

289. Horst Baganz und Hellmuth Keßler: Versuche zur Darstellung von Benzyl- und *p*-Nitrobenzylschwefelchloriden¹⁾

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität,
Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 30. September 1955)

Durch chlorierende Spaltung von *p,p'*-Dinitro-dibenzyldisulfid wurde statt des erwarteten *p*-Nitrobenzylschwefelchlorides *p*-Nitro-monothiobenzoylchlorid erhalten, nachgewiesen als *N*-Dialkylthioamid. Wurde die chlorierende Spaltung in Gegenwart von Alkohol durchgeführt, so entstand *p*-Nitro-benzylsulfochlorid.

Es sollte versucht werden, durch Umsetzung von Benzyl- bzw. *p*-Nitrobenzylschwefelchlorid mit Aminen die entsprechenden Sulfenamide und daraus durch Oxydation die Sulfin- und Sulfonamide darzustellen. Außerdem wurden aus den Benzylschwefelchloriden Additionsverbindungen mit 1,2-Dialkoxy-äthenen²⁾ erwartet, die auf Grund ihrer Molekülgröße im Gegensatz zu den Additionsverbindungen des Chlormethylschwefelchlorides^{2,3)} kristallisieren sollten. Wurde *p,p'*-Dinitro-dibenzyldisulfid in Tetrachlorkohlenstoff mit der berechneten Menge Chlor behandelt, so trat im Temperaturbereich von -20 bis $+30^\circ$ keine Reaktion ein. Ein Überschuß an Chlor führte bei -15 bis -7° zu einer Verbindung, die sich bei 23° zersetzte. Ähnliche Erscheinungen hat bereits E. Schneider⁴⁾ an aliphatischen Schwefelchloriden beobachtet und diskutiert. Chlorierungen bei Zimmertemperatur mit einem Überschuß an Chlor lieferten nach Absaugen des Lösungsmittels i. Vak. ein gelbbraunes, widerlich riechendes Öl, aus dem eine reine Verbindung nicht isolierbar war. Jedoch wurden durch Umsetzung mit Dialkylaminen neben Dialkylamin-hydrochlorid *p*-Nitro-monothiobenzoesäure-dialkylamide erhalten. Die Reduktion der Nitrogruppe ergab die entsprechende Aminoverbindung. Nach Oxydation mit Kaliumpermanganat war kein Schwefel mehr im Molekül vorhanden, so daß folgender Reaktionsverlauf angenommen wird: Durch den bei der chlorierenden Spaltung notwendigen Chlorüberschuß wird das primär gebildete Sulfenylchlorid zum *p*-Nitro- α -chlorbenzyl-sulfenylchlorid weiterchloriert. Dieses spaltet spontan Salzsäure ab, geht in das nicht isolierbare *p*-Nitro-monothiobenzoylchlorid über, das mit sekundären Aminen die substituierten Thioamide liefert.

Wurde die chlorierende Spaltung in Gegenwart von Alkohol vorgenommen, entstand *p*-Nitro-benzylsulfochlorid. Der im Prinzip bekannte Reaktionsverlauf⁵⁾ konnte durch Verwendung von Propanol bestätigt werden. Aus dem

¹⁾ Auszug aus H. Keßler, Dissertat. Berlin 1955.

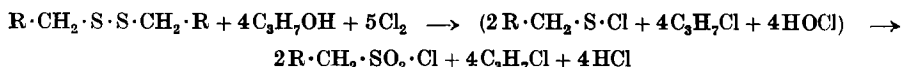
²⁾ H. Baganz, K.-H. Dossow u. W. Hohmann, Chem. Ber. **86**, 148 [1953]; H. Baganz u. C. Vitz, ebenda **86**, 395 [1953]; H. Baganz u. E. Brinckmann, ebenda **86**, 1318 [1953].

³⁾ H. Brintzinger, H. Schmahl u. H. Witte, Chem. Ber. **85**, 338 [1952].

⁴⁾ Chem. Ber. **84**, 911 [1951].

⁵⁾ Th. Zincke u. W. Frohneberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2721 [1909].

