

Prom. Nr. 2529

Über die Herstellung von Alkylsulfiden durch Friedel-Crafts'sche Synthese

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

RINALDO GIUSEPPE VITTORIO ROGGERO

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.
von Locarno (Kt. Tessin)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff
Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Juris-Verlag Zürich
1956

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern,
meiner lieben Frau
und meinen lieben Kindern
gewidmet**

Leer - Vide - Empty

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Heinrich Hopff,

möchte ich für die besondere Hingabe und unermüdliche Leitung dieser Arbeit
meinen besten Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. H. Pallmann und Herrn Dr. H. Bosshard vom Schweizeri-
schen Schulrat und der Martha-Gerdtzen-Selve-Stiftung schulde ich besonderen
Dank für Verständnis und Unterstützung in meiner oft schwierigen Lage.

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
EINLEITUNG	9
A) Die Friedel-Crafts'sche Reaktion	9
B) Theorien über den Reaktionsmechanismus	9
I. Die Reaktion in der aromatischen Chemie	9
II. Die Friedel-Crafts'sche Reaktion in der aliphatischen Chemie	11
C) Die Problemstellung	13
THEORETISCHER TEIL	14
A) Literaturübersicht	14
I. Allgemeines über die Reaktion von Schwefel und Aluminiumchlorid in der aromatischen Chemie	14
II. Allgemeines über die Trithionen	15
B) Die Versuchsergebnisse der Reaktion von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Schwefel und Aluminiumchlorid	18
a) Allgemeines	18
b) Die Reaktion	20
c) Die Charakterisierung der Produkte	21
d) Die Komplexverbindungen $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{S}$ und $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{S}$	21
e) Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus	22
A) Die Versuche mit n-Pentan	22
B) Die Entstehung des Dimethyltrithions	25
C) Die Versuche mit Cyclohexan	26
PRAKTISCHER TEIL	27
I. Kapitel	
A) Die Umsetzung von n-Pentan mit Schwefel und Aluminiumchlorid	27
1. Vorversuche bei Atmosphärendruck	27
2. Vorversuche bei erhöhter Temperatur	27
3. Versuch unter Zugabe von Salzsäuregas unter Druck	27
4. Versuch ohne Zugabe von Salzsäuregas	29
5. Die Bestimmung der entstandenen Menge Schwefelwasserstoff	32
6. Die Entstehung und Identifizierung des Propan	33
a) Entstehung von Propan während der Reaktion	33
b) Entstehung von Propan bei der Zersetzung des organisch-anorganischen Komplexes mit Wasser	35
7. Die Aufarbeitung der Versuche	37

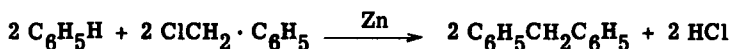
B) Die Isolierung der Produkte	40
1. Die gesättigten Sulfide	40
2. Die ungesättigten Sulfide	42
3. Die gesättigten und die ungesättigten Disulfide	44
4. Die Entstehung und Konstitutionsaufklärung des sek. Isoamylmerkaptans	46
a) Die C-Methylanalyse	46
b) Die Infrarot-Spektren von verschiedenen Merkaptanen	47
5. Die Isolierung des sek. Isoamylsulfids	51
6. Das 4, 5-Dimethyltrithion	51
a) Die Identifizierung des Dimethyltrithions	51
b) Die UV- und IR-Spektren des Dimethyltrithions	52
II. Kapitel	
Die Versuche mit n-Pentan und Schwefel allein	57
A) Allgemeines	57
B) Die Reaktion n-Pentan + Schwefel + Aluminiumchlorid bei 200°	57
Versuch I.	57
Die Untersuchungen des polymeren Stoffes im Versuch I mittels UV-Absorption	59
C) n-Pentan + Schwefel, ohne Katalysator, bei erhöhter Temperatur (310°)	60
Versuch II	60
1. Durchführung der Versuche	61
2. Aufarbeitung der Produkte	62
III. Kapitel	
Die Versuche mit Cyclohexan	67
A) Einleitung	67
1. Ausführung der Versuche	67
2. Der quantitative Verlauf der Reaktion mit Cyclohexan	70
1) Bleisulfidmenge	71
2) Die Gaskondensation in den Kühlspiralen	71
3) Die Versuchstabelle	72
3. Die Einwirkung des Schwefels und Aluminiumchlorids auf Cyclohexan bei langer Versuchsdauer	73
B) Schlusswort	75
IV. Kapitel	
Ueber die Komplexverbindungen $AlCl_3 \cdot 2S$ und $AlCl_3 \cdot 3S$	76
1. Versuche zur Erhaltung obiger Komplexverbindungen auf direktem Wege	76
2. Versuche zur Erhaltung der Komplexverbindung $AlCl_3 \cdot 3S$ auf indirektem Wege	77
ZUSAMMENFASSUNG	79
LEBENS LAUF	

EINLEITUNG

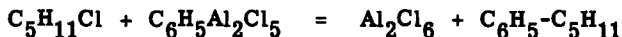
A) Die Friedel-Crafts'sche Reaktion

Die als "Zincke'sche" Synthese¹⁾ bekannte Reaktion ist wohl als Vorläuferin der Friedel Crafts'schen Reaktion anzusprechen, zumal sie nicht nur mit Halogenalkylen, sondern auch mit Säurechloriden bei aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen durchgeführt wurde.

Diese Reaktion ging in Gegenwart von Benzol, Benzylchlorid und Zn folgendermassen vor sich:



Friedel und Crafts²⁾ untersuchten die Einwirkung von AlCl_3 auf Amylchlorid und andere Alkylchloride, benützten aber dazu Benzol als Lösungsmittel. Sie erhielten ganz neue Produkte, nämlich Alkylbenzole und stellten folgende Reaktionsgleichung auf:



In Uebertragung dieser neuen Erkenntnis auf Carbonsäurechloride gelang es ihnen auch bald, in analoger Weise Ketone zu synthetisieren.

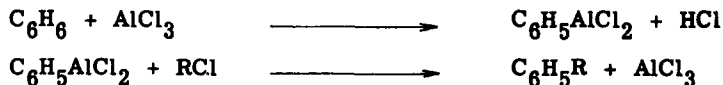
Unter der Friedel-Crafts'schen Reaktion versteht man heute allgemein die Umsetzung von organischen Verbindungen mit beweglichen Halogenatomen, wie sie in Acylhalogeniden, Alkylhalogeniden und Halogenycloparaffinen vorliegen, oder von Säureanhydriden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Substitutionsprodukten unter der Einwirkung von AlCl_3 .

Trotzdem diese Reaktion über ein halbes Jahrhundert bekannt und sehr intensiv bearbeitet worden ist, konnte sich bisher noch keine allseits anerkannte Auffassung über den Reaktionsverlauf durchsetzen.

B) Theorien über den Reaktionsmechanismus

I. Die Reaktion in der aromatischen Chemie

Verley³⁾ nahm an, dass die Friedel Crafts'sche Reaktion auf der Bildung von metallorganischen Zwischenverbindungen beruht, z. B. nach folgender Gleichung:

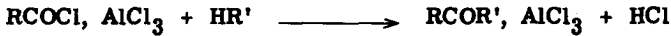


1) T. Zincke: B. 6, 137-139 (1873).

2) C. Friedel und M. Crafts: C.r. 84, 1392-1394 (1877).

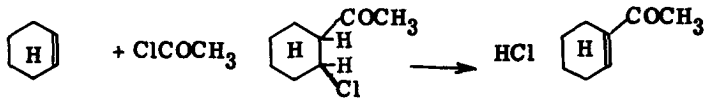
3) A. Verley: Bl. 17 (III), 906-914 (1897).

Perrier⁴⁾ und besonders Böeseken⁵⁾ stellten folgende Regel auf:
Ketone bilden sich aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden unter Verbrauch von molekularen Mengen AlCl_3 nach folgender Gleichung:



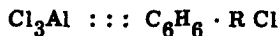
Tiefer dringt Wieland⁶⁾ in das Wesen der Friedel Crafts'schen Reaktion ein, ausgehend von den Versuchen Darzens⁷⁾.

Wieland⁶⁾ konnte experimentell einwandfrei den Beweis liefern, dass die Reaktion von Cyclohexan mit Acetylchlorid und AlCl_3 nach folgendem Schema verläuft:



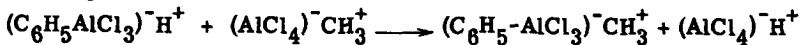
indem er das (Chlor-2-cyclohexyl-1)-methylketon isolieren konnte. Die katalytische Funktion des Aluminiumchlorids, das sich mit beiden Teilnehmern der Reaktion getrennt zu vereinigen vermag, führte er auf eine Komplexverbindung mit dem Säurechlorid zurück. Dadurch wird eine Lockerung der Bindung zwischen Chlor und Acylrest und damit ihre Additionsfähigkeit an ungesättigte Verbindungen der aromatischen bzw. hydroaromatischen Reihe herbeigeführt.

Schaarschmidt⁸⁾ nahm an, dass bei den Friedel Crafts'schen Synthesen der aromatische Kohlenwasserstoff durch AlCl_3 aktiviert wird. Es bilden sich primäre Komplexe, bestehend aus Metallchlorid, Kohlenwasserstoff und Addend nach folgendem Schema:



Prins⁹⁾ nahm an, dass sich das AlCl_3 nur an ein Kohlenstoffatom des Benzols anlagert, unter Bildung der Komplexverbindung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-AlCl}_3)\text{H}$, die dann in die Ionen $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-AlCl}_3)^-$ und H^+ dissoziiert, wodurch das Wasserstoffion aktiv wird.

Die Reaktion mit Benzol ist durch einen Ionenaustausch nach folgender Formulierung erklärbar:



Walker¹⁰⁾ und Dougherty¹¹⁾ unterstützten im Wesentlichen die Auffassung von Prins⁹⁾. Sie begründeten die Annahme der Bildung von Verbindungen des Aluminiumchlorids mit den Halogenverbindungen damit, dass sich die e-Schale des Aluminiums zu einem Oktett ausbildet:

4) G. Perrier: B. 33, 815-816 (1900).

5) I. Böeseken: R. 23, 98-109 (1904).

6) H. Wieland u. a.: B 55, 2246-2255 (1922).

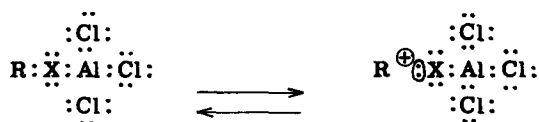
7) G. Darzens: C. r. 150, 707-710 (1910).

8) A. Schaarschmidt: ang. Ch. 37, 286-288 (1924).

9) H. J. Prins: Chem. Weekblad 24, 615 (1927).

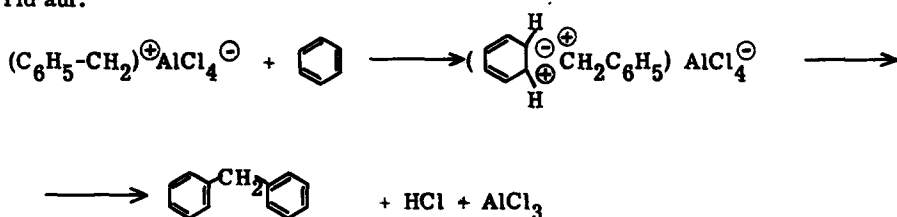
10) J. W. Walker: Soc. 84, 1082-1098 (1904).

11) G. Dougherty: Am. Soc. 51, 576-580 (1929).



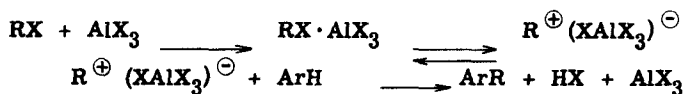
Es ist das Verdienst von Wohl und Wertyporoch ¹²⁾, anhand von geeignetem Versuchsmaterial die verschiedenen Theorien überprüft zu haben. Durch Leitfähigkeitsmessungen wurde festgestellt, dass Aluminiumhalogen-Verbindungen mit Benzol im Aether als Lösungsmittel keine leitenden Komplexe bilden. Diese Autoren weisen nach, dass die Bildung eines ternären Komplexes aus den beiden Reaktionskomponenten und Aluminiumchlorid die Grundbedingung für die Kondensation ist.

Dilthey ¹³⁾ stellte folgendes Reaktionsschema für Benzol und Benzylchlorid auf:



Baddeley ¹⁴⁾ stellte in sehr moderner Weise, wie übrigens auch Alexander ¹⁵⁾ die verschiedenen Aspekte der Friedel-Crafts'schen Reaktion dar. Sie fassten die Friedel-Crafts'sche Reaktion als eine Ionenreaktion auf, wobei diese durch eine katalytische kationoidische Substitutionsreaktion zu Ende geführt wird.

Bei der Reaktion $\text{ArH} + \text{RX} + \text{AlCl}_3$ nimmt Baddeley ¹⁴⁾ einen ternären Komplex an. Dieser Komplex dient selber als Katalysator und verursacht neben der Hauptreaktion auch Isomerisierungs- und Polymerisationsreaktionen.



II. Die Friedel-Crafts'sche Reaktion in der aliphatischen Chemie

Da die Friedel-Crafts'schen Reaktionen früher ausschliesslich mit aromatischen bzw. hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt wurden, schien diese Reaktion ein Monopol der aromatischen bzw. hydroaromatischen Chemie zu sein.

12) A. Wohl & E. Wertyporoch: B. 64, 1357-1369 (1931).

13) W. Dilthey: B. 71, 1350-1353 (1938).

14) D. Baddeley: Quart. Rev. VIII, 355 (1954).

15) E. R. Alexander: Ionic organic reactions, sec. print. July 1951, S. 259-265.

Es war aus diesem Grunde überraschend, als Hopff¹⁶⁾ zeigen konnte, dass die gesättigten aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe die Friedel-Crafts'sche Reaktion ebenso leicht eingehen, wie die aromatischen.

Die Reaktion erfolgt dabei schon unter so milden Bedingungen, bei denen sonst - ohne Mitwirkung von wasserfreiem AlCl_3 - keine Umsetzungen festzustellen sind.

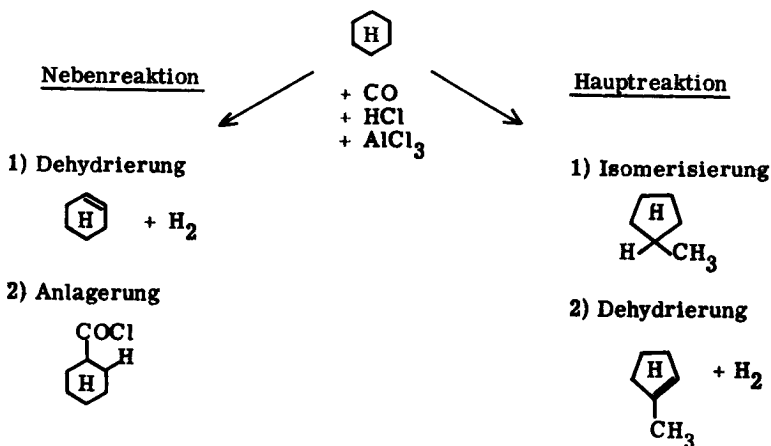
Nach diesen Versuchen erschien es sehr wahrscheinlich, dass das Wesen der Friedel-Crafts'schen Reaktion in der Auflockerung des Halogenatoms im Säurechlorid und eines Wasserstoffatoms im Kohlenwasserstoff besteht. In gemeinsamen Arbeiten von Hopff und Nenitzescu¹⁷⁾ wurde die Entstehung dieser Verbindungen aufgeklärt. Besonders eingehend wurde dabei die Einwirkung von Kohlenoxyd auf n- und iso-Butan und Cyclohexan untersucht.

