

FRANZ FEHÉR, GERT KRAUSE und KURT VOGELBRUCH

Beiträge zur Chemie des Schwefels, XXXVIII<sup>1)</sup>

## ZUR KENNTNIS DER DIALKYL- UND DIARYLSULFANE<sup>2)</sup>

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

(Eingegangen am 18. April 1957)

Dichten, Brechungsindices und Viscositäten der Dimethyl- und Diäthylsulfane wurden gemessen. Die errechneten Molvolumina, Lorentz-Lorenz-Refraktionen und die Logarithmen der dynamischen Viscositäten erweisen sich innerhalb einer Reihe als lineare Funktionen der Zahl der gebundenen Schwefelatome. Dieses Verhalten entspricht den von uns veröffentlichten Befunden in der Sulfan- und Chlorsulfanreihe. Die an diesen Stoffen sowie an Dibenzyldisulfan und Diphenyltetrasulfan aufgenommenen Raman-Spektren zeigen in ihrem Aufbau analoge Gesetzmäßigkeiten wie die Spektren der Sulfane und Chlorsulfane. Auf ringförmige Struktur oder S=S-Doppelbindungen hindeutende Frequenzen wurden nicht gefunden. — Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Darstellung des Diäthylpentasulfans mit Hilfe von  $S_3Cl_2$  ist ein direkter Beweis für die Kettenstruktur des  $(C_2H_5)_2S_5$ . — Die Befunde sind insgesamt eine weitere Stütze für die Auffassung einer kettenförmigen, unverzweigten Struktur der höheren organischen Sulfide und stimmen mit den Ergebnissen neuerer Untersuchungen überein.

Die Struktur der Dialkyl- und Diarylsulfane<sup>3)</sup>  $R_2S_n$  ist seit langer Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Während auf Grund verschiedener physikalischer und chemischer Eigenschaften früher für die höheren Sulfide eine verzweigte Kettenstruktur als wahrscheinlich angesehen wurde, neigt man heute zu der Ansicht, daß diese Stoffe allgemein aus unverzweigten kettenförmigen Molekeln bestehen.

Für die Disulfide folgt diese Struktur u. a. aus ihrer Bildung durch Oxydation von Mercaptanen sowie aus den Molekülspektren<sup>4)</sup> und Elektronenbeugungsdiagrammen<sup>5)</sup>. Ebenso ergibt sich z. B. durch Elektronenbeugung<sup>6)</sup> an Trisulfiden die Kettenstruktur auch dieser Verbindungen.

Die leichte Anlagerung von Schwefel an Trisulfide, die leichte Abspaltbarkeit von zwei oder drei Schwefelatomen aus Tetra- und Pentasulfiden sowie die Ergebnisse von Refraktions-, Viscositäts- und Parachorbestimmungen an Tetra- und Pentasulfiden wurden von verschiedenen Forschern<sup>7)</sup> als Beweis für eine verzweigte Struktur dieser Molekeln gedeutet.

<sup>1)</sup> XXXVII. Mitteil.: F. FEHÉR, K. NAUSED und HE. WEBER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> G. KRAUSE, K. VOGELBRUCH, Diplomarbeiten Köln 1954.

<sup>3)</sup> Über die Nomenklatur vgl. F. FEHÉR und W. LAUE, Z. Naturforsch. **8b**, 687 [1953].

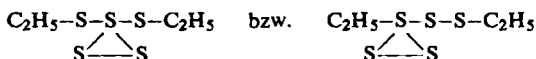
<sup>4)</sup> H. GERDING und R. WESTRICK, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **61**, 412, 842 [1942].

<sup>5)</sup> D. P. STEVENSON und J. Y. BEACH, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2872 [1938].

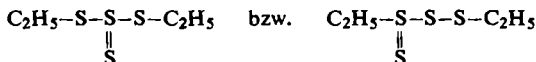
<sup>6)</sup> J. DONOHUE und V. SCHOMAKER, J. chem. Physics **16**, 192 [1948].

<sup>7)</sup> Lit. vgl. O. FOSS, Acta chem. scand. **4**, 404 [1950].