Reaktionsgemisch wurde durch Destillation Propylchlorid abgetrennt und identifiziert.



Da eine Darstellung des gewünschten Schwefelchlorides so nicht möglich war, sollten die α -ständigen Wasserstoffatome, die eine Weiterchlorierung ermöglichten, durch andere Reste ersetzt werden. Jedoch scheiterten alle Versuche zur Darstellung von α, α -dimethylsubstituierten Disulfiden bzw. Mercaptanen, da bereits bei der Herstellung des Dimethyl-*p*-nitrophenylcarbinols unter verschiedensten Versuchsbedingungen Zersetzung und Verharzung eintrat.

Die Chlorierung von Dibenzylidisulfid in Tetrachlorkohlenstoff ergab nicht einmal die Thiosäurederivate. Die Anwesenheit von Alkohol führte wie bei der Nitroverbindung zu dem entsprechenden Sulfochlorid. Auch aus in α -Stellung substituierten Benzylverbindungen ließ sich kein Disulfid oder Mercaptan darstellen. Das als Ausgangsmaterial verwendete Phenyldimethylcarbinol bzw. das entsprechende Chlorid ging bei der Reaktion mit Natriumhydrosulfid und Natriumthiosulfat in α -Methylstyrol über.

Beschreibung der Versuche

N-Dimethyl-*p*-nitro-thiobenzamid: In die Suspension von 13.5 g *p, p'*-Dinitrodibenzylidisulfid in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde bei Zimmertemperatur solange ein trockener Chlorstrom eingeleitet, bis alles Disulfid unter geringer Selbsterwärmung in Lösung gegangen war. Die jetzt rotbraune Lösung blieb 1 Stde. verschlossen stehen. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck verblieb ein dunkelrotbrauner, viscoser Rückstand. Man verdünnte mit 25 ccm trockenem Äther und tropfte unter Rühren die Lösung von 10 ccm Dimethylamin in 100 ccm Äther vorsichtig unter Eiskühlung zu. Der gelbrote Niederschlag wurde einmal mit Äther dekantiert und dann im Soxhlet-Apparat extrahiert, bis der Äther farblos ablief. Der Äther-Extrakt wurde abdestilliert und der Rückstand mit der gerade notwendigen Menge Aceton aufgenommen. Auf Wasserzusatz fiel das gelbe *N*-Dimethyl-*p*-nitro-thiobenzamid aus, das aus Benzol und aus Aceton umkristallisiert wurde. Schmp. 145.5–146.5°. Ausb. 35% d. Theorie.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (210.2) Ber. C 51.41 H 4.79 O 15.22 N 13.32 S 15.25

Gef. C 51.59 H 4.78 O 15.29 N 13.41 S 15.17

N-Diäthyl-*p*-nitro-thiobenzamid: Diese Verbindung wurde analog dem Dimethylamid dargestellt. Dabei wurden jedoch 10 ccm Diäthylamin in 65 ccm Äther in der Weise zu der Ätherlösung des Chlorierungsproduktes zutropft, daß diese im Sieden blieb. Das Thioamid kristallisiert aus Benzol und Aceton; Schmp. 131–132°. Ausb. 33% d. Theorie.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (238.3) Ber. C 55.44 H 5.92 O 13.43 N 11.76 S 13.45

Gef. C 55.42 H 5.99 O 13.48 N 11.78 S 13.28

p-Amino-monothiobenzoesäure-diäthylamid: Zu 1.2 g Diäthyl-*p*-nitro-thiobenzamid in 100 ccm warmen Methanols fügte man soviel 15-proz. Titantrichlorid-Lösung, wie entfärbt wurde. Nach Einengen wurde die durch ausgeschiedenes Titanhydroxyd getrübe Lösung mit 20-proz. Natronlauge alkalisch gemacht, fünfmal ausgeäthert, der Äther abdestilliert, der Rückstand mit verd. Salzsäure aufgenommen, die etwas trübe Lösung filtriert und wieder mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die zunächst

entstandene Emulsion schied im Verlauf von 2 Stdn. Nadeln ab. Sie schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 127–128°. Ausb. 41% d. Theorie.