Es tritt unter der Einwirkung von wasserfreiem AlCl_3 eine Dehydrierung der gesättigten Kohlenwasserstoffe ein. Damit trifft die von Wieland⁶⁾ gegebene Erklärung auch bei den Kohlenwasserstoffen zu, obwohl AlCl_3 unter den milden Reaktionsbedingungen für sich allein noch keine Veränderung der Kohlenwasserstoffe bewirkt. Dies deutet darauf hin, dass die dehydrierende Wirkung der Komplexverbindungen aus Säurechloriden und wasserfreiem Aluminiumchlorid viel stärker sein muss als die von wasserfreiem Aluminiumchlorid allein.

Die Bildung einer flüssigen Komplexverbindung aus wasserfreiem AlCl_3 , Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff und Kupferchlorür wurde von Hopff¹⁷⁾ bewiesen.

Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf die gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe verläuft demnach über die Zwischenstufe des Säurechlorids, das durch den bei der Dehydrierung des Ausgangsmaterials gebildeten Wasserstoff zum Aldehyd reduziert wird, der sich anschliessend durch das wasserfreie AlCl_3 in das isomere Keton umlagert.

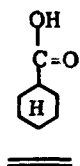
Aus der Reaktion mit Cyclohexan, die das folgende Schema wiedergibt, entsteht das 1-Methylcyclohexanon und als Nebenprodukt die Cyclohexancarbonsäure:



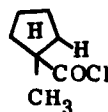
16) H. Hopff: B. 64, 2739-2748 (1931).
 B. 65, 482-484 (1932).
 Ang. Ch. 49, 553-554 (1936).
 Brit. C. A. B., 255 (1938).
 Ang. Ch. 61, 183-185 (1949).

17) H. Hopff, C. D. Nenitzescu u. Mi. B. 69, 2244-2251 (1936).

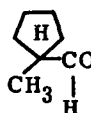
3) Verseifung



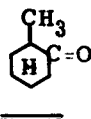
3) Anlagerung



4) Hydrierung



5) Umlagerung



N.B. Abschnitt A) und B) dieser Einleitung stellen eine Zusammenfassung der wichtigsten Zitate dar aus dem Buch von Georg Kränzlein: Aluminiumchlorid in der org. Chemie, 3. Auflage 1939, ergänzt durch andere und modernere Ansichten.

C) Die Problemstellung

Wie aus der folgenden Literaturübersicht hervorgeht, war die Umsetzung von Schwefel, Chlorschwefel, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und Schwefeldioxyd mit Aluminiumchlorid und aromatischen Verbindungen seit längerer Zeit als Friedel-Crafts'sche Reaktionen¹⁸⁾ bekannt.

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob obige Schwefelreaktionen auch mit aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffen möglich sind.

Tatsächlich lieferten Pentan, als Vertreter der kettenförmigen Paraffine, und Cyclohexan, als Vertreter der cyclischen Kohlenwasserstoffe, bei der Umsetzung mit Schwefel neben Schwefelwasserstoff verschiedene gesättigte und ungesättigte Sulfide und Disulfide, sowie das Dimethyltrithion.

Die Arbeit ging von Reaktionen aus, welche mit Chlorschwefel, Thionylchlorid und Sulfurylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid und gesättigten Kohlenwasserstoffen durchgeführt wurden.

Viele zur Verfügung stehende Paraffine wurden diesen Reaktionen unterworfen (vom Pentan ausgehend über die cyclischen Paraffine bis zum Polyäthylen). Diese Stoffe gingen unter Salzsäuregasentwicklung stürmische spontane Reaktionen ein. Die Reaktionsprodukte waren aber nicht einheitlich; meistens trat neben der Hauptreaktion (z. B. mit Sulfurylchlorid Bildung der entsprechenden Sulfone) auch eine Chlorierung ein.

Diese Reaktionen wurden deswegen nicht weiter untersucht.

18) C. Friedel u. J. M. Crafts: A.Ch. (6) 1, 450-532.
(6) 14, 434-467.

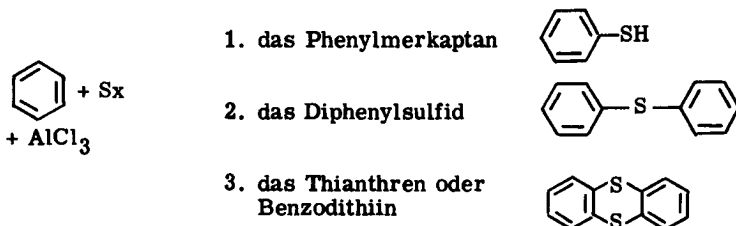
THEORETISCHER TEIL

A) Literaturübersicht

I. Allgemeines über die Reaktion von Schwefel und Aluminiumchlorid in der aromatischen Chemie

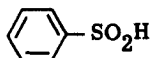
Die ersten Chemiker, welche Umsetzungen von Schwefel oder Schwefelderivaten mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid ausführten, waren Friedel und Crafts¹⁹⁾ selbst. Ihre erste Reaktion in dieser Richtung wurde mit Chlorschwefel durchgeführt, die zweite mit Schwefel allein.

Sie arbeiteten unter Rückfluss bei Siedetemperatur der entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe und erhielten in beiden Fällen mit Benzol 3 Hauptprodukte:

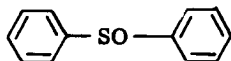


+ die entsprechende Menge Schwefelwasserstoff.

Dieselben Autoren²⁰⁾ und andere²¹⁾ bearbeiteten die weiteren Reaktionen mit Schwefeldioxyd. Sie gelangten zu der Phenylsulfinsäure:



Colby und Loughlin²²⁾ konnten in der gleichen Richtung das Diphenylsulfoxid isolieren:



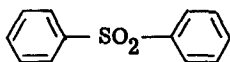
19) C. Friedel & J. M. Crafts: A.Ch. (6), 1, 450-532;
(6), 14, 434-467.

20) C. Friedel & J. M. Crafts: B. (2), 30, 1 (1878).

21) u. a. E. Knoevenagel u. J. Kenner: B. 41, 3315-3322.

22) C. E. Colby u. M. Loughlin: B. 20, 195.

Schonberg²³⁾ erhielt das gleiche Sulfoxyd mit Thionylchlorid. Ruff²⁴⁾ stellte, ausgehend von Sulfurylchlorid und Benzol u. a. das Diphenylsulfon her:



Aus Toluol, Pyrosulfurylchlorid und $AlCl_3$ isolierten Steinkopf und Mitarbeiter²⁵⁾ die p-Toluylsulfonsäure, das p- und o-Chlortoluol und das pp'-Ditoluylsulfon. Böeseken²⁶⁾, Krafft & Lyons²⁷⁾, Fries & Vogt²⁸⁾, Fleischer & Stemmer²⁹⁾, sowie Bergmann & Tschudnowsky³⁰⁾ stellten Thianthren nach der ersten Methode von Friedel & Crafts mit Chlorschwefel dar.

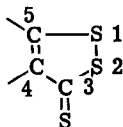
Genvresse³¹⁾ arbeitete beide Methoden (mit S_2Cl_2 und S) mit dem Ziel durch, eine saubere und durchsichtige Durchführung der Reaktion zu ermöglichen.

Böeseken²⁶⁾, Glass & Reid³²⁾ und besonders Dougherty mit Hammond³³⁾,³⁴⁾ und Haas³⁵⁾ studierten eingehend diese allgemeine Reaktion. Sie stellten die Schwankungen der Ausbeute des Diphenylsulfids und des Thianthrens nach den Verhältnissen der beteiligten Komponenten fest.

II. Allgemeines über die Trithionen

Bei der Reaktion von Pentan mit Schwefel und Aluminiumchlorid entsteht neben Sulfiden und Disulfiden auch das Dimethyltrithion.

In den Trithionen kommt ein 5-Ring mit folgender Struktur als Grundgerüst vor:



23) A. Schonberg: B. 56, 2275 (1923).

24) O. Ruff: B. 35, 4453-4470 (1902).

25) W. Steinkopf & K. Buchheim: B. 54, 2963-2968 (1921).

26) J. Böeseken: R. 24, 209-222 (1905).

27) F. Krafft & R. E. Lyons: B. 29, 435-443 (1896).

28) K. Fries & W. Vogt: A. 381, 312-337 (1911).

29) K. Fleischer & J. Stemmer: A. 422, 267 (1921).

30) E. Bergmann & M. Tschudnowsky: B. 65, 461-463 (1932).

31) P. Genvresse: Bl. (3) 15, 409, 1038 (1896);

(3) 17, 100 (1897).

32) A. B. Glass & E. Reid: C. 1930 I, 686.

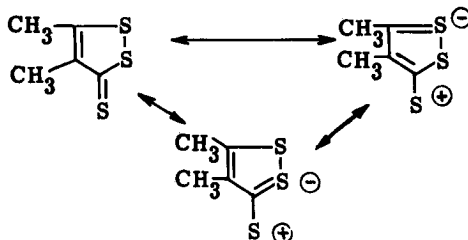
33) G. Dougherty & P. O. Hammond: J. Am. Soc. 57, 117 (1935).

34) G. Dougherty & P. D. Hammond: J. Am. Soc. 61, 80-81 (1939).

35) G. Dougherty & O. Haas: J. Am. Soc. 59, 2469 (1937).

Dieser Ring der Summenformel C_3S_3 besitzt aromatischen Charakter. Aehnlich wie Benzol, Pyridin - und besonders das näher verwandte Thiophen - besitzt dieser 5-Ring ein Sextett von 6π -Elektronen. Im Thiophenring stammen 2 aus dem Schwefel und 4 aus den zwei Doppelbindungen. Hier stammt ein Paar von π -Elektronen je aus einem Schwefelatom, die letzten 2 π -Elektronen aus der Doppelbindung. Dieser Ring besitzt somit 6π -Elektronen, welche einen stabilen Kern bilden. Als Mesomerie-Formeln kommen folgende in Betracht:

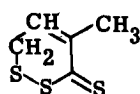
36)



Nach der Genfer Nomenklatur würde das Molekül im Falle des Dimethyltrithions mit Dimethyl (4, 5), Dithia (1, 2), Cyclopenteno (4, 5), Thion (3) bezeichnet.

Ueber die Konstitution dieses Ringes bestehen keine Zweifel mehr. Verschiedene Autoren wie Böttcher und Lüttringhaus³⁷⁾, Selker und Kemp³⁸⁾, Lozac'h und Gaudin³⁹⁾, Lüttringhaus und Cleve⁴⁰⁾, Wessely und Siegel⁴¹⁾ brachten klare Beweise.

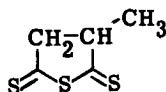
Böttcher und Lüttringhaus³⁷⁾ stellten ursprünglich für das Dimethyltrithion die Formel eines 6-Ringes aus:



welche aber kurz darauf verlassen wurde.

Sie führten mit Hydroxylamin die Thiongruppe in ein Oxim über.

Selker und Kemp³⁸⁾ stellten folgende thiophenähnliche Formel auf:



36) F. Klages: Lehrbuch der org. Chemie I (2), (1953), S. 902.

37) B. Böttcher, A. Lüttringhaus: A. 557, 89 (1947).

38) M. Selker, A. Kemp: Ind. Eng. Chem. 39, 895 (1947).

39) O. Gaudin, N. Lozac'h: C. r. 224, 577 (1947).

40) A. Lüttringhaus, W. Cleve: A. 575, 112 (1951).

41) F. Wessely und A. Siegel: M. 82, 607 (1951).

Lozac'h und Gaudin³⁹⁾ oxydierten die Thiongruppe mittels KMnO_4 in Aceton zur Ketogruppe, ferner stellten sie mit HgCl_2 und SnCl_4 Komplexverbindungen her.

Lüttringhaus und Cleve⁴²⁾, sowie Wessely und Siegel⁴³⁾ machten Molekulargewichtsbestimmungen und oxydierten die zwei vorhandenen Methylgruppen zu Essigsäure nach der C-Methyl-Gruppenbestimmung von Kuhn-Roth⁷⁵⁾. Die letzteren führten den Nachweis der Thiongruppe mittels Jodazidreaktion nach Feigl⁴⁵⁾. Somit fielen die Monomethyl- und die 6-Ring-Formeln ausser Betracht.

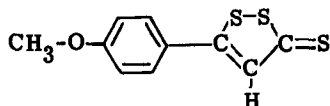
Wessely und Siegel⁴³⁾ studierten eingehend die Trithion-Entstehung aus Sulfiden und Disulfiden, unter Zugabe von Schwefel bei erhöhter Temperatur (220-240°). Sie stellten, obwohl sie vom n-Amylsulfid ausgingen, Isomerisierung der Kette fest. Interessant ist, dass sie dabei das Isoamylmerkaptan als leichtflüchtiges Spaltungsprodukt erhielten. Sie sind die einzigen, welche von gesättigten Körpern ausgegangen sind, denn man glaubte, die Reaktion sei wenigstens an das Vorhandensein einer Doppelbindung gebunden.

Die $\text{>C}_3\text{S}_3$ -Gruppierung wurde erstmals von Erdmann⁴⁴⁾ bei der Schwefelung des Linalools und Vulkanisierung des Kautschuks durch seine Thiozonid-Hypothese in Erwägung gezogen.

Manseau⁴⁶⁾ (1922) und Böttcher⁴⁷⁾ (1940) stellten als erste die Trithionen her.

Gaudin⁴⁸⁾ führte die Reaktion erstmals mit Anethol durch.

Lozac'h und Gaudin⁴⁹⁾ machten den Versuch mit Estragol (isom. des Anethols) und bekamen die gleiche Verbindung:



Das Dimethyltrithion wurde unter Einwirkung von Schwefel und erhöhter Temperatur (220-240°) erstmals von Bargaglia⁵⁰⁾ erhalten, ausgehend von Valeraldehyd, aber als solches nicht erkannt. Selker und Kemp⁵¹⁾ stellten es her aus 2-Methylbuten, Böttcher, Lüttringhaus⁵²⁾ und andere⁵³⁾ aus verschiedenen ungesättigten Verbindungen wie Isopren, R-Allyl (aus Propen stellten dieselben das Trithion dar), ungesättigten Säuren und ungesättigten Polysulfiden, Böttcher⁵⁴⁾ aus ungesättigten Säureestern, schliesslich Wessely und Siegel⁵⁵⁾ wie erwähnt aus gesättigten Sulfiden, Disulfiden und sogar aus Alkoholen. Alle diese Autoren geben einen Smp. von 96-97° an.

42) A. Lüttringhaus, W. Cleve: A 575, 112 (1951).

43) F. Wessely u. A. Siegel: M. 82, 607 (1951).

44) H. Erdmann: A. 362, 134.

45) F. Feigl: Mikrochem. 15, 1, (1934).

46) A. Manseau: Bl. Trav. Pharm. 60, 115 (1922).

47) B. Böttcher: F.P. 871802 (1941).

48) O. Gaudin: F.P. 529492 (1947).

49) N. Lozac'h u. O. Gaudin: C.r. 224, 577 (1947).

