehrfach sublimierte rein weiße Perchlordimethyltrisulfid schmilzt bei 57.4°;  $d_4^{20}$  = 2.004.

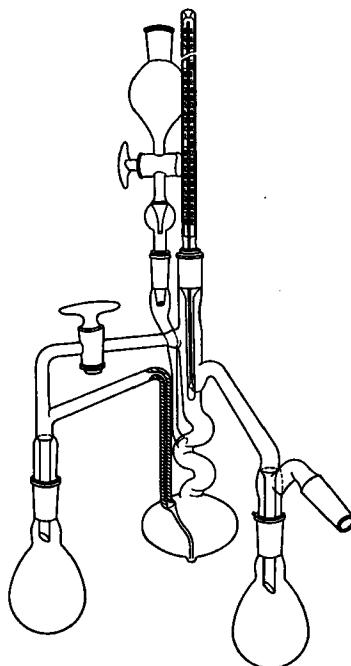
Zur Bestimmung der Molekularrefraktion wurden ferner Dichte und Brechungsindex im flüssigen Zustand bei 61.1° bestimmt. Die Messungen ergaben:  $d_{4}^{61.1}$  = 1.726,  $n_B^{61.1}$  = 1.6039; Mol.-Refr.  $R_D$  = 66.34.



Bei Zimmertemperatur in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Methanol und Äthanol lösen in der Kälte weniger gut.

**Perchlordimethyltetrasulfid (III):** 550 ccm (932 g) Perchlormethylmercaptan wurden in einem mit Rührer und Quecksilberverschluß versehenen 2-l-Rundkolben mit 71 g frisch dest. H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> versetzt und die Mischung unter starkem Rühren im Wasserbad auf 85° erhitzt. Die Umsetzung zum Tetrasulfid zeigte sich durch starke Chlorwasserstoff-Entwicklung an, die verschiedentlich quantitativ verfolgt wurde. Die Hauptmenge an HCl wurde im Verlaufe der ersten 6–8 Stdn. frei, danach klang die HCl-Entwicklung stark ab. Nach 20 Stdn. wurde der Versuch abgebrochen, da praktisch kein HCl mehr entwich (Umsatz durchschnittlich 55–60%, bez. auf H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>); Schwefelwasserstoff, der etwa durch Zersetzung des H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> entstanden sein könnte, wurde nur in geringer Menge nachgewiesen. Zur Entfernung des nicht umgesetzten Cl<sub>3</sub>C·SCl destillierten wir dieses über eine kleine Kolonne i. Wasserstrahlvak. ab, wobei die Badtemperatur bis 75° gesteigert wurde.

Bei der Isolierung des Tetrasulfids traten insofern Schwierigkeiten auf, als die Substanz bei den zur Destillation notwendigen hohen Temperaturen bereits erheblich zerstellt wurde. Da das zunächst anfallende Rohprodukt indes selbst nach langem Aufbewahren im Tiefkühlschrank kein Tetrasulfid ausschied, konnte auf eine Destillation nicht verzichtet werden<sup>16)</sup>. Um die Verluste hierbei möglichst niedrig zu halten, verwandten wir eine Apparatur, bei der die Substanz im Verlaufe der Destillation tropfenweise in den auf konstante Temperatur geheizten Destillationsraum trat und der nicht übergehende Anteil durch einen Heber von Zeit zu Zeit entfernt werden konnte (Abbildung 2). Sollte der Destillationsrückstand spektroskopisch untersucht werden, setzten wir statt des Tropftrichters eine mit 2 Schlitzen ausgestattete engporige Glasfritte auf das Einlaufrohr und regelten die Eintropfgeschwindigkeit durch Anlegung eines geeigneten Gegenvakuums. (Auf diese Weise können auch luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen destilliert werden.) Der rötlich-orange gefärbte ölige Rückstand (230 g) wurde in der oben beschriebenen Apparatur bei einer konstanten Badtemperatur von 82° und bei  $10^{-4}$  Torr von den Resten an  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{SCl}$  befreit, die sich in der ersten auf -78° gekühlten Falle kondensierten (ca. 50 g<sup>17)</sup>). Die in der nicht gekühlten Vorlage bei 4 stdg. Destillation anfallenden 1.50 cm eines gelben Öles wurden verworfen. Da der Rückstand bei Zimmertemperatur langsam Schwefel abschied, wählten wir zu dessen Abtrennung beim nächsten Durchsatz eine Badtemperatur von 148° (10<sup>-4</sup> Torr). Pro Minute wurden etwa 10–15 Tropfen in den geheizten Destillationsraum einlaufen gelassen (Dauer der Dest.  $8\frac{1}{2}$  Stdn.). Die Menge an gelborange gefärbtem Destillat betrug 101 g, die des braunen, körnigen Rückstandes 50 g. Der Rest befand sich in den beiden ersten tiefgekühlten Fallen und deutete darauf hin, daß die Substanz bei der angewandten hohen Destillationstemperatur zu einem beträchtlichen Teil gekrackt worden war. Um den hierdurch evtl. wieder entstandenen Schwefel abzutrennen, wurde ein zweites Mal, diesmal bei 136–138°, durchgesetzt (Dauer 5 Stdn.). Da in dem Raman-Spektrum des erhaltenen Destillates (ca. 85 g) neben den Linien des Perchlordimethyltetrasulfids auch die des Perchlordimethyltrisulfids auftraten, destillierten wir nun zur Abtrennung des letzteren bei einer Badtemperatur von 100° (Dauer  $3\frac{1}{2}$  Stdn.). Es entstanden 30 g eines Destillates, das nach dem Raman-Spektrum vorwiegend aus Trisulfid bestand. Beim Aufbewahren im Kühlschrank schied die intensiv gelb gefärbte Lösung bereits nach wenigen Stunden so viel Trisulfid ab, daß sie völlig fest wurde. Der heller gelb gefärbte Rückstand (53 g), der während der Destillation halbstündlich aus dem heißen Raum in einen kleinen Kolben abgehobert wurde, zeigte im Raman-Spektrum neben intensiven Linien des Tetrasulfids nur ganz schwach die stärksten Linien des Trisulfids. Die analytische Zusammensetzung der zähflüssigen Substanz lag in der Nähe von Pentasulfid. Im Kühlschrank bildeten sich erst nach tagelangem



Abbild. 2. Apparatur zur Destillation thermisch instabiler Substanzen

<sup>16)</sup> Extraktionen mit heißem Alkohol führten nicht zum Erfolg.