Eine Bestätigung dieser Ansicht glauben G. R. LEVI und A. BARONI<sup>8)</sup> in der Isolierung zweier isomerer Diäthylpentasulfane gefunden zu haben, denen sie die Struktur



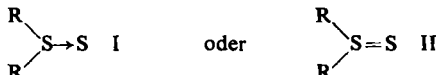
beilegen. Dem Diäthyltetrasulfan schreiben die Autoren die Struktur



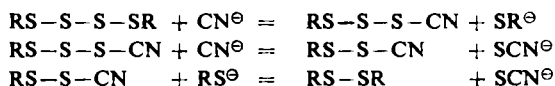
zu, konnten jedoch die entsprechenden Isomeren nicht isolieren.

Der Auffassung einer verzweigten Struktur widersprechen eine Anzahl vor allem neuerer Untersuchungsergebnisse. So spricht die Bildung von Tetrasulfiden aus Mercaptanen und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  für unverzweigte Molekeln, da der kettenförmige Bau des Schwefelchlorürs als erwiesen gilt. Auch das UV-Spektrum des Diäthyltetrasulfans<sup>9)</sup> sowie die Tatsache, daß bei molekülspektroskopischen Untersuchungen niemals eine der  $\text{S}=\text{S}$ -Doppelbindung entsprechende Frequenz gefunden wurde, sind mit einer Ringstruktur oder Kettenverzweigung nicht vereinbar.

Wie Foss<sup>7)</sup> zeigte, sind Strukturen der Art



überhaupt unwahrscheinlich<sup>10)</sup>. Hinzu kommt, daß die von den früheren Autoren als Beweis für eine Kettenverzweigung herangezogene leichte Abspaltbarkeit von 2 oder 3 Schwefel-Atomen durch  $\text{CN}^\ominus$ ,  $\text{SO}_3^{2\ominus}$  u. a. aus Tetra- und Pentasulfiden nach Foss durchaus mit einem unverzweigten Bau vereinbar und auf Grund eines Ionenaustausches z. B. nach folgendem Schema:



zu erklären ist.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, durch weitere Untersuchungen Klarheit über die Struktur der höheren organischen Sulfide zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden zunächst in Anlehnung an bekannte Verfahren und z. T. durch Anwendung neuer Methoden verschiedene Glieder der Dimethyl- und Diäthylsulfanreihe sowie einige weitere organische Sulfide dargestellt, Dichte-, Viscositäts- und Refraktionsmessungen durchgeführt und die Raman-Spektren aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen die folgenden Tabellen und Abbildungen, die experimentelle Durchführung ist weiter unten beschrieben.

<sup>8)</sup> Atti Accad. naz. Lincei [6] 9, 772, 903 [1929].

<sup>9)</sup> H. P. KOCH, J. chem. Soc. [London] 1949, 394, 401.

<sup>10)</sup> Eine koordinative Bindung der Art I wäre nur zu erwarten, wenn die Elektronegativität des Donator-Schwefelatoms durch die Radikale R stark geschwächt wäre. Daß selbst relativ starke Donator-Gruppen wie  $\text{C}_2\text{H}_5$  dies nicht ausreichend bewirken, zeigt sich darin, daß auch  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_5$ , wie sich in der vorliegenden Untersuchung ergab, offenbar nur in einer unverzweigten Form existiert und kein Isomeres mit verzweigter Struktur, wie von LEVI<sup>8)</sup> angegeben, darstellbar ist. Eine Doppelbindung der Form II ist unwahrscheinlich, da sie eine Ausdehnung der Valenzschale des Schwefels über das Oktett hinaus erfordert und dies auf Grund des bekannten Materials gegenüber S-Atomen als Aczeptoren nicht stattfindet.