50) G. A. Bargaglia: B. 17, 2654 (1884).

51) M. Selker u. A. Kemp: Ind. Eng. Chem. 39, 895 (1947).

52) B. Böttcher, A. Lüttringhaus: A. 557, 89 (1947).

53) A. Lüttringhaus, B. König, B. Böttcher: A. 560, 201 (1948).

54) B. Böttcher: B. 81, 376 (1948).

55) F. Wessely u. A. Siegel: M. 82, 607 (1951).

B) Die Versuchsergebnisse der Reaktion von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Schwefel und Aluminiumchlorid

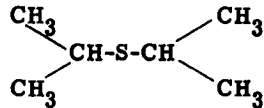
a) Allgemeines

Als gesättigte Kohlenwasserstoffe dienten n-Pentan und Cyclohexan. Von diesen beiden Ausgangsstoffen wurden Versuchsreihen durchgeführt.

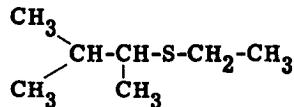
Als Endprodukte wurden bei der Umsetzung mit n-Pentan neben Schwefelwasserstoff folgende Körper isoliert:

an gesättigten Sulfiden:

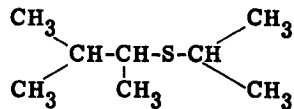
I. das Diisopropylsulfid



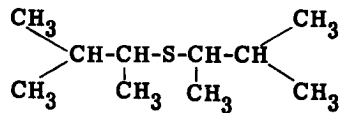
II. das sek. Isoamyläthylsulfid



III. das sek. Isoamylisopropylsulfid

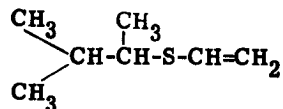


IV. das sek. Isoamylsulfid

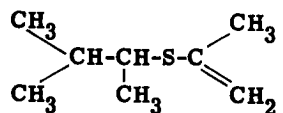


an ungesättigten Sulfiden:

V. das sek. Isoamylvinylsulfid

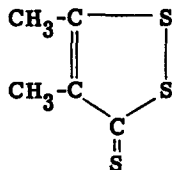


VI. das sek. -Isoamylisopropensulfid

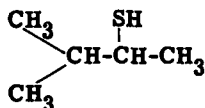


daneben entstand:

VII. das Dimethyltrithion



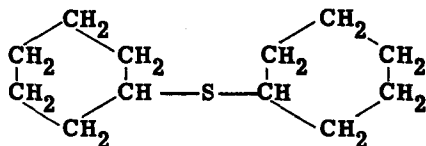
Es wurden dazu 3 Gruppen von gesättigten und ungesättigten Disulfiden isoliert, welche bei der Reduktion Isoamylmerkaptan (2) lieferten:



Alle diese Produkte sind im praktischen Teil näher beschrieben.

Die Umsetzung von Schwefel und Aluminiumchlorid mit Cyclohexan lieferte neben Schwefelwasserstoff und einigen von einander untrennbaren Stoffen hauptsächlich:

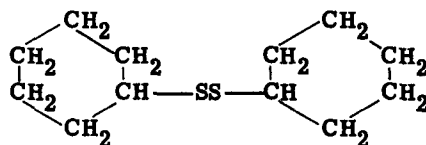
VIII. das Dicyclohexylsulfid



welches zum entsprechenden Sulfon oxydiert wurde.

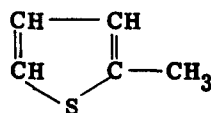
Bei der Umsetzung der Schwefel-Aluminiumchlorid-Komplexverbindung der Formel $\text{AlCl}_3\text{3S}$ mit Cyclohexan isolierte man:

IX. das Dicyclohexyldisulfid



Aus der Reaktion von n-Pentan mit Schwefel allein bei erhöhter Temperatur isolierte man:

X. das α -Methylthiophen:



dieses wurde zur α -Thiophencarbonsäure oxydiert.

Diese Reaktionen sind stark abhängig von der Struktur des angewandten Schwefels. Amorpher Schwefel (Schwefelblumen) reagiert mit Pentan nicht; Cyclohexan nur langsam; dagegen reagiert kristalliner Schwefel glatt.

Um diese Reaktion durchzuführen, muss man die Schwefelblumen deshalb in eine kristalline lösliche Form überführen. Das geschieht am ein-

fachsten durch Schmelzen des Schwefels und Giessen desselben auf kalte Platten. Es entsteht dabei der höher schmelzende monokline Schwefel mit wenig orthorhombischem Schwefel vermischt (Smp. 117° korr.)⁵⁶). Die Reaktion geht auch mit reinem monoklinem Schwefel, erhalten durch Umkristallisieren dieses Gemisches aus Benzol (Smp. 119° korr.).

Bei Pentan muss man bei Temperaturen von $90-110^{\circ}$ max. im Autoklaven arbeiten; dabei treten Drucke zwischen 15 und 51 atü auf; bei tieferen Temperaturen tritt keine Reaktion ein. Die Reaktionsdauer beträgt einige Stunden.

Bei Cyclohexan verläuft die Reaktion bei dessen Siedetemperatur. Die Reaktionsdauer beträgt bei Benützung von Schwefelblumen 6 - 8 Tage, mit monoklinem Schwefel 2 - 3 Tage.

Die Isomerisierungserscheinungen der beiden Versuchsreihen sind verschieden. Pentan ist viel stärkeren Isomerisierungs- und sogar Aufspaltungsreaktionen als Cyclohexan unterworfen, denn im Pentan ist die Unstabilität der Kohlenwasserstoffkette in Gegenwart von Aluminiumchlorid schon bei tiefer Temperatur viel grösser⁵⁷), ⁵⁸). Cyclohexan lässt sich in Gegenwart von Aluminiumchlorid nur unter schärferen Bedingungen isomerisieren,⁵⁹). Rührung (100-150 U/Min.), sowie längere Reaktionsdauer und Erhöhung der Temperatur verursachen bei beiden Reaktionen stärkere Isomerisierungserscheinungen.

b) Die Reaktion

Wie aus dem Reaktionsmechanismus hervorgeht, reagieren zwei Mole Kohlenwasserstoff mit zwei Gramm Atomen Schwefel und einem Mol Aluminiumchlorid, unter Bildung von je einem Mol Dialkylsulfid und Schwefelwasserstoff. Eine Entwicklung von Salzsäuregas wurde dabei nur in minimalen Spuren oder überhaupt nicht wahrgenommen. Man könnte auch Merkaptane erwarten; solche wurden aber nicht festgestellt.

Während der Reaktion bildet sich allmählich ein vollkommen flüssiger, brauner, anorganisch-organischer Komplex, der ungefähr (im Falle von Cyclohexan) nach 2-3 Stunden erstmals in winzigen Tröpfchen ersichtlich ist. Diese flüssige Phase vergrössert sich mit dem Fortschreiten der Reaktion immer mehr, bis zum völligen Verschwinden des Schwefels, unter kontinuierlicher Abgabe von Schwefelwasserstoffgas, welche das Maximum nach ca. 12 Stunden erreicht.

Arbeitet man mit einem Ueberschuss von Kohlenwasserstoff, so löst sich der Komplex (solange dieser mit Wasser nicht zerstört wird) nicht im Kohlenwasserstoff, welcher darüber schwimmt. Die Sulfide, die gewöhnlich in Cyclohexan löslich sind, werden im Komplex verankert, sodass der Ueberschuss an Kohlenwasserstoff während der ganzen Reaktion absolut frei von Sulfiden bleibt.

Der überschüssige Kohlenwasserstoff kann bei Rührung oder langer Reaktionsdauer durch das Aluminiumchlorid oder durch den anorganisch-organischen Komplex isomerisiert werden; bleibt aber auch bei einer sehr langen Reaktionsdauer vollständig frei von Sulfiden (Reaktionsdauer 30 Tage).

56) E. Riesenfeld: Lehrbuch der Anorg. Chemie (1946), S. 168.

57) C. A. Thomas: Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry (1941), S. 738, 820.

58) V. N. Ipatieff u. a.: Am. Soc. 58, 913-915 (1926).

Oil Gas Journ. 37, (46), 86-93 (1939).

59) C. D. Nenitzescu u. I. P. Cantuniari: B 66, 1097-1100 (1933).

Nach der Reaktion wird die Komplexverbindung mittels Wasser zersetzt. Diese Operation ist besonders sorgfältig durchzuführen (unter starkem Rühren und Kühlen mit Eiswasser), denn zu hohe Zersetzungstemperaturen bedingen eine grössere Isomerisierungserscheinung. Benützt man zur Kühlung eine Kochsalz-kältemischung, so ist die Reaktionstemperatur für die Zerstörung des Komplexes zu niedrig und es erfolgt keine Zersetzung des Komplexes.

c) Die Charakterisierung der Produkte

Die erhaltenen Sulfide wurden durch fraktionierte Destillation am Wasserstrahl - und am Hoch - Vakuum voneinander getrennt, während das Dimethyltrithion durch Umkristallisation und Sublimation isoliert und gereinigt wurde.

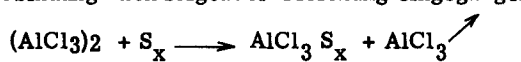
Die Identifizierung der Körper erfolgte einerseits auf Grund der physikalischen Eigenschaften, wie Siedepunkt und Brechungsindex (bei den flüssigen Sulfiden) oder Schmelzpunkt und Sublimationspunkt (beim Dimethyltrithion), andererseits durch Mikroanalysen der einzelnen Körper, ihrer Derivate und durch Infrarotspektren. Die Oxydation der Sulfide zu den entsprechenden Sulfonen und die Identifizierung der einzelnen Derivate mittels Mikroanalyse und Infrarotspektren wurde zusätzlich ausgeführt. Zur analytischen Untersuchung der ungesättigten Sulfide bediente man sich der Bromanlagerung an der Doppelbindung; als Kontrollanalysen wurden Mikrohydrierungen mit Plationoxyd und Wasserstoff gewählt.

Die Entstehungsreaktion des Dimethyltrithions wurde mit UV - Spektrum untersucht. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte nach Rast. Die entgültige Formulierung des Dimethyltrithions und des Dicyclohexylmonosulfids wurde mittels der C-Methylgruppenbestimmung durch Oxydation nach Kuhn - Roth ermittelt. Die Konstitutionsaufklärung des grössten Teils der Sulfide erfolgte durch reduktive Spaltung der entsprechenden Disulfide zu dem sek. Isoamylmerkaptan. Schliesslich erfolgte die Konstitutionsaufklärung dieses letzteren durch Partialsynthese der möglichen Amylmerkaptane. Zum Vergleich dieser einzelnen Merkaptane diente das IR - Spektrum.

d) Die Komplexverbindungen $AlCl_3 \cdot 2S$ und $AlCl_3 \cdot 3S$.

Es ist wahrscheinlich, dass der Schwefel in der Friedel - Crafts'schen Reaktion primär Komplexe bildet, was die Aufstellung eines plausiblen Reaktionsmechanismus ermöglicht. Um diese Annahme zu belegen, wurden Versuche zur Darstellung der genannten Komplexe unternommen.

Die Versuche, diese Verbindungen auf direktem Wege zu erhalten, ergaben als Resultat keine aus dem Versuch abtrennbaren Verbindungen, doch die beobachtete Sublimation von beträchtlichen Mengen Aluminiumchlorid bei Normaldruck und 120° Badtemperatur (Sublimationstemperatur des Aluminiumchlorids bei gewöhnlichen Bedingungen, 183°) deutete darauf hin, dass ein äquivalenter Teil Aluminiumchlorid in die Komplexverbindung nach folgender Gleichung eingegangen war:



d. h. das Aluminiumchlorid - Doppelmolekül spaltet sich unter Komplexbildung mit Schwefel auf, wobei die eine Hälfte unbehindert wegsublimiert.

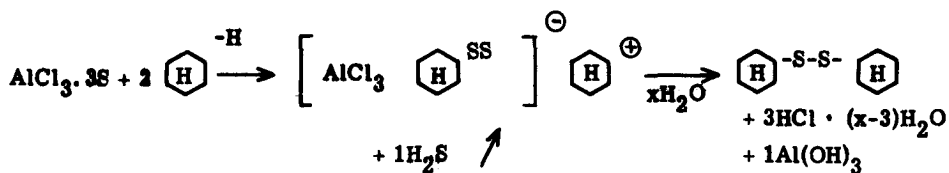
Die Versuche zur Darstellung der Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{S}$ auf indirektem Wege nach Ruff und Golla 60) mittels Aluminiumpulver und Chlorschwefel nach der Gleichung:



ergaben nach Auswaschung mit Schwefelkohlenstoff bei Siedehitze das gewünschte Produkt.

Als Resultat der Untersuchung ergab sich, dass diese Aluminiumchlorid-schwefelverbindung die Fähigkeit hatte, mit Cyclohexan direkt zu reagieren und das Dicyclohexyldisulfid zu liefern.

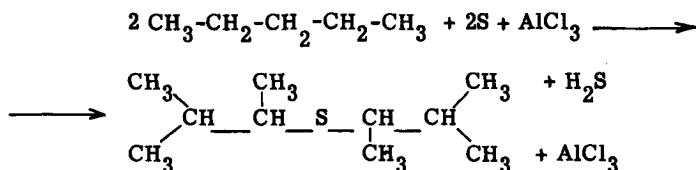
Damit war der Verlauf der Reaktion von Paraffinen mit Schwefel und Aluminiumchlorid dahingehend abgeklärt, sodass die Komplexverbindung als die zur Reaktion notwendige Ausgangsstufe betrachtet werden muss. Die schematische Entstehungsreaktion zum Dicyclohexyldisulfid lautet also:



e) Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus

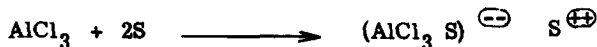
A) Die Versuche mit n-Pentan

I. Die Bruttogleichung



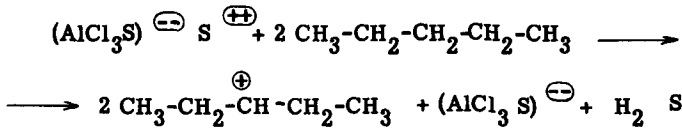
II. Der Mechanismus der Hauptreaktion mit dem Komplex $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{S}$ zu Dialkylmonosulfiden:

1. Die Bildung der Schwefel - Aluminiumchlorid - Komplexverbindung:

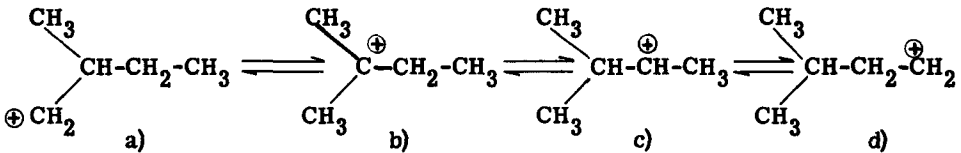


60) O. Ruff u. H. Golla: Ang. Ch. 138, 17 (1924)

2. Die katalytische Dehydrierungsreaktion:

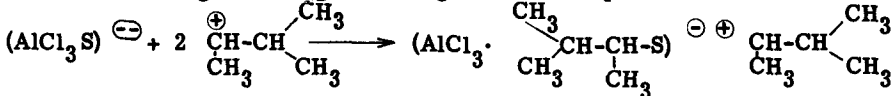


3. Die Isomerisierung des entstandenen Carbeniumions 61) unter Aktivierung des $AlCl_3$ und des Komplexes,

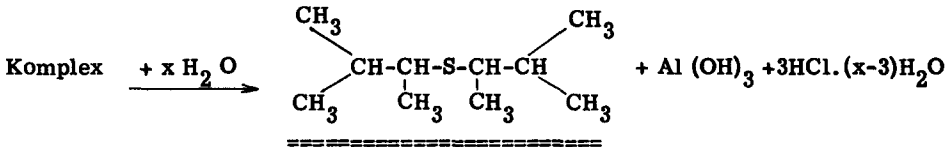


durch Wanderung einer Methylgruppe und tautomere Umlagerung.