$C_{11}H_{16}N_2S$ (208.3) Ber. C 63.42 H 7.74 N 13.45 S 15.39

Gef. C 63.41 H 7.72 N 13.41 S 15.25

p-Nitro-benzoesäure-diäthylamid: Eine Lösung von 1.2 g Diäthyl-*p*-nitrothiobenzamid in 500 ccm Methanol wurde bei Zimmertemperatur nach und nach mit gesätt. Permanganat-Lösung versetzt, bis die Permanganatfärbung bestehen blieb. Die Oxydation verlief unter Wärmeabgabe. Dann wurde vom ausgeschiedenen Mangandioxydhydrat abfiltriert, das Filtrat mit Essigsäure bis zur eben sauren Reaktion versetzt, auf etwa $\frac{1}{3}$ eingengt und nach Erkalten dreimal ausgeäthert. Der kristallisierende Ätherrückstand wurde aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 64–66°. Ausb. 60% d. Theorie.

$C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222.2) Ber. C 59.44 H 6.35 O 21.60 N 12.60

Gef. C 59.67 H 6.42 O 21.21 N 12.65

p-Nitro-benzylsulfonsäure-chlorid: In eine Suspension von 13.5 g *p,p'*-Dinitro-dibenzylsulfid und 10 ccm Propanol wurden 70 ccm Tetrachlorkohlenstoff gegeben und trockenes Chlor eingeleitet. Das Ableitungsrohr trug eine mit Eis-Kochsalz gekühlte Vorlage mit einem Silicagelrohr. Die Reaktion verlief unter mäßiger Erwärmung. Nachdem alles Disulfid gelöst war, filtrierte man die gelbbraune Lösung, beließ 3 Stdn. im Kühltank, saugte die abgeschiedenen Kristalle ab und kristallisierte aus Tetrachlorkohlenstoff um. Schmp. 92.5–93.5°^{a)} (Schmp. 90°). Ausb. 45% d. Theorie.

$C_7H_6O_4NSCl$ (235.6) Ber. C 35.68 H 2.57 Cl 15.05 Gef. C 36.18 H 2.64 Cl 15.20

p-Nitro-benzylsulfonsäure-äthylamid: 3.3 g *p*-Nitro-benzylsulfochlorid wurden in 200 ccm Äther gelöst und unter Rühren soviel 10-proz. äther. Äthylamin-Lösung zugegeben, bis die Reaktionslösung deutlich nach Amin roch. Vom ausgeschiedenen Äthylamin-hydrochlorid wurde abgesaugt und dreimal mit Äther nachgewaschen. Vom Filtrat wurde der Äther im Wasserbad abdestilliert, der Rückstand mit Wasser digeriert und je einmal aus Benzin und Benzol umkristallisiert. Schmp. 114–115°. Ausb. 65% d. Theorie.

$C_9H_{12}O_4N_2S$ (244.3) Ber. C 44.25 H 4.95 N 11.47 Gef. C 44.47 H 5.08 N 11.09

290. Reinhard Mecke und Hilmar Spiesecke: Die Infrarot- und Raman-Spektren hochsymmetrischer Moleküle mit Urotropinstruktur

[Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 30. September 1955)

Es werden die Infrarot- und Raman-Spektren des Urotropins, des Tetramethyl-hexathia-adamantans und des Adamantans diskutiert.

Im Rahmen der organischen Chemie nehmen die Verbindungen mit „Urotropinstruktur“ eine besondere Stellung bezüglich ihres chemischen und physikalischen Verhaltens ein. Sie zeichnen sich durch große Reaktions-trägheit, große Flüchtigkeit und hohen Schmelzpunkt aus. Man nennt sie daher auch „Adamantane“. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Eigenschaften mit ihrem molekularen Aufbau in Beziehung zu setzen. Es sei an dieser Stelle nur auf das Sammelreferat von H. Stetter¹⁾ hingewiesen.

^{a)} C. K. Ingold, E. H. Ingold u. F. R. Shaw, J. chem. Soc. [London] 1927, 823.

¹⁾ Angew. Chem. 66, 217 [1954].