Tab. 1. Gemessene Dichten  $d_{20}$  und Brechungsindizes  $n_D^{20}$  sowie die daraus berechneten Molvolumina  $V_{20}$  (cm<sup>3</sup>/Mol) und Lorentz-Lorenz-Refraktionen  $R_D^{20}$  (cm<sup>3</sup>/Mol) von Dialkylsulfanen. In der letzten Spalte sind die dynamischen Viscositäten  $\eta_{20}$  (Centi-Poise) angegeben. Die Werte in Klammern beziehen sich auf die Angaben früherer Autoren

	$d_{20}$	$V_{20}$	$n_D^{20}$	$R_D^{20}$	$\eta_{20}$
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1.0623	88.7	1.5257	27.2	0.619
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.2048	104.8	1.6012	35.9	1.193
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1.3065	121.2	1.6612	44.8	2.416
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	0.9930 (0.99267 <sup>8)</sup> )	123.1	1.5078 (1.50633 <sup>8)</sup> )	36.7	0.8388
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.1061 (1.1140 <sup>8)</sup> )	139.4	1.5669 (1.56433 <sup>8)</sup> )	45.6	1.6596
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1.1971 (1.1253 <sup>8)</sup> )	155.7	1.6176 (1.58125 <sup>8)</sup> ) (1.62086 <sup>11)</sup> )	54.5	3.2099
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	1.2706 (1.16226 <sup>8)</sup> )	171.9	1.6591 (1.59147 <sup>8)</sup> )	63.4	5.9965

Tab. 2. Frequenzen der aufgenommenen Raman-Spektren in cm<sup>-1</sup>. Die in Klammern beigefügten Intensitäten sind geschätzt. Die Literaturhinweise beziehen sich auf Messungen früherer Autoren

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Lit.: 12, 13, 14, 15, 16).

119 (1d), 241 (3), 286 (1), 279 (1), 509 (7), 692 (9), 1419 (2d), 1436 (1d), 2814 (3), 2858 (3), 2913 (8), 2987 (5).

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Lit.: 13, 15, 17).

141 (0), 185 (4d), 218 (1d), 280 (3d), 442 (0), 486 (10), 694 (8), 951 (1), 1309 (0), 1408 (2d), 1424 (2d), 2812 (0)?, 2838 (0), 2911 (10), 2983 (8).

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

176 (0), 261 (2), 283 (2), 441 (10), 487 (9), 692 (7), 1404 (0).

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Lit.: 12, 13, 18, 19, 15).

98 (1), 116 (1), 176 (1), 198 (1), 256 (0)?, 284 (1), 326 (1), 358 (0)?, 366 (1), 445 (0)?, 509 (8), 523 (6), 642 (8), 669 (3), 758 (0), 969 (1), 1025 (1), 1051 (1), 1056 (0)?, 1185 (0)?, 1243 (1), 1259 (1), 1297 (0)?, 1369 (0), 1416 (2), 1449 (2d), 2862 (1), 2874 (1), 2908 (1), 2927 (5), 2963 (1), 2972 (4).

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Lit.: 13, 18, 15, 17).

157 (0d), 205 (0d), 272 (0d), 329 (0), 358 (0) Hg?, 486 (5d), 499 (1), 524 (0) Hg?, 644 (3), 668 (0), 763 (0), 1045(?) Hga, 1250 (?) Hg?, 1375 (0), 1417 (1), 2869 (1), 2908 (1), 2927 (3), 2962 (0).

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Lit.: 13).

163 (0), 209 (0), 278 (0), 329 (1), 364 (0) Hg?, 393 (00), 438 (4), 486 (5), 533 (0) Hg?, 641 (3), 668 (1), 1043 (?) Hga, 1251 (?) Hg, 1419 (1), 1452 (1), 2729 (1), 2787 (0), 2826 (0), 2871 (1), 2907 (2), 2926 (3), 2962 (1).

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>5</sub>.

158 (0), 220 (0), 277 (0), 329 (1), 367 (0) Hg?, 435 (5d), 456 (4), 488 (8d), 519 (1), 639 (4), 667 (1), 1043 (Hga), 1250 (Hga), 1250 (Hg?), 1416 (1), 1449 (1), 2729 (1), 2874 (1), 2908 (2), 2927 (2), 2963 (2).

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

493 (0), 659 (1d), 695 (1d)?, 769 (1d), 1004 (3), 1152 (0), 1177 (0), 1198 (0), 1232 (3d), 1601 (3d), 2916 (1d), 3066 (2d).