4. Daraus Bildung des anorganisch-organischen Komplexes:

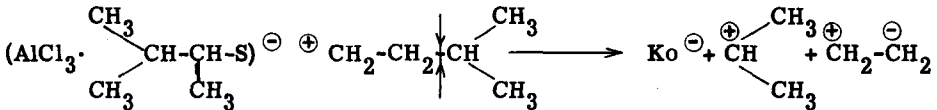


5. Zuletzt die Zersetzung mit Wasser dieses anorg. - organischen Komplexes, ergibt das symmetrische gesättigte Dialkylmonosulfid:



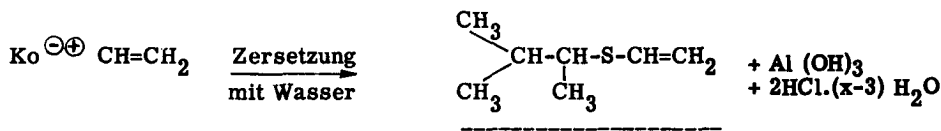
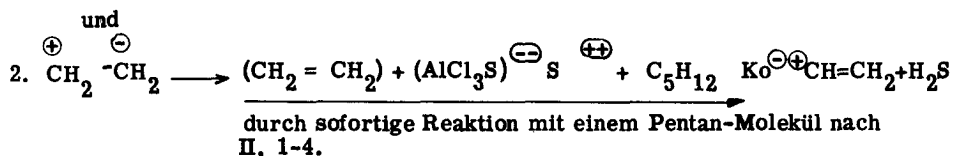
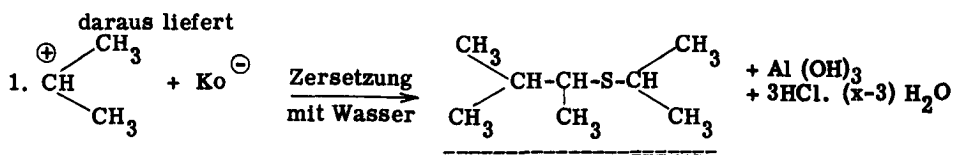
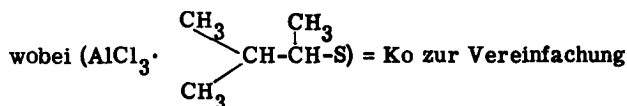
III. In ähnlicher Weise lässt sich durch Nebenreaktionen die Entstehung der unsymmetrischen und ungesättigten Sulfide, sowie aus der Schwefel - Aluminiumchloridverbindung $AlCl_3 \cdot 3S$, die der entsprechenden Disulfide erklären.

Zum Beispiel: Entstehung des sek. Isoamylisopropylsulfides und des sek. Isoamylvinylsulfides durch Abspaltungsreaktion 62), aktiviert durch $AlCl_3$ und das Komplex selbst, des Pentylcarbeniumions d),



61) F. Klages: Lehrbuch der org. Chem. II (1954), S. 359.

62) E. R. Alexander: Ionic organic Reaction (1951), S. 144.



3. Durch Reaktion von 2 Propylcarbeniumionen mit der Aluminiumchlorid-schwefelverbindung $AlCl_3 \cdot 2S$ entsteht das Diisopropylsulfid; durch Spaltung des Pentylcarbeniumions a) lässt sich durch analoge Schritte die Entstehung des sek. Isoamylpropensulfides und sek. Isoamyläthylsulfides erklären.

Die Erklärung dieses Reaktionsmechanismus:

Der ganze Reaktionsmechanismus basiert auf einer Ionenreaktion, welche durch folgende Tatsachen gestützt wird.

1. Das Vorhandensein der reaktionsfähigen Komplexverbindungen von $AlCl_3$ mit Schwefel.
2. Das Vorhandensein des flüssigen anorganisch-organischen Komplexes, welcher in Kohlenwasserstoffen unlöslich ist.
3. Die Entstehung der isolierten Reaktionsprodukte. Diese lassen sich durch obigen Mechanismus erklären. Dadurch, dass ein Carbeniumion vorkommt, ist die Bildung der niedrigen Abspaltungsprodukte, welche sogar in ungesättigter Form entstehen, möglich.
4. Wie aus der Reduktion mit Kupferpulver hervorgeht, spalten alle Di-Sulfide der Pentanreihe (unabhängig ob Alkyl-oder Alkyle n-Abspaltungsprodukte im Molekül vorhanden sind) das sek. Isoamylmerkaptan ab. Dieser C_5H_{11} -Alkylrest verdankt seine Existenz den negativen Anteil der anorganisch-organischen Komplexverbindung, die ihn vor weiteren Abspaltungsreaktionen schützt. (Siehe z. B. A. II, 1-4).

Ueber die Tatsachen 1. und 2. wurde bereits in den letzten Kapiteln gesprochen. Die Entstehung der Sulfide (3.) geschieht folgendermassen:

Durch eine mit Aluminiumchlorid katalysierte Dehydrierungsreaktion des Schwefels werden aus 2Pentan-Molekülen unter Bildung von Schwefelwasserstoff und 2 Pentylcarbeniumionen (A, II, 2) 2 Wasserstoff-anionen abgespalten. Die entstandenen Pentylcarbeniumionen setzen sich unter Isomerisierung (A, II, 3), rasch zu der anorganisch-organischen Komplexverbindung um (A, II, 4).

Das positive Carbeniumion ist (siehe Nebenreaktionen A,II, 1-3) durch das $AlCl_3$ und den Komplex selbst, ausser den schon besprochenen Isomerisierungsreaktionen, einer grossen Anzahl von Abspaltungsreaktionen ausgesetzt, sodass es nicht verwunderlich ist, dass mehrere Alkyl - und Alkylen-Sulfide (A, III, 1-3. und prakt. Teil) isoliert wurden.

Diese Isomerisierungs - und Abspaltungsreaktionen wurden in beiden Reihen (Pentan und Cyclohexan) beobachtet, doch bei Pentan in einem derart grossen Ausmass, dass das Dipentylsulfid nur in sehr geringer Ausbeute isoliert werden konnte (siehe prakt. Teil).

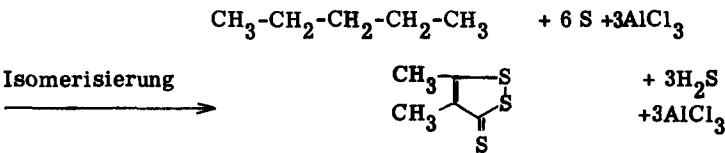
Beim Zersetzen mit Wasser (A, II, 5, u. III, 1-3) wurden die entsprechenden Sulfide aus der anorganisch-organischen Komplexverbindung durch Störung derselben mit Wasser befreit, weiter wurde eine Propan-Entwicklung (siehe prakt. Teil) beobachtet, das Propan konnte in Kühlfallen aufgefangen werden und mittels IR. -Spektren identifiziert.

B) Die Entstehung des Dimethyltrithions

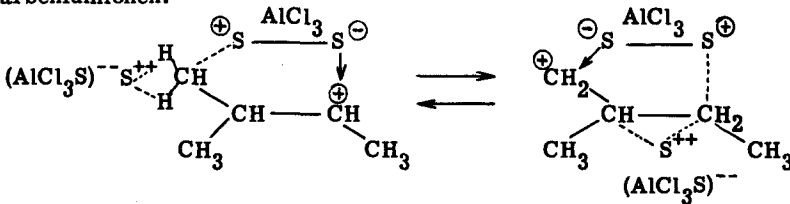
Da nach Wessely und Siegel ⁶³⁾ die Entstehung der Trithione leicht aus den Disulfiden beim Erhitzen (220-240°) mit Schwefel erfolgt, läge die Hypothese nahe, dass das Dimethyltrithion bei der Destillation der Disulfide in Sekundärreaktion entsteht, nach dem Schema:



Dies ist aber nicht der Fall. Das Dimethyltrithion entsteht durch katalytische Dehydrierungs - und Anlagerungs-Reaktion, nach folgender Gleichung:



Es tritt Isomerisierung der Pentankette ein, sodass der erste Schritt der Reaktion nach dem üblichen Mechanismus erfolgt. Aus diesen 2 tautomeren Pentylcarbeniumionen:



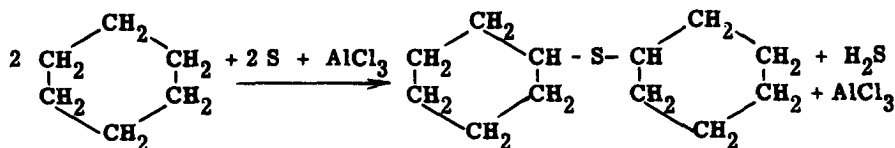
63) F. Wessely und A. Siegel: M. 82, 607 (1951)

bildet sich dann durch Anlagerung von Schwefel und weitere Dehydrierung das Dimethyltrithion.

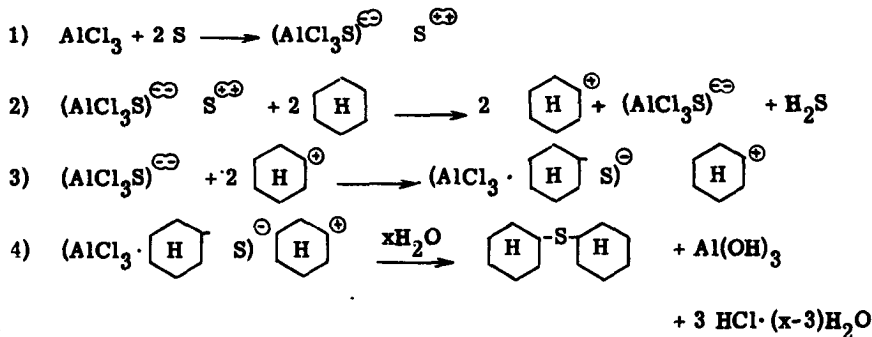
Den Beweis dafür geben die UV-Spektren I und II. Diese Spektren wurden aufgenommen, bevor die Destillation der Sulfide begann. Da aber aus diesen das Dimethyltrithion durch seine typische Absorptionsbande bei 408, 419 und 489 m μ zu sehen ist, ist die Entstehung des Moleküls aus der Reaktion mit Aluminiumchlorid, Schwefel und Pentan erwiesen.

C) Die Versuche mit Cyclohexan

I. Die Bruttogleichung:



II. Der Mechanismus der Hauptreaktion:



III. In analoger Weise durch die Aluminiumchlorid-Schwefelverbindung $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{S}$ entsteht das Dicyclohexyldisulfid.

Erklärung:

Der Reaktionsmechanismus der Einwirkung von Schwefel und Aluminiumchlorid auf Cyclohexan, ist ganz analog diesem der Einwirkung auf Pentan. Beim Cyclohexan konnten nur das Dicyclohexylsulfid und das Dicyclohexyldisulfid abgetrennt werden. Obwohl auch Isomerisierungs- und Abspaltungsreaktionen auftraten - wenn auch in geringerem Masse - konnte man keine einheitlichen Cycloalkyl- und Cycloalkensulfide, entsprechend der Pentanreihe, abtrennen.

PRAKTISCHER TEIL

I. Kapitel

A. Die Umsetzung von n-Pentan mit Schwefel und Aluminiumchlorid

1. Vorversuche bei Atmosphärendruck

1 Grammatom Schwefelblumen, 2 Mol Pentan (100 %iger Ueberschuss) und $1/2$ Mol AlCl_3 wurden bei gewöhnlichem Druck in einem Rundkolben unter Rückfluss bei Siedetemperatur des Pentans (ca. 35°) mit und ohne Einleitung von Salzsäuregas 20 Stunden lang umgerührt. Der gleiche Versuch wurde wiederholt unter Benützung von monoklinem Schwefel.

Bei diesen Versuchsbedingungen trat keine Reaktion ein.

2. Vorversuche bei erhöhter Temperatur

1 Grammatom Schwefelblumen wurden mit $1\ 1/2$ Mol Pentan (50 %iger Ueberschuss) und $1/2$ Mol AlCl_3 in einem Drehautoklaven verschlossen und 3 Stunden lang auf $90 - 100^\circ$ erhitzt.

Nach dem Oeffnen des Autoklaven war der grösste Teil des Schwefels, des AlCl_3 und des Pentans unverändert.

3. Versuch unter Zugabe von Salzsäuregas unter Druck

Ansatz: 2 Mol Pentan (100 %iger Ueberschuss),
1 Grammatom Schwefel, und
 $1/2$ Mol Aluminiumchlorid.

(Man verwendete dafür monoklinen Schwefel, der durch Giessen auf kalte Platten aus wenig über dem Smp. erhitzten Schwefelblumen erhalten wurde).

Nach dem Verschliessen des Autoklaven presste man 15 atü Chlorwasserstoffgas hinein. Die Luft im Autoklaven wurde durch Chlorwasserstoffspülung verdrängt. Darauf wurde der Autoklav in rasches Drehen versetzt.

Das absorbierte Gas wurde durch Nachpressen von Chlorwasserstoff ersetzt, bis der Druck (14 atü) konstant blieb. Darauf wurde langsam weiter erhitzt. Der Reaktionsverlauf ist auf folgender Tabelle ersichtlich:

<u>Zeit :</u>	<u>T. C. ° :</u>	<u>P in kg/cm² :</u>
00	20 ⁰	15
25'	40 ⁰	16
55'	70 ⁰	20
70'	75 ⁰	21
2h 07'	90 ⁰	23
2h 45'	85 ⁰	17
3h 50'	55 ⁰	12
6h 09'	30 ⁰	10

Die Werte dieser Tabelle wurden in einer graphischen Darstellung wiedergegeben. Es sind folgende zwei Kurven aufstellbar:

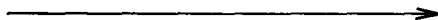
1. Temperatur in Funktion der Zeit
2. Druck in Funktion der Zeit

Betrachtet man diese Kurven, so fällt auf, dass die Druckkurve nicht symmetrisch verläuft wie die Temperaturkurve. Sobald die Temperaturkurve ihr Maximum erreicht hat (90°), fällt die Druckkurve plötzlich ab. In der graphischen Darstellung ist die Druckkurve eingezeichnet für den Fall, dass keine Absorption eintritt und keine Gase entstehen (theoret. Kurve gestrichelt).