<sup>17)</sup> Das Kondensat hatte eine gallertartige Beschaffenheit und bestand neben  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{SCl}$  aus dimerem Thiocarbonylchlorid (Thiophosgen). Über die Eigenschaften dieser Verbindung siehe B. Rathke, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2539 [1888].

Aufbewahren bei  $-15$  bis  $-20^\circ$  Kristallkeime des Perchlordimethyltetrasulfids; nach 7 Wochen hatte sich 5.7 g farbloses Tetrasulfid abgeschieden, das bei  $-30^\circ$  durch eine Glasfritte abfiltriert und auf einem Tonteller rasch von noch anhaftender Mutterlauge befreit wurde. Aus dem Filtrat schied sich selbst nach wochenlangem Aufbewahren im Kühlenschrank kein Tetrasulfid mehr ab.

Die Reinigung des Perchlordimethyltetrasulfids kann durch Umkristallisation aus heißem Alkohol erfolgen, in dem die Verbindung schwerer löslich ist als das Trisulfid. Besser und mit geringeren Verlusten verbunden ist jedoch die Methode der wiederholten Hochvakuumsublimation bei  $45-50^\circ$ . Farblose, glänzende Kristalle, die bei  $37^\circ$  zu einer schwach grünlich gefärbten Flüssigkeit schmelzen. Die Schmelze lässt sich bei ruhiger Aufbewahrung leicht bis zu mehreren Stunden bei Zimmertemperatur unterkühlen. Die Dichte der Verbindung beträgt im flüssigen Zustand  $d_4^{20} = 1.7957$  (Auftriebsmethode), im festen Zustand  $d_4^{20} = 1.9820$ . Der Brechungsindex (fl.) beträgt  $n_D^0 = 1.6582$ , die Molekularrefraktion  $R_D = 74.88$ .

$C_2Cl_6S_4$  (365.0) Ber. C 6.57 Cl 58.3 S 35.12 Gef. C 6.52 Cl 58.5 S 35.1

Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; Methanol und Äthanol lösen bei Zimmertemperatur nur wenig.

Die Raman-Aufnahmen wurden mit dem Drei-Prismen-Spektrographen GH der Firma Steinheil, München, ausgeführt. Für die Aufnahme des Trisulfids destillierten wir die mehrfache sublimierte reine Verbindung bei  $10^{-4}$  Torr in einer kleinen schlifflosen Apparatur mit kurz angesetzter Brücke direkt in die Raman-Küvette, in der sie sofort erstarrte. Die Badtemperatur betrug  $90-93^\circ$ , das in Höhe des Brückenansatzes befindliche Thermometer zeigte eine Temperatur von etwa  $80^\circ$ . Zur Vermeidung einer Kristallisation in der Brücke wurde diese während der Destillation warm gehalten. Die Aufnahmen wurden bei  $80^\circ$  durchgeführt (Schmp.  $57.4^\circ$ ). Da das Perchlordimethyltetrasulfid nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann, wurde das mehrfach sublimierte Präparat fest in die Küvette eingefüllt und die Aufnahmen nach vorsichtigem Schmelzen der Substanz bei  $42^\circ$  ausgeführt.

### 233. Günter Henseke und Ursula Krüger: Über Osonhydrazone, VII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über Glykothiazone und Thiazolylosazone

[Aus dem Institut für organische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald]  
(Eingegangen am 15. Juli 1955)

Synthesen und Eigenschaften der Glykoson-dithiosemicarbazone und ihre Kondensation mit  $\alpha$ -Halogen-ketoverbindungen zu Thiazolylosazonen werden beschrieben.

#### Glykothiazone

C. Neuberg und W. Neimann<sup>2)</sup> fanden bereits 1902 in der Bildung von Aldehyd- bzw. Ketonthiosemicarbazonen eine Methode, um Aldehyde und Ketone zu charakterisieren. Im Verlaufe dieser Untersuchungen gelang ihnen ebenfalls die Darstellung der Thiosemicarbazone einiger Monosaccharide. Diese Autoren unterzogen auch erstmalig Dioxoverbindungen der Einwirkung von Thiosemicarbazid und erhielten auf diesem Wege die 1.2-Dithiosemicarbazone des Glyoxals<sup>2)</sup> und Methylglyoxals<sup>3)</sup>. Erst in jüngster Zeit<sup>4)</sup> wurden weitere 1.2-Dithiosemicarbazone beschrieben, während die entsprechenden „aliphatischen“ Osazone der Zucker bisher nicht bekannt wurden.

<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: G. Henseke u. H. J. Binte, Chem. Ber. 88, 1167 [1955]; vergl. U. Krüger, Diplomarb., Greifswald 1954. <sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 2054 [1902].

<sup>3)</sup> C. Neuberg u. H. Knobel, Biochem. Z. 188, 215 [1927].

<sup>4)</sup> G. Bähr, Z. anorg. allg. Chem. 268, 351 [1952]; M. Polonovski u. M. Pesson, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 232, 1280 [1951]; C. 1954, 6237.