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

407 (0d), 437 (2d), 472 (2d), 611 (0), 694 (5?), 1000 (2), 1022 (0), 1104 (0), 1156 (0), 1177 (00), 1396 (00), 1581 (3d).

<sup>11)</sup> JE. N. GURJANOWA, JA. K. SSYRKIN und L. Ss. KUSINA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **85**, 1021 [1952], zit. nach C. **1953**, 1944; JE. N. GURJANOWA, JA. K. SSYRKIN und L. Ss. KUSINA, ebenda **86**, 107 [1952], zit. nach C. **1953**, 2420.

Die gefundenen Frequenzen des  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$  stimmen, abgesehen von kleinen Abweichungen, mit den in Tabelle 2 zitierten früheren Ergebnissen überein. Entsprechendes gilt für

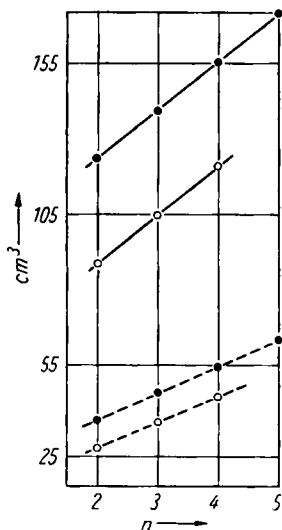


Abbildung 1. Molvolumina ( $V_{20}$  —) und Molrefraktionen ( $R_D^{20}$  ---) von Dialkylsulfanen als Funktionen der Molekülkettenlänge:  $\circ$   $(\text{CH}_3)_2\text{S}_n$ ,  $\bullet$   $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_n$

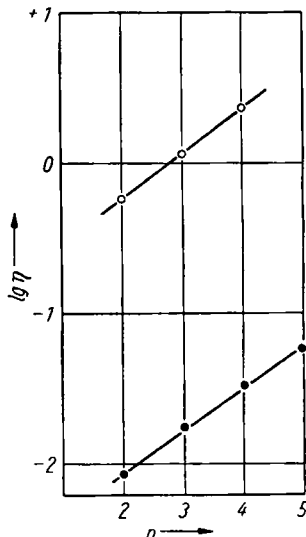


Abbildung 2. Viscositäten von Dialkylsulfanen als Funktionen der Molekülkettenlänge:  $\circ$   $(\text{CH}_3)_2\text{S}_n$  ( $\eta$  in cP),  $\bullet$   $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_n$  ( $\eta$  in P)

$(\text{CH}_3)_2\text{S}_3$ . Das Raman-Spektrum des  $(\text{CH}_3)_4\text{S}_4$  wurde erstmalig aufgenommen. Für  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$  wurden im wesentlichen die Angaben früherer Autoren bestätigt. Beim  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_3$  wurden für verschiedene Linien höhere Werte gefunden als bei den früheren Forschern. Auffallend ist ferner das Fehlen einiger Linien im Bereich des gelben Dubletts, die trotz langer Belichtungszeiten in dem völlig untergrundfreien Spektrum nicht ausgemacht werden konnten, so daß die Vermutung einer Verunreinigung der von den früheren Autoren untersuchten Substanzen naheliegt. Unsere Meßergebnisse an  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_4$  weichen von den Angaben früherer Autoren nicht unwesentlich ab. Auffallend ist bei BONINO<sup>13)</sup> das Auftreten einer sehr starken Frequenz bei  $476 \text{ cm}^{-1}$ , die bei uns fehlt. Da der elementare Schwefel diese Frequenz ebenfalls aufweist, ist eine Verunreinigung des Produktes von Bonino mit gelöstem elementarem Schwefel zu vermuten. Die Spektren der Stoffe  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_5$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}_2$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_4$  werden erstmalig mitgeteilt.

<sup>12)</sup> S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. 6, 5, 51, 275 [1931].

<sup>13)</sup> G. B. BONINO und R. MANZONI-ANSIDEI, Mem. R., Accad. Sci. Ist. Bologna, Cl. Sci. fisiche (IX) 1, 3 [1933/34].