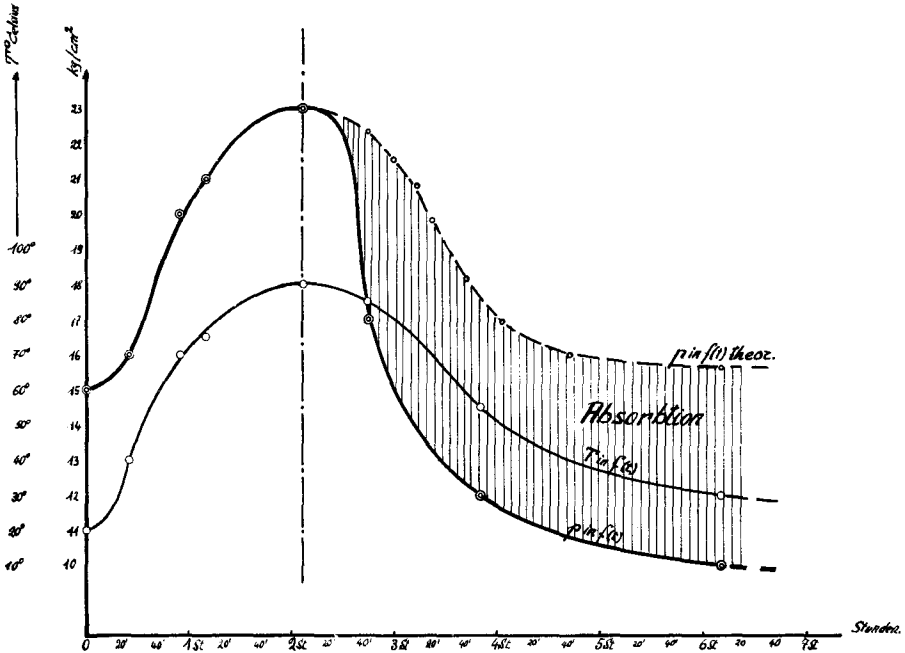
Die senkrecht schraffierte Fläche zwischen den Kurven des theoretischen und des effektiven Druckverlaufs stellt ein Mass für die Absorption der Gase dar.

Diese Gasabsorption ist darauf zurückzuführen, dass sich bei 90° die flüssige, anorganisch-organische Komplexverbindung (AlCl₃. Aliph. S)⁻ Aliph. + zu bilden beginnt. In dieser flüssigen Phase löst sich dann die Salzsäure und der Druck fällt. Aus dieser graphischen Darstellung ergibt sich somit die notwendige Starttemperatur, um die Reaktion in Gang zu setzen. Sie beträgt 90°.

Graphische Darstellung :



Graphische Darstellung 1:



Dieser Versuch stellt aber gegenüber dem Versuch ohne Zugabe von Salzsäuregas keinen besonderen Vorteil dar. Die Ausbeute, welche zwischen 35 und 40 % schwankt, sowie die isolierten Produkte zeigen, dass keine merklichen Unterschiede zwischen diesen zwei Grundversuchen bestehen. Insofern erscheint die Mitbenützung von Salzsäuregas vorteilhaft, als aus dem Reaktionsverlauf die Starttemperatur ermittelt werden konnte.

4. Versuch ohne Zugabe von Salzsäuregas

Bei diesem Versuch handelte es sich darum, die Mengen der entstehenden Stoffe, sowie die Entwicklung der Reaktion in Funktion der Zeit näher zu untersuchen.

3 Mol n-Pentan - in 50 %igem Ueberschuss - und 2 Grammatome reiner monokliner Schwefel und 1 Mol Aluminiumchlorid wurden in einen Rührautoklaven eingefüllt. Die Einfüllung geschah so, dass der geschlossene Autoklav mit dem AlCl_3 und dem Schwefel bei Zimmertemperatur mit einer Hochvakuumpumpe (0,01 mmHg) evakuiert wurde; darauf sog man die berechnete Pentanmenge durch das erzeugte Vakuum hinein. Man rührte die Füllung $2\frac{1}{2}$ Stunden lang ohne anzuheizen, um die beteiligten Komponenten gut zu vermischen und den Schwefel in Pentan zu lösen.

Darauf erhitzte man den Rührautoklaven vorsichtig (ca. 1 1/2 Std.) in einem Oelbad bis zur Erreichung einer Reaktionstemperatur von 112,5°, welche mittels einer Thermostatanlage während der ganzen Reaktionsdauer (ca. 5 Std.) konstant gehalten wurde.

-Als n - Pentan wurde immer ein speziell gereinigtes Pentan von der Philips Co. verwendet, das einen Reinheitsgrad von 95 % n-Pentan hatte. Dieses Pentan wurde immer nach dem Reinigungsverfahren von 64) A. Castille und V. Herni: B. Soc. Chim. Biol. VI, S. 300 (1924) behandelt und destilliert.-

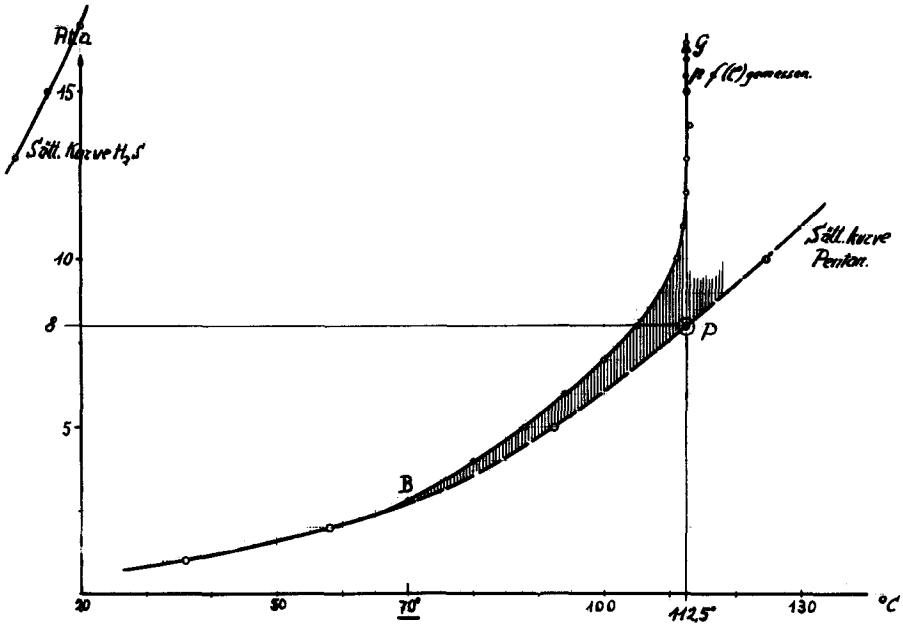
Am besten ist der Versuch durch folgende Tabellenwerte wiedergegeben:

Zeit:	Badtemperatur:	Reaktionstemperatur:	Druck im Ata:	Bemerkungen:	
00'	20°	20°	1		
13'	70°	30°	1	Welle 66 Touren/min.	
55'	110°	70°	2,8		
63'	120°	80°	4		
73'	128°	88°	5	Nach Vergleichen mit der Sättigungskurve des Pentans (s. dort) Beginn der Reaktion.	
81'	135°	94°	6		
90'	140°	100°	7		
99'	141°	105°	8		
108'	142°	111°	10	Von da an wurde die Thermostatanlage in Funktion gesetzt und bei 136° eingeschaltet.	
112'	140°	112,0°	11		
123'	136°	112,5°	12		
133'	136°	112,5°	13		
149'	136°	113°	14		
197'	136°	110°	15		
229'	136°	111°	15,5		
289'	136°	112,5°	16		Die Druckerhöhung nähert sich einem Grenzwert. Ende des Versuches.
360'	136°	112,5°	16,5		

Die Werte dieser Tabelle wurden in graphischen Darstellungen ausgewertet. Man erhielt die beiden folgenden Kurven:

- Graphische Darstellung des gemessenen Druckes in Funktion der Reaktionstemperatur, verglichen mit dem Sättigungsdruck des Pentans 65) in Funktion der Temperatur (graphische Darstellung 2).
- Graphische Darstellung des gemessenen Druckes in Funktion der Reaktionsdauer, verglichen mit dem Sättigungsdruck des Pentans 65) in Funktion der Reaktionsdauer, aber gleichzeitig unter Berücksichtigung der in jedem Moment herrschenden Reaktionstemperatur (graphische Darstellung 3).

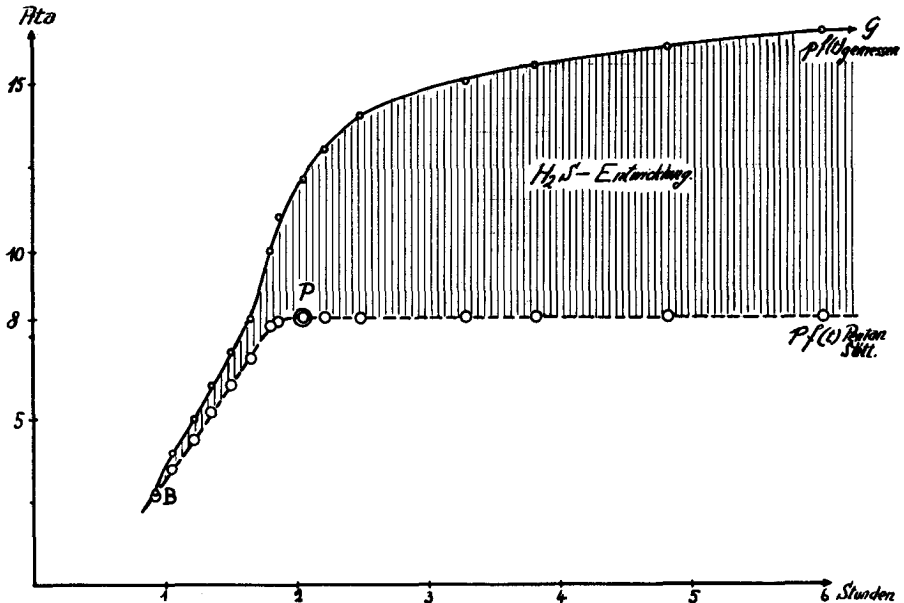
Zu a) graphische Darstellung 2:



Bei dieser Darstellung kommen zum Ausdruck:

Die positiven Abweichungen des gemessenen Druckes zu der Sättigungskurve des Pentans (gestrichelte Kurve), gegeben durch die zusätzliche H_2S -Entwicklung. Bei ca. 70° konstatiert man zum ersten Male (B) eine Abweichung, die bei der Zunahme der Temperatur immer grösser wird (siehe schraffierte Fläche). Bei $112,5^\circ$ (maximale Versuchstemperatur) erreicht die Sättigungskurve des Pentans einen Druck von 8 Ata (P), die Reaktion dagegen entwickelt durch die H_2S -Entwicklung einen höheren Druck, der zuletzt einen Grenzwert (G) von ca. 16-17 Ata erreicht (siehe z. T. auch graphische Darstellung 3). Daraus ist somit der Beginn (B) der Reaktion ersichtlich, welcher bei 70° liegt.

Zu b) graphische Darstellung 3:



Bei dieser Darstellung erkennt man sofort die Punkte B, P und G. Auch hier bedeutet die gestrichelte Kurve B - P den Sättigungsdruck des Pentans in Funktion der Reaktionsdauer, unter Berücksichtigung der momentanen Reaktionstemperatur. Besonders ausgeprägt ist in dieser Darstellung die Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases, wiedergegeben durch die senkrecht schraffierte Fläche zwischen der gemessenen Druckkurve und der Sättigungskurve des Pentans.

5. Die Bestimmung der entstandenen Menge Schwefelwasserstoff

Beim Autoklaven wurde eine Leitung angesetzt, welche zu einer Serie von Waschflaschen (6Stück) führte, die mit einer bestimmten Menge Bleinitrat (Gesamtmenge 1, 2 Mol) beschickt waren. Nach den 6 Waschflaschen folgten 2 Trockentürme aus CaCl_2 und 4 Kühlspiralen, welche sukzessiv mit Kochsalz-Kältemischung (-15°), CO_2 (-80°) und flüssiger Luft (-190°) beschickt wurden (2 Stück), um eventuelle, bei der Reaktion entstehende Gase (ausser Schwefelwasserstoff) aufzufangen. Die ganze Batterie der Waschflaschen, Trockentürme und Kühlspiralen wurde vor dem Gebrauch mit reinstem Stickstoff gespült.

Nach dem vorsichtigen Öffnen des Autoklaven-Ventils bildete sich in der ersten Waschflasche ein gut kristallisierter Niederschlag von Bleisulfid, das abfiltriert, reichlich mit destilliertem Wasser gewaschen und zuletzt mittels Aceton getrocknet wurde; darauf wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknet. Man erhielt eine Menge von 93,10 gr Bleisulfid (MG = 239,28) entsprechend einer Menge von 0,389 Molen aufgefangenen Schwefelwasserstoffs.

Dies entspricht einer Umsetzung von 38,91 %, da von den eingesetzten 2 Grammatomen Schwefel nur die Hälfte unter Bildung von Schwefelwasserstoff reagiert.

Von dem eingesetzten Schwefel (64,13 gr = 2 Grammatome) konnten 17,4 gr zurückgewonnen werden, sodass effektiv nur 46,73 gr = 1,46 Grammatome Schwefel in der Reaktion verbraucht wurden, wovon wiederum nur die Hälfte, nämlich 23,36 gr oder 0,73 Grammatome zur Bildung von Schwefelwasserstoff verbraucht worden sind. Daraus errechnet sich eine Umsetzung von 53,41 %.

Berechnete man die Ausbeute aus der Menge der erhaltenen Produkte nach dem Schwefel, welcher reagiert hatte, so ergab sich folgendes:

Als mittleres Molekulargewicht wurde dasjenige von Dipentylsulfid (=174,34) angenommen.

$$\text{Theoretische Ausbeute: } \frac{23,36}{32,066} \cdot 174,34 = 127,00 \text{ gr}$$

$$\text{Effektive Ausbeute: } 48,6 \text{ gr} = 38,27 \% \\ \text{=====}$$

Auf Grund des Pentanverbrauches erhielt man:

eingesetztes Pentan.....	216,45 gr	=	3 Mole.
zurückgewonnenes Pentan	108,85 gr		
verbrauchtes Pentan.....	107,60 gr	=	1,49 Mole

$$\text{Theoretische Ausbeute.....} \frac{107,60}{144,30} \cdot 174,34 = 129,99 \text{ gr}$$

$$\text{Effektive Ausbeute.....} 48,6 \text{ gr} = 37,39 \% \\ \text{=====}$$

Die Ausbeute wurde somit von verschiedenen Seiten her berechnet und man kommt auf einen Durchschnitt von

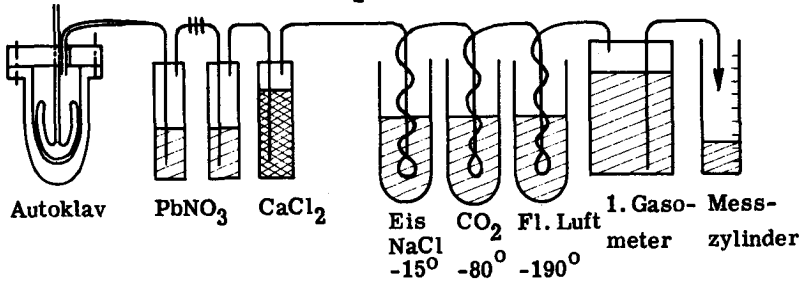
$$\text{37 - 39 \%} \\ \text{=====}$$

6. Die Entstehung und Identifizierung des Propan

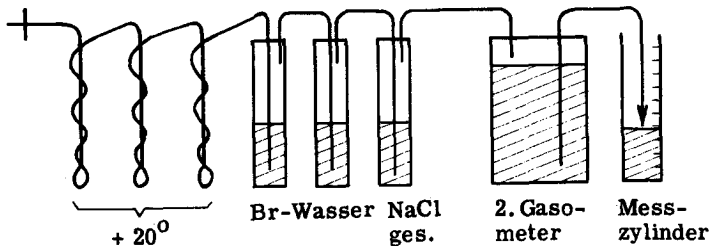
a) Entstehung von Propan während der Reaktion (siehe IR-Spektren I und II)

Ausser dem Schwefelwasserstoff, der durch die Bleinitratlösung gefällt wurde, enthielt das Gas, das den Autoklaven verlassen hatte, noch kleine Mengen Propan. Dieses hatte sich in den Kühlspiralen, welche mit flüssiger Luft gekühlt wurden, angesammelt. Es wurde so vorgegangen, dass, sobald der Druck im Autoklaven auf Atmosphärendruck gesunken war, dieser mit sehr reinem Stickstoff gespült wurde, um die letzten Spuren Schwefelwasserstoff als PbS zu fällen. Das Spülgas wurde nach dem Passieren der Batterie-Waschflaschen, Trockentürme und Kühlspiralen in einem 1. Gasometer aufgefangen. Darauf wurden die Kühlspiralen getrennt. Diese wurden mit 2 Waschflaschen verbunden, in welchen bestimmte Mengen Bromwasser (0,10 n) vorgelegt waren. Die Leitung endigte zuletzt in einem 2. Gasometer.

I) Auffangen der Gase (H_2S und Propan)



II) Untersuchung des Propans durch Vergasung



Beim Herausnehmen der Kühlspiralen aus den entsprechenden Kältebädern entstand im Gasometer eine Volumenverdrängung von 350 cm^3 . (Diese Verdrängung ist z. T. gegeben durch die Ausdehnung der Gase beim Erwärmen auf Zimmertemperatur). Die ganze Apparatur wurde noch mit 1000 ccm reinstem N_2 gespült, sodass das entstandene Gas, mit Stickstoff gemischt, in den 2. Gasometer entwich. (Da keine Olefine vorhanden waren, behielt das Bromwasser seinen Titer).

Die so angesammelten Gase

1. die N_2 -Spülgase, die bei der Fällung des H_2S im 1. Gasometer aufgefangen wurden,
- und
2. die Gase, welche bei der Vergasung der Kühlspiralen entstanden (2. Gasometer) waren,

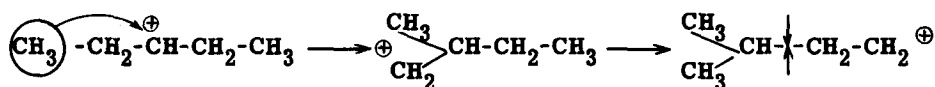
wurden durch Trocknen mit Phosphorpentoxyd und Einsaugen in 2 evakuierte ($0,001\text{ mmHg}$) Gasmäuse mittels Gas-Infrarotspektren untersucht.

Resultat:

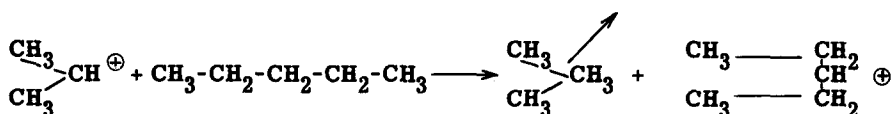
- zu 1.: Gasmaus 1 enthielt ausser Stickstoff absolut kein Fremdgas (siehe IR-Spektrum I), da keine Absorptionsbanden in diesem Spektrum entstanden sind;
- zu 2.: Gasmaus 2 enthielt ausser Stickstoff noch kleine Mengen von Propan, das deutlich aus den Absorptionsbanden zu erkennen ist, (siehe IR-Spektrum II und vergleiche IR-Spektren III und IV).

(Banden bei 920 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} ,
 1485 cm^{-1} , 2940 cm^{-1}).

Es ist somit bewiesen, dass bei der Reaktion kleine Mengen Propan entstehen. Dieses ist auf folgende Reaktion zurückzuführen:



Spaltung!



Das heisst, ein Carbeniumion spaltet sich auf unter Bildung eines Propylcarbeniumions und Aethylen. Das Propylcarbeniumion kann als solches bestehen, indem es sich an einem negativen Komplexion anlagert (der übliche Weg zum Pentylpropylsulfid), oder es kann sich mit einem Pentan unter Bildung eines Pentylcarbeniumions umsetzen und als Propan sich befreien. Bei der Zersetzung des anorganisch-organischen Komplexes mit Wasser ist eine grössere Abgabe von Propan festzustellen, denn die lokale Erhitzung, gegeben durch die starke Exothermie der Zersetzungsreaktion, beschleunigt die Spaltung der Kette.

Diese Feststellung zeigt, dass das Pentylcarbeniumion grosse Tendenz hat, sich in C₃ und C₂-Reste zu spalten, die darauf mit dem stabilen Schwefel-Pentylaluminiumchlorid-carbanion zu niedergliedrigten Sulfiden reagieren.

b) Entstehung von Propan bei der Zersetzung des organisch-anorganischen Komplexes mit Wasser (s. IR-Spektren III/IV)

N. B. Die Entstehung von Propan durch Friedel-Crafts'sche Reaktion aus Körpern mit aliphatischen Ketten ist schon längst bekannt, siehe u. a. Friedel und Gorgeu⁶⁶⁾ aus n-Hexan und Heise und Thol⁶⁷⁾, aus Isopropylbenzol.

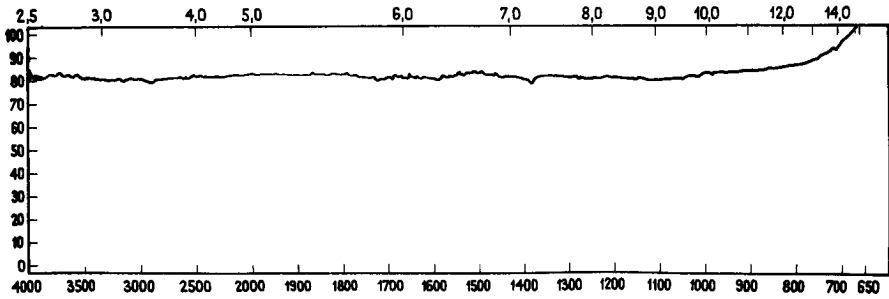
Nach dem Öffnen des Autoklaven wurde zuerst das über dem anorganisch-organischen Komplex schwimmende, überschüssige Pentan dekantiert. Dann wurde der flüssige Komplex in einen Tropftrichter mittels eines Hebers rasch hineingeleert und durch leichtes Vakuum und Erhitzen auf 50° vom Pentan vollständig befreit.

Nun setzte man den Tropftrichter auf den Reaktionskolben, in dem sich 750 gr Eis befanden. An diesem Reaktionskolben waren 1 Waschflasche mit PbNO₃-Lösung (Auffangung der Spuren von H₂S-Gas), 2 Waschflaschen mit Bromwasser (0,1 n), 1 Waschflasche mit gesättigter Kochsalzlösung, 2 Trockentürme und 3 Kühlspiralen (1 mit Trockeneis, die andern mit flüssiger Luft gekühlt) und zuletzt ein Gasometer angeschlossen. Die ganze Apparatur wurde sorgfältig mit reinstem N₂ gespült. Darauf wurde der anorganisch-organische Komplex tropfenweise auf das durch Rührung in Bewegung gesetzte Eis gegeben.

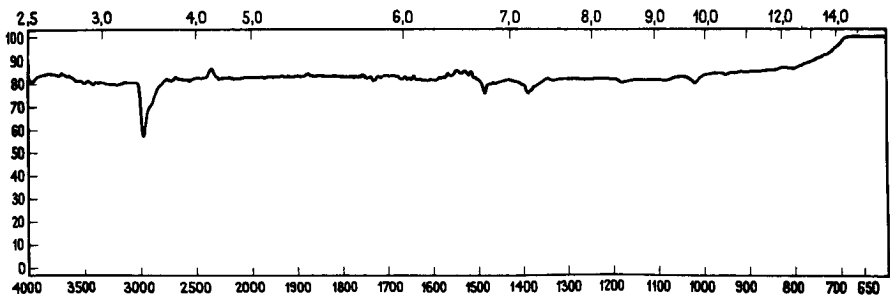
66) C. Friedel und A. Gorgeu: C. r. 127, 590-594 (1898).

67) R. Heise und A. Thol: A. 270, 155-171 (1892).

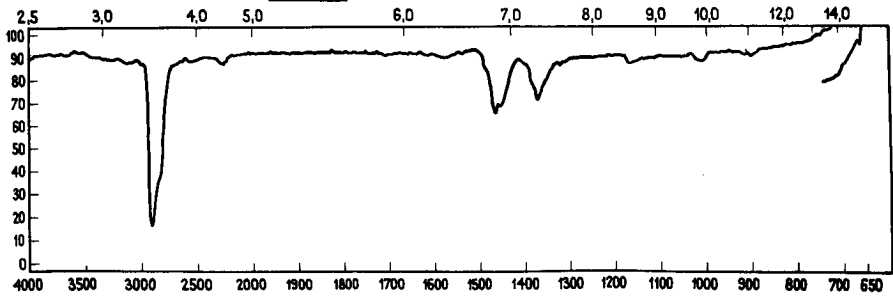
IR.-Spektrum I. Aufnahme gasförmig bei 450 mm Hg.



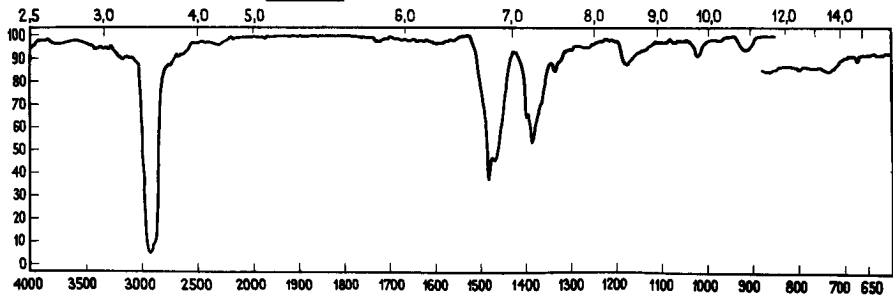
IR.-Spektrum II. Aufnahme gasförmig bei 320 mm Hg.



IR.-Spektrum III. Propan. Aufnahme gasförmig bei 370 mm Hg, Zelle 12 cm.



IR.-Spektrum IV. Propan. Aufnahme gasförmig bei 400 mm Hg, Zelle 12 cm.



Unter Zischen zersetzte sich der Komplex.

Gleichzeitig entstand das Propan, das in den Kühlfallen aufgefangen wurde.

Nach Beendigung der Zersetzung wurde die Apparatur mittels 1,5 Liter N_2 -Gas gespült. Von diesem Spülgas, welches sich im Gasometer angesammelt hatte, wurde 1 Gasmaus nach der erwähnten Methode aufgefüllt und zur IR-Untersuchung gegeben.

Resultat war das deutliche IR-Spektrum III, bei welchem die in Spektrum II angegebenen Absorptionsbanden gut wahrnehmbar sind. Bei den Zersetzungsgasen bemerkte man keine Olefine, denn das Bromwasser wurde nicht entfärbt und behielt seinen Titer. Die Kühlfallen wurden nun abgetrennt und an einem zweiten Gasometer angeschlossen. Eine nach der andern (beginnend bei denen mit flüssiger Luft gekühlten) wurden die Kühlschlangen auf Zimmertemperatur aufgewärmt.

Die 2 Kühlfallen, die mit flüssiger Luft gekühlt waren, brachten fast kein Gas mehr. Nur die erste Kühlfalle (mit CO_2) ergab 1150 cm^3 eines brennbaren Gases.

Eine trockene Probe dieses Gases wurde mittels der IR-Absorption untersucht. Man erhielt ein ausgeprägtes Spektrum (IR-Spektrum IV), das durch Vergleich (aus der IR-Karthothek der org.-chem. Abteilung der E. T. H.) eindeutig das Spektrum von Propan ergab.

7. Die Aufarbeitung der Versuche

Das Reaktionsprodukt wurde vom obenauf schwimmenden Pentan getrennt. Dann wurde der anorganisch-organische Komplex in einem dünnen Strahl vorsichtig auf Eis und Wasser (ca. 1 : 1) gegossen. Unter leichtem Knistern und Zischen zersetzte sich der Komplex. Die wässrige Lösung färbte sich intensiv weinrot und reagierte sauer. Darüber schwamm eine braune Oelschicht. Diese wurde in Aether aufgenommen und abgetrennt. Sie enthielt die Sulfide. Die saure, wässrige Lösung wurde mit Kochsalz gesättigt, wobei sich über Nacht eine beträchtliche Menge (im vorliegenden Beispiel 8,30 gr) eines weinroten Stoffes absetzte.

Mit dem abgetrennten Stoff wurden Färbeversuche an Baumwolle, Wolle und Seide durchgeführt. Es wurde nach den üblichen Färbvorschriften gefärbt, (3 %).

Auf Baumwolle wurde, wie bei den Schwefelfarbstoffen, stark alkalisch gefärbt. Die Lösung schlug die Farbe von rot nach gelb um. Die Baumwolle blieb unverändert.

Auf Wolle wurde unter Zugabe von Glaubersalz, Schwefelsäure und Essigsäure sauer gefärbt. Es entstand eine rosaviolette, schwache Färbung. Die Nachchromierung (1 %) mit Bichromat verwandelte die rosaviolette Farbe in ein Hellbraun.

Auf Seide zog dieser "Farbstoff" am besten. Unter Zusatz von Bastseife und wenig Essigsäure erzielte man eine rosaviolette Farbe. Die ausgefärbte Wolle und Seide wurden 2 Wochen der Witterung im Freien ausgesetzt. Nach 4 - 5 Tagen hellten die Farben beträchtlich auf, nur die nachchromierte Wolle behielt ihre Färbung.

Der hier abgetrennte Stoff ist organischer Natur, enthielt Schwefel in gebundener Form und ist wasserlöslich. Reinigungsversuche durch Umkristallisation und Sublimation blieben erfolglos.

Die abgetrennte aetherische Lösung der Sulfide wurde mit 20 % Natronlauge mehrmals ausgeschüttelt. Diese Operation wurde vorgenommen, um eventuell entstandene Merkaptane abzutrennen und um die Reaktionsprodukte von gelöstem Schwefel zu reinigen (Bildung von Na-Sulfiden und Na-poly-sulfiden). Säuerte man die Lauge an, so waren daraus nach dem Ausäthern und Abdampfen keine Merkaptane abtrennbar, aber etliche Mengen Schwefel (im vorliegenden Versuch 2,2 gr).

Die mit Natronlauge gewaschenen Sulfide wurden viermal mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt, um Spuren von NaOH zu entfernen. Von nun an kann man zwei Wege einschlagen:

- 1.) Man kann die aetherische Lösung der erhaltenen Sulfide mit einem Kurzchromatogramm reinigen und darauf nach dem Abdampfen des Aethers in einer wirksamen Widmerkolonne destillieren.
- 2.) Oder man kann die Sulfide nach dem Abtrennen des Aethers einer Wasserdampfdestillation unterwerfen und nach dem Trocknen wie unter 1.) destillieren.

Meistens wurde die erste Methode eingeschlagen.