<sup>14)</sup> L. MÉDARD und F. DÉGUILLON, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203, 1518 [1936].

<sup>15)</sup> R. VOGEL-HÖGLER, Acta physica austriaca 1, 311, 323 [1947].

<sup>16)</sup> W. REINECKE, Dissertat. Köln 1953, nicht veröffentlicht.

<sup>17)</sup> W. G. PAI, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. 9, 231 [1935].

<sup>18)</sup> P. DONZELOT und M. CHAIX, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202, 851 [1936]; J. Physique Radium 7, 36 [1936].

<sup>19)</sup> C. S. VENKATESWARAN und N. S. PANDYA, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 15, 390, 396, 401 [1942]; C. A. 36, 6904 [1942].

Aus den Tabellen und Abbildungen sind folgende Gesetzmäßigkeiten zu ersehen:

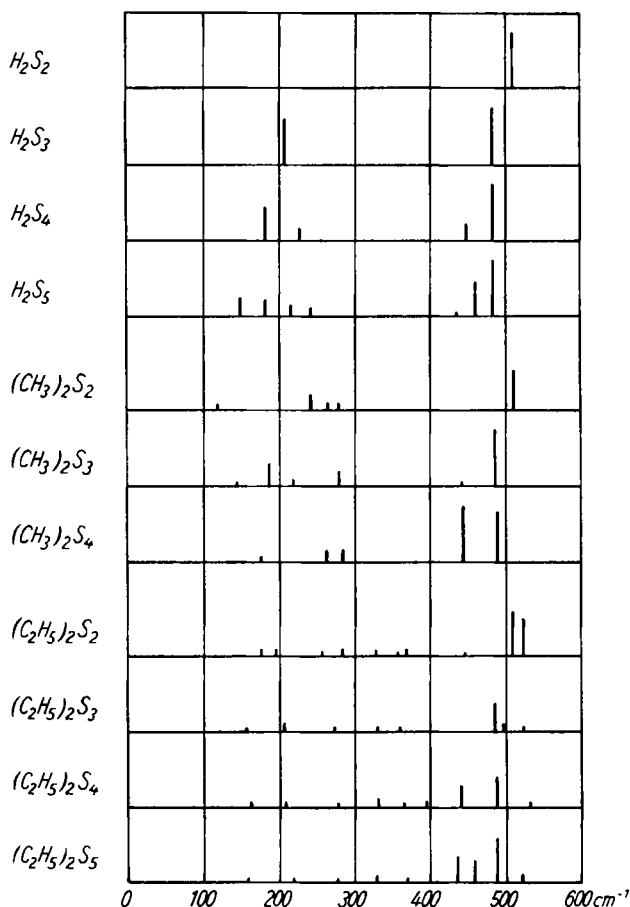
Innerhalb jeder Reihe wachsen sowohl die Molvolumina als auch die Lorentz-Lorenz-Refraktionen und die dekadischen Logarithmen der dynamischen Viscositäten linear mit der Zahl der gebundenen Schwefelatome an.  $V$  und  $R$  lassen sich aus Inkrementen für die Endgruppen  $R$  und für die Schwefelatome darstellen nach:

$$V_{M(CH_3)_2S_n} = 56.1 + 16.3 \cdot n$$

$$V_{M(C_2H_5)_2S_n} = 90.5 + 16.3 \cdot n$$

$$R_{M(CH_3)_2S_n} = 9.6 + 8.8 \cdot n$$

$$R_{M(C_2H_5)_2S_n} = 18.9 + 8.9 \cdot n$$



Abbild. 3. Raman-Spektren von Sulfanen<sup>20)</sup> und Dialkylsulfanen

Dieses Verhalten sowie die Werte der S-Inkrementen entsprechen in jeder Hinsicht den bei den Sulfanen und Chlorsulfanen erhaltenen Ergebnissen<sup>21)</sup>. Diese Tatsachen

<sup>20)</sup> XXX. Mitteil.: F. FEHÉR, W. LAUE und G. WINKHAUS, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 113 [1956].

<sup>21)</sup> XXXIV. Mitteil.: F. FEHÉR, W. LAUE und G. WINKHAUS, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 52 [1957].

sind ein Hinweis auf die strukturelle Verwandtschaft der Sulfane und organischen Sulfide und damit auf die gleichartig unverzweigte Kettenstruktur aller untersuchten Glieder der vorliegenden homologen Reihen. Die von unseren Werten abweichenden Dichten, Refraktionen und Viscositäten früherer Autoren sowie die daraus gezogenen Schlüsse beruhen offenbar auf dem Vorliegen unreiner Substanzen<sup>22)</sup>. Neuere Meßdaten von GURJANOWA e. a.<sup>11)</sup> stimmen mit unseren Werten annähernd überein.

Einen entsprechenden Befund über die Struktur der untersuchten Verbindungen liefern die Raman-Spektren. Sie beweisen die Individualität der dargestellten Stoffe und die Abwesenheit von gelöstem elementarem Schwefel. Abbild. 3 zeigt, daß im Gebiet der S—S-Frequenzen ganz ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie bei den Sulfanen vorliegen. Eine zusammenfassende Diskussion dieser Spektren kettenförmiger Schwefelverbindungen ist einer späteren Mitteilung vorbehalten. Bezüglich der Analogie zwischen den Spektren der Stoffe  $H_2S_n$  und  $R_2S_n$  sei hier vor allem auf die Übereinstimmung des spektralen Bildes im Gebiet der S—S-Valenzfrequenzen (um  $500\text{ cm}^{-1}$ ) hingewiesen.

Zusätzlich zu den geschilderten physikalischen Aussagen über einen kettenförmigen Bau der Verbindungen konnten wir durch Darstellung des  $(C_2H_5)_2S_5$  aus  $C_2H_5SH$  und  $S_3Cl_2$  (vgl. Versuchsteil) auch chemisch die unverzweigte Struktur des Pentasulfids belegen, da der kettenförmige Aufbau des  $S_3Cl_2$  bewiesen ist<sup>1)</sup>. Die von LEVI und BARONI<sup>8)</sup> gefundenen Isomeren des  $(C_2H_5)_2S_5$ , die einen wesentlichen Beweis für eine verzweigte Struktur darstellen würden, konnten wir nicht erhalten.

Die Untersuchungen werden unter Verwendung der von uns inzwischen dargestellten höheren Chlorsulfane auch auf höhere Homologe ausgedehnt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE (Fonds der Chemie) sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sofern die Substanzen höheren Temperaturen ausgesetzt wurden, geschah dies wegen der leichten Oxydierbarkeit der Stoffe nur in einer Stickstoffatmosphäre.

*Dimethyldisulfan* wurde nach STRECKER<sup>23)</sup> durch Methylierung von  $K_2S_2$  mit Dimethylsulfat in Methanol hergestellt. Ausbeute an Rohprodukt 62 % d. Th. Die Fraktionierung ergab ein farbloses Öl, Sdp.<sub>760</sub>  $112^\circ$ .

*Dimethyltrisulfan* wurde entsprechend aus  $K_2S_3$  gewonnen. Ausbeute an Rohprodukt 81 % d. Th.; die Fraktionierung des Rohproduktes ergab ein gelbliches Öl, Sdp.<sub>12</sub>  $59^\circ$ . — Ein durch Zersetzung von Dimethyltetrasulfan mit stark verdünnter  $Na_2CO_3$ -Lösung erhaltenes Produkt (Sdp.<sub>11,5</sub>  $57^\circ$ ) erwies sich nach dem Raman-Spektrum als identisch mit obigem Produkt.

*Dimethyltetrasulfan*: Methylmercaptan wurde nach F. ARNDT<sup>24)</sup> durch Überführen von Thioharnstoff mit Dimethylsulfat in S-Methyl-isothioharnstoffsulfat und Zersetzung des

<sup>22)</sup> Unter Berücksichtigung der präparativen Schwierigkeiten in der Handhabung der empfindlichen Substanzen sind diese Abweichungen in den experimentellen Daten durchaus verständlich.