Es wurde eine Aloxssäule (Alox neutral) vom 5 cm \varnothing und 25 cm Höhe genommen, wobei 2 Liter Lösung gebraucht wurden. Darauf dampfte man den Aether ab und fraktionierte die Sulfide in eine Widmerkolonne.

Dabei war die Trennung der Reaktionsprodukte wegen der nahen Siedepunkte der Reaktionsprodukte nicht immer vollkommen. Die einzelnen Fraktionen wurden in Mikrowidmerkolonnen redestilliert, und durch Oxydation, Bromierung und Reduktion (Spaltung) etc. charakterisiert. (Vergl. theoretischer Teil B, c)).

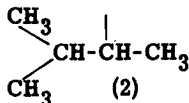
Die Mannigfaltigkeit der entstandenen Körper ergibt sich aus folgender Destillationstabelle: (siehe Seite 39).

Badtemp.	Sdp.	Druck	Brechungsindex 20° nD	Menge- gr.	%	Bemerkungen:
Normaldruckdestillation						
70 - 100°	48-52°	n. p.	1,3625	1,4	3,47	1. Fraktion (bei 100° Badtemp. Dest. fertig, farblos)
Wasserstrahlvakuumdestillation						
90 - 100°	30-35°	10 mm Hg	1,4570	2,0	4,96	2. Fraktion (35er Fr) schwache Dest. darauf sank der Thermometer wieder
115 - 116°	59-63°	10 mm Hg	1,4685	5,1	12,66	3. Fraktion (60er Fr.) hellgelb gefärbt
160 - 170°	78-78,5°	10 mm Hg	1,4788	8,4	20,84	4. Fraktion (80er Fr.) hellgelb - gelb
180 - 185°	80,5 - 79°	10 mm Hg	1,4801	1,85	4,0	5. Fraktion langsame Dest. eigentlich noch 4. Fraktion
Bei der ersten Kühlspirale traf man auf die gleiche Fraktionszusammensetzung wie Fr. 1:						
	44-49°	n. p.	1,3608	2,3	5,71	
Hochvakuumdestillation:						
170 - 190°	80 - 82°	0,2 mm Hg	1,4969	1,5	3,72	6. Fraktion gelbe Vorlage, langsame Dest.
200 - 210°	100 - 105°	0,2 mm Hg	1,5240	10,85	26,92	7. Fraktion goldgelbe Vorlage
240 - 255°	120 - 125°	0,2 mm Hg	1,5339	2,8	6,95	8. Fraktion sehr langsame Dest., trat z. T. Zersetzung, z. T. setzte sich ein fester Stoff in der Kühlröhre ab, rubinrotes Oel
2. Kühlspir. 214°		n. p.	1,4540	2,0	4,96	
Destillationsrückstand :				2,1	5,21	

B. Die Isolierung der Produkte

1. Die gesättigten Sulfide

Die ersten drei Fraktionen enthalten gesättigte Sulfide von C₆ bis C₈. Die homologen Sulfide C₇ und C₈ sind mit dem Pentylrest, dem folgende Konstitution zugrunde liegt:



versehen (siehe Isolierung des sek. Isoamylmerkaptans durch reduktive Spaltung der Disulfide).

Die entsprechenden Aethyl- und Isopropylgruppen stehen in 2-Stellung; sie entstehen bei der Spaltung des Pentans.

Fraktion 1:

Aus der ersten Fraktion (Brechungsindex 1,3625 Sdp. 48° - 52° np) und aus der ersten Kühlspirale (Brechungsindex 1,3608 Sdp. 47 - 49°) wurde eine farblose Flüssigkeit, welche Schwefel in gebundener Form enthielt und einen Sdp. von 51° korr. sowie einen Brechungsindex von 1,3635 besass, isoliert. Dieser Stoff hatte einen sehr unangenehmen Geruch, löste sich aber nicht in Natronlauge. Eine Mikroanalyse konnte nicht durchgeführt werden, da der Stoff im Verbrennungsrohr jedes Mal explodierte.

Fraktion 2:

Aus der zweiten Fraktion (Brechungsindex 1,4570 Sdp. 30-35° 11 mm Hg) wurden zwei Fraktionen isoliert: Fr. 2₁ und Fr. 2₂.

a) Fr. 2₁ hatte einen Siedepunkt von 118-120°, war vollständig farblos und hatte einen Brechungsindex n_D^{20°} 1,4539. Von dieser Fraktion wurde eine Mikroanalyse gemacht, die folgendes Resultat ergab:

3,890 mg Einwaage ergaben 8,874 mg CO₂ und 3,869 mg H₂O

gef. C 62,25 % H 11,13 %

3,758 mg Einwaage verbrauchten 2,511 ccm KJO₃ 1/50 n

gef. S 22,30 %

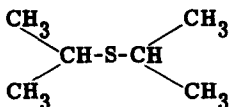
Diese Substanz wurde zum Sulfon mittels KMnO₄ und Eisessig oxydiert. Daraus isolierte man wiederum eine farblose Flüssigkeit, deren Sauerstoffanalyse folgende Werte ergab:

3,068 mg Einwaage verbrauchten 4,780 ccm Natriumthiosulfat 1/50 n

C₆H₁₄O₂S : gef. O 20,98 %

ber. O 21,31 %

Daraus geht hervor, dass der isolierte Körper Isopropylsulfid ist:



Tatsächlich besitzt dieses einen Sdp. von $120,4^{\circ}$, welchem der gefundene Sdp. von $118-120^{\circ}$ entspricht. Es entsteht aus den Spaltstücken von 2 Pentanresten.

b) Fr. 22 hatte einen Siedepunkt von $140-142^{\circ}$ korr. und einen Brechungsindex von 1,4625. Von dieser farblosen Flüssigkeit wurde eine Mikroanalyse durchgeführt:

4,525 mg Einwaage verbrauchten 3,276 ccm KJO_3 1/50 n

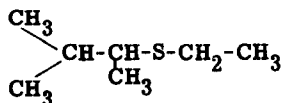
$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}$: gef. S 24,16 %
 ber. S 24,21 %

Diese Substanz wurde zum Sulfon $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ oxydiert.

3,074 mg Einwaage verbrauchten 4,530 ccm Natriumthiosulfat 1/50 n

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$: gef. O 19,63 % (Doppelwert 19,51 %)
 ber. O 19,48 %

Es wurde somit das sek. Isoamylaethylsulfid:



isoliert.

Der Siedepunkt vom ähnlichen Isoamylaethylsulfid (1) beträgt nach Beckmann⁶⁸⁾ $158-159^{\circ}$.

Fraktion 3:

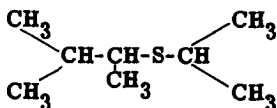
Aus der dritten Fraktion n_D^{20} 1,4685 Sdp. $59-63^{\circ}$ bei 11 mm Hg wurden wiederum 2 Fraktionen herausdestilliert. Die erste liess sich als das in der zweiten Fraktion isolierte sek. Isoamylaethylsulfid identifizieren. Die zweite, welche einen Brechungsindex von 1,4695 und einen Sdp. von $178,8^{\circ}$ korr. besass, wurde zur Schwefelanalyse gegeben.

4,051 mg Einwaage verbrauchten 2,761 ccm n/50 KJO_3

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}$: gef. S 21,85 %
 ber. S 21,88 %

68) E. O. Beckmann: J. pr. 17, 450 (1878).

Das hier entstandene sek. Isoamylisopropylsulfid:



wurde zum Sulfon oxydiert.

Das Isoamylpropylsulfid hat nach Adams, Bramlet und Tendick⁶⁹⁾ einen Kp. von 179-181⁰.

2. Die ungesättigten Sulfide

Fraktion 4 und 5 enthielten fast ausschliesslich die entsprechenden ungesättigten Sulfide, welche durch Analysen und Titration mit Brom identifiziert wurden.

Da auch hier das sek. Isoamylgerüst zugrunde liegt, befindet sich die Doppelbindung in dem zweiten Kohlenwasserstoffrest. (Siehe Isolierung des sek. Isoamylmerkaptans durch reduktive Spaltung der Disulfide.)

Die ungesättigten Verbindungen besitzen einen relativ hohen Siedepunkt und Brechungsindex. Sie sind hellgelb gefärbt und haben einen sehr widerlichen Geruch. Sie addieren bei 0⁰ gerade die doppelte Menge Brom wie die entsprechenden gesättigten Sulfide. Cahours⁷⁰⁾, Patein⁷¹⁾ und Carrara⁷²⁾ beschreiben die Bromaufnahme bei den gesättigten Sulfiden, unter Entstehung der Schwefeldibromanlagerungsprodukte als kristalline Sulfoniumsalze.

Daneben bilden sie mit Tetranitromethan augenblicklich dunkelbraune, undurchsichtige Anlagerungsprodukte, während die entsprechenden gesättigten Verbindungen hellorange gefärbte und vollkommen durchsichtige Anlagerungsprodukte liefern.

Diese Produkte lassen sich beim gelinden Erwärmen mit Platinoxid, in Eisessig als Lösungsmittel, glatt zu den entsprechenden gesättigten Verbindungen hydrieren.

Fraktion 4:

Aus dieser Fraktion konnte fast ausschliesslich das sek. Isoamylvinylsulfid, welches einen Siedepunkt von 69-70⁰ bei 9 mm Hg und einen Brechungsindex von n_D^{20} 1,4792 besitzt, isoliert werden.

3,953 mg Einwaage ergaben 9,345 mg CO₂ und 3,95 mg Wasser

C ₇ H ₁₄ S:	gef.	C 64,51 %	H 11,08 %	(Doppelwert der Wasserstoffbestimmung)
	ber.	C 64,58 %	H 10,84 %	

69) R. Adams, H. B. Bramlet und F. H. Tendick: Am.Soc. 42, 2371.

70) A. Cahours: A. 135, 355 (1865).

71) G. Patein: Bl. (2) 50, 202 (1888).

72) S. Carrara: Ph.Ch. 12, 499 (1893);
R.A.L. (5) 1, 306 (1892);
G. 22, 408 (1892).

und 2,797 mg Einwaage verbrauchten 2,060 ccm n/50 KJO₃

C₇H₁₄S: gef. S 24,58 %
 ber. S 24,58 %

Die Mikrohydrierung mit Wasserstoff bei 20°, in Eisessig als Lösungsmittel und Platinoxid als Katalysator, ergab folgendes Resultat:

5,078 mg Substanz nahmen 1,072 cm³ H₂ bei 22° 725 mm Hg auf

C₇H₁₄S: gef. D.B. Zahl 1,08
 ber. D.B. Zahl 1,00

Als weitere Kontrolle wurde eine Bromtitration mit einer 0,180 normalen Brom-Eisessiglösung bei 0° C ausgeführt. Die Sulfide wurden in Eisessig gelöst und mit einem Ueberschuss an Bromlösung versetzt. Es wurde kein Wasser zugegeben, da sonst oxydativer Abbau des Moleküls erfolgt. Nach 10 Min. wurde ein Ueberschuss Kaliumjodid in wenig Wasser gelöst zugesetzt und mit Natriumthiosulfat (0,1 n) sofort titriert.

61,7 mg Einwaage lagerten 149,2 mg Brom an

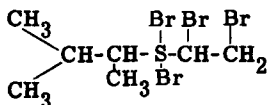
Bromzahl : gef. 3,94
 ber. 4,00, daraus DB-Zahl = 1.

Das entsprechende gesättigte Sulfid (sek. Isoamylaethylsulfid wurde nach der gleichen Methode bromiert.

58,5 mg Einwaage lagerten 74,7 mg Brom an

Bromzahl : gef. 2,11
 ber. 2,00, daraus DB-Zahl = 0.

Bei den ungesättigten Sulfiden lagern sich somit 2 Bromatome an den Schwefel (unter Bildung von Sulfoniumsalzen) und 2 Bromatome an der D.B. an.

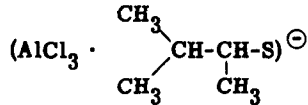


Liess man die Bromlösung längere Zeit (z. B. 2 Stunden) bei Zimmertemperatur und in Gegenwart von Wasser auf die Sulfide einwirken, so ergab sich bei der ungesättigten Verbindung eine viel grössere Bromzahl (gemessen Br. Z. 5,41; 62,5 mg nahmen 208 mg Br auf).

Diese zu hohen Werte sind auf eine Spaltung des Moleküls zurückzuführen, welche begünstigt wird durch die α-Ständigkeit der Doppelbindung zum Schwefelatom. Das entsprechende gesättigte Sulfid dagegen behielt auch unter den veränderten Bedingungen den normalen Bromzahlwert (gemessen Br. Z. 2,16).

Das sek. Isoamylvinylsulfid kommt in ca. 21 % der Menge der erhaltenen Produkte vor.

Bei den gesättigten und ungesättigten Sulfiden kommt das Carbanion mit einem S weniger vor:



denn die Reaktion startet aus dem schwefelärmeren $(\text{AlCl}_3\text{S})^{--}\text{S}^{++}$ - Komplex.

Auch hier verhält sich dieses Ion durch seine Negativität ganz analog wie oben und behält seine Struktur bis zur Zersetzung mit Wasser, wo sich negative und positive Teile zum Disulfid vereinigen.

Aus der 6. und 7. Fraktion isolierte man 3 Gruppen von Disulfiden, die einzeln durch Mikroanalysen untersucht wurden.

Die erste Gruppe mit einem Siedepunkt von 131° bei 13 mm Hg und einem Brechungsindex von $n_D^{20} 1,5108$ dürfte ein Gemisch von sek. Isoamylaethyl- und sek. Isoamylvinyl-Disulfid darstellen.

Die Analyse der ersten Gruppe ergab folgende Werte:

3,492 mg Einwaage ergaben 6,693 mg CO_2 und 2,978 mg H_2O

gef. C 52,09 % H 9,54 %

4,053 mg Einwaage verbrauchten 4,610 ccm n/50 KJO_3

gef. S 37,96 %

Die zweite Gruppe mit einem Siedepunkt von 116° bei 3 mm Hg und einem Brechungsindex von $n_D^{20} 1,5228$ ist als ein Gemisch von sek. Isoamylisopropyl- und sek. Isoamylisopropen-Disulfid anzusprechen.

Die gefundenen Werte der zweiten Gruppe sind:

3,877 mg Einwaage ergaben 7,902 mg CO_2 und 3,436 mg H_2O

gef. C 55,56 % H 9,92 %

3,974 mg Einwaage verbrauchten 4,340 ccm n/50 KJO_3 -Lösung

gef. S 35,01 %

Die dritte Gruppe mit einem Siedepunkt von $106-108^\circ$ bei 0,2 mm Hg und einem Brechungsindex von $n_D^{20} 1,5302$ kann als ein Gemisch von sek. Diisooamyl- und sek. Isoamylisooamyl-Disulfid angesprochen werden.

Die gefundenen Werte der Analyse der dritten Gruppe sind:

3,508 mg Einwaage ergaben 7,366 mg CO_2 und 3,013 mg H_2O

gef. C 57,43 % H 9,61 %

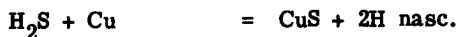
3,432 mg Einwaage verbrauchten 3,288 ccm n/50 KJO_3 -Lösung

gef. S 31,97 %

Wie aus den Resultaten ersichtlich ist, enthielten alle drei Gruppen 2 Schwefelatome pro Molekül.