<sup>23)</sup> W. STRECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1105 [1908].

<sup>24)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2236 [1921].

letzteren mit NaOH dargestellt. 38 g Mercaptan wurden in Anlehnung an P. CLAESSEN<sup>25)</sup> in absol. Äther gelöst und unter Rühren bei  $-60^{\circ}$  52 g frisch destilliertem  $S_2Cl_2$  in Äther so zugegeben, daß die Temperatur  $-40^{\circ}$  nicht überschritt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch einige Stunden bei Zimmertemperatur belassen. Das nach Abdampfen des Äthers anfallende Produkt (46 g) wurde destilliert. Die bei Sdp.<sub>1</sub>  $59^{\circ}$  übergehende hellgelbe Fraktion hatte die Zusammensetzung  $(CH_3)_2S_4$ .

*Diäthyldisulfan* wurde nach bekannter Vorschrift aus  $K_2S_2$  und Äthylbromid in Methanol dargestellt. Ausbeute an Rohprodukt 64 % d. Th.; das fraktionierte, sehr schwach gelbe Produkt siedet bei Sdp.<sub>13</sub>  $45^{\circ}$ .

*Diäthyltrisulfan* wurde entsprechend aus  $K_2S_3$  erhalten. Das Rohprodukt (Ausb. 55 % d. Th.) wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Durch Fraktionierung wurde daraus reines, schwach gelbes Trisulfid gewonnen: Sdp.<sub>11</sub>  $82.5^{\circ}$ . Außerdem fiel eine nicht unbeträchtliche Menge (ca. 25 % des Rohproduktes) an höheren Sulfiden an.

Die Substanz ist unter Normaldruck nicht destillierbar, sondern zersetzt sich oberhalb von  $187^{\circ}$  weitgehend in Diäthylsulfan und höhere, mit elementarem Schwefel vermischte Diäthylsulfane. Sie zeigt Thermochromie.

*Diäthyltetrasulfan* haben wir analog wie das Dimethyltetrasulfan dargestellt. Bei der Reaktion ist sorgfältig auf Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten. Zu 180 g Äthylmercaptan in 250 ccm  $CS_2$  ließ man bei Zimmertemperatur langsam 130 g  $S_2Cl_2$  in 250 ccm  $CS_2$  zutropfen. (Der erhebliche Mercaptanüberschuß ist notwendig, da evtl. nach der Reaktion noch vorhandenes  $S_2Cl_2$  nur schwer zu entfernen ist.) Anschließend wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad in Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüss. Mercaptans verblieb ein Rohprodukt (Ausb. 40 % d. Th.); Fraktionierung i. Hochvak. ergab reines Tetrasulfan vom Sdp.<sub>0,001</sub>  $45-50^{\circ}$ . Es ist grüngelb und riecht widerlich lauchartig. Nach dreimonatigem Aufbewahren hatten sich Zusammensetzung, physikalische Konstanten und Raman-Spektrum merklich verändert<sup>26)</sup>.

$C_4H_{10}S_4$  (186.4) Ber. S 68.81 Gef. S 68.01 Mol.-Gew. 182

Bei Destillation unter Normaldruck zersetzt sich die Substanz oberhalb von  $120-130^{\circ}$ . Destillationsversuche bei 12 Torr ergaben ein Gemisch von überwiegend  $(C_2H_5)_2S_3$  und etwas  $(C_2H_5)_2S_4$ .

*Diäthylpentasulfan*: a) In Anlehnung an LEVI und BARONI<sup>8)</sup> wurden 100 g *Diäthyltrisulfan* mit 21 g Schwefel 8 Stdn. im Bombenrohr auf  $200^{\circ}$  erhitzt. Das erhaltene Produkt war leuchtend rot. Die leichter flüchtigen Bestandteile wurden zunächst bei 12 Torr abgedampft. Anschließend wurde der Rückstand in einer von F. FEHÉR und H. J. BERTHOLD<sup>27)</sup> beschriebenen Apparatur für thermisch instabile Stoffe destilliert. Ausb. an  $(C_2H_5)_2S_5$  10 g (14 % d. Th.).

b) Unter Kühlung mit Eis gab man zu 25 g reinem  $S_3Cl_2$  (dargestellt nach l. c.<sup>1)</sup>) tropfenweise 24.2 g Äthylmercaptan und ließ das Gemisch nach beendeter Reaktion sich auf Zimmertemperatur erwärmen. Dann wurden die flüchtigeren Bestandteile bei 12 Torr abgedampft und der Rückstand i. Hochvak. fraktioniert. Ausb. 13.2 g  $(C_2H_5)_2S_5$  (40.4 % d. Th.); Sdp.<sub>0,001</sub>  $70-75^{\circ}$ .

$C_4H_{10}S_5$  (218.4) Ber. S 73.39 Gef. S 72.41 Mol.-Gew. 212 (a)

Gef. S 73.12 Mol.-Gew. 214 (b)

<sup>25)</sup> J. prakt. Chem. [2] 15, 214 [1877].

<sup>26)</sup> Somit konnte die Angabe von R. W. THOMAS und J. S. RIDING (J. chem. Soc. [London] 1923, 3274; 1924, 2460), daß  $(C_2H_5)_2S_4$  sofort nach seiner Bildung zerfällt, nicht bestätigt werden.

<sup>27)</sup> Chem. Ber. 88, 1634 [1955].

Die physikalischen Konstanten und Raman-Spektren der nach a) und b) dargestellten Produkte waren identisch. Die Darstellung nach b) ist einfacher, da die Reindestillation des Produktes unter a) erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Das Diäthylpentasulfan ist ein orangefarbenes Öl von lauchartigem Geruch. Es zersetzt sich oberhalb von  $110^{\circ}$ , ist gut löslich in  $\text{CS}_2$ , weniger gut in Alkohol. Bei Zimmertemperatur zersetzt es sich nach einigen Stunden langsam unter Schwefelabscheidung.

Der Versuch, das von LEVI und BARONI<sup>28)</sup> beschriebene isomere Diäthylpentasulfan (Sdp.<sub>26</sub>  $119^{\circ}$ ) durch Erhitzen von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  mit Schwefel und Umsetzung des Produktes mit Äthylmercaptan zu erhalten, gelang nicht. Die Destillation ergab wechselnde Mengen Diäthyltri- und -tetrasulfan. Die Darstellung aus reinem  $\text{K}_2\text{S}_5$  und Äthylbromid führte zu ähnlichen Ergebnissen<sup>28)</sup>.

*Dibenzyldisulfan* wurde analog dem Diäthyldisulfan durch Umsetzung von *Benzylchlorid* mit  $\text{K}_2\text{S}_2$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  erhalten. Die aus Methanol umkristallisierte farblose Substanz schmilzt bei  $70.5^{\circ}$  und zersetzt sich bei etwa  $200^{\circ}$ . Sdp.<sub>0.05–0.1</sub>  $142–148^{\circ}$  (teilw. Zers.).

*Diphenyltetrasulfan* wurde in Anlehnung an H. LECHNER<sup>29)</sup> aus *Thiophenol* und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  dargestellt, wie beim Dimethyltetrasulfan beschrieben wurde. Gelbgrüne Kristalle aus Äther, Schmp.  $35.3^{\circ}$ .

Die Schwefelanalysen wurden, mit einer kleinen Modifizierung, nach H. KREKELER<sup>30)</sup> durchgeführt. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol gemessen.

Die Dichten wurden pyknometrisch bestimmt. Zur Messung der Brechungsindices wurde ein Abbe-Refraktometer verwendet. Die kinematischen Viscositäten wurden mittels eines Ostwald-Viscosimeters ermittelt.

Die Raman-Spektren wurden mit der grünen Hg-Linie ( $5461 \text{ \AA}$ ) erregt.

---

<sup>28)</sup> R. W. THOMAS und J. S. RIDING, J. chem. Soc. [London] 1923, 3274.

<sup>29)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 422 [1925].

<sup>30)</sup> Angew. Chem. 56, 337 [1937].