4. Die Entstehung und Konstitutionsaufklärung des sek. Isoamylmerkaptans

Aus den drei Gruppen von goldgelb gefärbten Disulfiden isolierte man durch Reduktion mit Kupferpulver bei 220-240° nach der Gleichung



das gleiche Merkaptan in Ausbeute, schwankend zwischen 65-80 %. Man wollte ursprünglich diese Disulfide nach Fink⁷³⁾ mit Cu-Pulver reinigen. Dabei entstanden aber durch reduktive Spaltung der Disulfide die Merkaptane. Der Siedepunkt des isolierten Merkaptans betrug 107-109° bei 723,4 mm Hg (Siedepunkt von n-Amylmerkaptan = 126° und von Isoamylmerkaptan = 119°), sein Brechungsindex von n_D^{20} 1,4420. Dieses Merkaptan, das in 10% Natronlauge vollständig löslich war, bildete mit Quecksilberacetat einen schweren weissen Niederschlag.

Die Mikroanalyse dieses Thiols ergab folgendes Resultat:

3,758 mg Einwaage ergaben 7,959 mg CO₂ und 3,969 mg H₂O

C ₅ H ₁₂ S:	gef.	C 57,80 %	H 11,82 %
	ber.	C 57,66 %	H 11,61 %

3,174 mg Einwaage verbrauchten 3,020 ccm n/50 KJO₃

C ₅ H ₁₂ S:	gef.	S 30,50 %
	ber.	S 30,73 %

Die Konstitutionsaufklärung dieses Merkaptans erfolgte einmal mit der C-Methylanalysenbestimmung nach Kuhn-Roth⁷⁵⁾ durch energische Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure, das andere Mal durch Vergleich von verschiedenen synthetisch hergestellten Amylmerkaptanen durch Infrarotabsorption.

a) Die C-Methylanalyse

4,807 mg Einwaage verbrauchten 3,980 ccm 0,01 n KOH

C ₅ H ₁₂ S:	gef.	(C-)CH ₃	12,45 %
	ber.	(C-)CH ₃	14,43 %

Der Gehalt an Essigsäure errechnet sich für eine Methylgruppe in 86,28 % Ausbeute. Dieser Befund ist so zu interpretieren, dass die erhaltene Zahl zusammengesetzt ist aus den Werten, die von der Oxydation der Isopropylgruppe und den Werten, welche aus der Oxydation der Methylgruppe, die am C der C-S-Bindung sitzt, herrühren. Die Oxydation von 2 Methylgruppen am gleichen C erfolgt nach Pregl⁷⁵⁾ in 40 %iger Ausbeute. Die Oxydation des C-Atoms, an welchem die funktionelle SH-Gruppe steht, ist behindert, denn die C-S-Bindung ist ausserordentlich stabil und bildet ein grosses Hindernis zur Entstehung der Essigsäure.

73) J. Fink: B. 27, 1239 (1894).

75) F. Pregl: Quantitative org. Mikroanalysen, S. 248 (1947). (Die Bestimmung der C-Methylgruppe nach R. Kuhn und H. Roth.)

Wäre dagegen neben der Isopropylgruppe eine Aethylgruppe vorhanden, so würde obiger Wert (z. B. beim tert. Isoamylmerkaptan) viel grösser sein.

Somit fallen ausser Betracht:

- a) das tert. Isoamylmerkaptan:
$$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-SH}$$
- b) das 3-Amylmerkaptan:
$$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{SH}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$$
- c) das 2-Amylmerkaptan:
$$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{SH}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$$
- d) das 2-Methyl-1-Merkaptobutan:
$$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-SH}$$

denn sie besitzen ausser einer (oder zwei) Methylgruppen eine (oder zwei) Aethylgruppen.

Die noch in Frage kommenden Merkaptane werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

b) Infrarot-Spektren von verschiedenen Merkaptanen

Das IR-Spektrum des aus der Cu-Reduktion erhaltenen Amylmerkaptans wurde mit den Spektren von analysenreinem n-Amylmerkaptan (Spektrum V), von analysenreinem Isoamylmerkaptan (Spektrum VI) und den analysenreinem 3-Amylmerkaptan (Spektrum VII) verglichen.

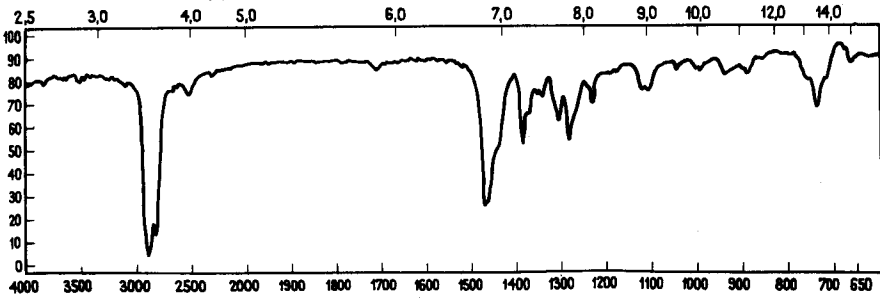
Das 3-Amylmerkaptan wurde hergestellt, ausgehend von 3-Amylalkohol durch 1. Bromierung, 2. Versetzung mit Thioharnstoff und 3. Spaltung mit Natronlauge, nach den allgemeinen Darstellungsmethoden. *Org. Synt. Coll. Vol. III*, 363 (1955). Dieser Stoff, der nach *Maihle, Bl. (4) 15*, 327, einen Siedepunkt von 105 Grad besitzen sollte, hatte einen Sdp. von 107,25° korr. bei 720 mm Hg und einen Brechungsindex von n_D^{20} 1,4438.

Das IR-Spektrum des in Frage kommenden Merkaptans (Spektrum VIII) sah den andern durch seine Absorptionsbande sehr ähnlich, war aber mit keinem der oben angegebenen Merkaptane identisch. Somit fielen aus der Merkaptanisomerenliste das n-Amyl- und das Isoamylmerkaptan aus.

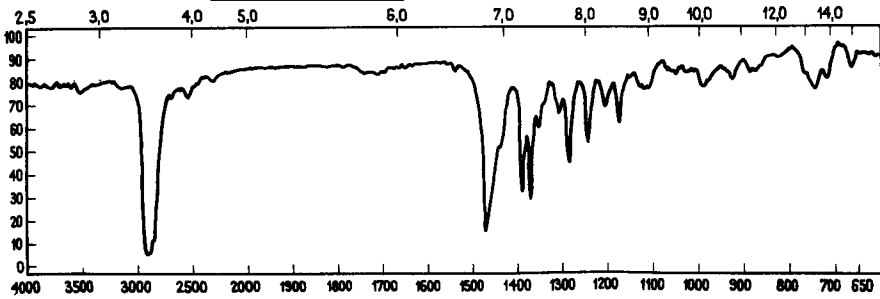
Es standen somit noch das sek. Isoamylmerkaptan (diese ist übrigens die einzige Formel, die keine CH₂-Gruppe besitzt) und das 1-Mercapto, 2,2'-Dimethylpropan zur Diskussion. Letzte Formel fiel weg, da das in Frage kommende IR-Spektrum kein quaternäres C-Atom und keine CH₂-Gruppe aufwies. An der üblichen Stelle war aber eine Isopropylgruppe (Bandē 1325 cm⁻¹) vorhanden⁷⁶⁾.

76) Perkin Elmer: Instruction manual, Vol. I, S. 7 (1952).

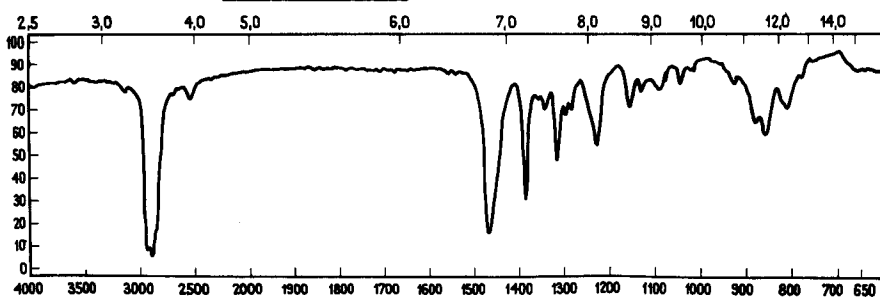
Spektrum V. n-Amylmercaptan. Aufnahme flüssig, 0,02 mm Thickness.



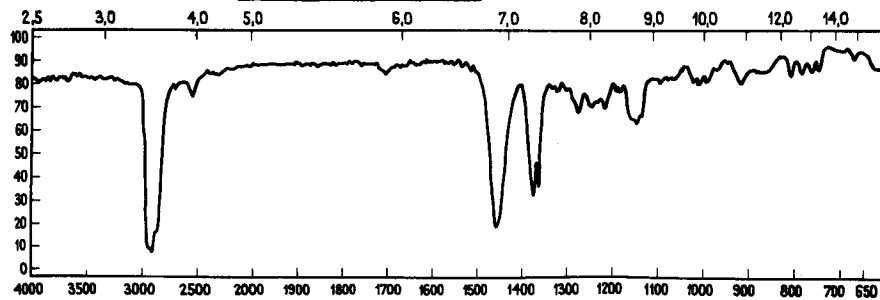
Spektrum VI. Isoamylmercaptan. Aufnahme flüssig, 0,02 mm Thickness.



Spektrum VII. 3-Amylmercaptan. Aufnahme flüssig, 0,02 mm Thickness.



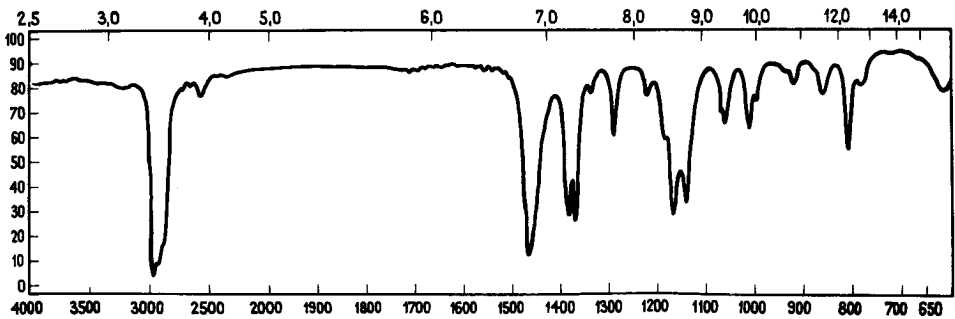
Spektrum VIII. Sek. Isoamylmercaptan. Aufnahme flüssig, 0,02 mm Thickness.



Nachträglich wurden, um eine vollkommeneren Untersuchung der verschiedenen Isomeren des Amylmercaptans zu erzielen, ausgehend vom tertiären Isoamylbromid und vom Methylisopropylketon, folgende Mercaptane hergestellt:

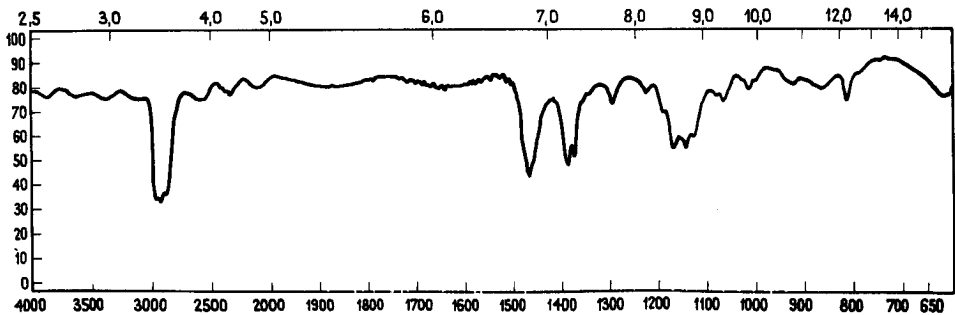
Ausgehend vom tert. Isoamylbromid resultierte mit Thioharnstoff das tert. Isoamylmercaptan, Sdp. 107,3° korr. n_D^{20} 1,4380.

Diese Substanz ergab folgendes IR-Spektrum: (VIIIa)



(Aufnahme flüssig, bei 0,02 mm thickness)

Ausgehend vom Methylisopropylketon durch Reduktion zum Alkohol, Umsetzung zum Bromid und darauffolgende Umsetzung mit Thioharnstoff zum Mercaptan erhielt man nicht - wie erwartet - das sek. Isoamylmercaptan, sondern es entstand wiederum das tertiäre Isoamylmercaptan, denn das IR-Spektrum dieses Mercaptans ist durch seine Absorptionsbande mit obigem Spektrum vom tert. Isoamylmercaptan identisch, wie leicht aus folgender Aufnahme erkennbar ist. (VIII b) Es erfolgt offenbar eine Umlagerung der funktionellen Gruppe von der sekundären zur tertiären Stellungsisomerie 77).



(Aufnahme flüssig, bei 0,02 mm thickness)

Aus dieser Untersuchung geht durch indirekte Beweisführung die Konstitution des durch Reduktion der entsprechenden Disulfide entstandenen sek. Isoamylmercaptans hervor.

77) Die praktische Herstellung des 3-Amylmercaptans und des tert. Isoamylmercaptans verdanke ich Herrn E. Romann, Diplomarbeit Nr. 2739, SS. 1955.

Als zweiter Schritt zur Identifizierung wurde eine Molekular-Gewichtsbestimmung nach Rast 78) vorgenommen:

2,092 mg Substanz wurden in 24,416 mg Campher gelöst.

Die molare Schmelzpunktniedrigung betrug

$$\underline{36,35^{\circ}}$$

Die gefundene Schmelzpunktniedrigung betrug $19,1^{\circ}$.

Daraus errechnete man das Molekulargewicht:

gef. Mol. Gewicht : 163,00

ber. Mol. Gewicht : 162,30

Den dritten Schritt der Konstitutionsaufklärung des Moleküls lieferte die C-Methylgruppenbestimmung nach der Oxydationsmethode von Kuhn-Roth 75), zu Essigsäure:

6,200 mg Einwaage verbrauchten 6,239 ccm 0,01 nKOH

gef. 15,12 %

ber. für 2CH_3 - Gruppen

18,52 %

d. h. 81,64 % der vorhandenen 2 Methylgruppen. Durch diese Bestimmungen und den Schmelzpunkt 97° korr., übereinstimmend mit jenen der anderen Autoren, war das Dimethyltrithion eindeutig nachgewiesen.

b) Die UV- und IR-Spektren des Dimethyltrithions

Das Dimethyltrithion entsteht bei dieser Reaktion nicht als sekundäres Reaktionsprodukt infolge der Erhitzung der entsprechenden Disulfide bei der Destillation - wie man nach F. Wessely und A. Siegel 79) annehmen könnte - sondern als Reaktionsprodukt der Friedel-Crafts'schen Reaktion.

Zum Beweis wurden die Spektren des reinen Dimethyltrithions und des Gemisches der rohen Sulfide vor der Destillation untersucht. Da das Dimethyltrithion oberhalb von $350\text{ m}\mu$ beim UV-Spektrum allein absorbiert, ist es leicht erkennbar.

Spektrum I (die ersten 2 Kurven) gibt die UV-Absorptionskurve des reinen Dimethyltrithions in einer Lösung von 4,982 mg Trithion/lit. reines Cyclohexan (obere Kurve), bzw. 49,82 mg Trithion/lit. Cyclohexan (untere Kurve) an.

Man sieht daraus das grosse Absorptionsgebiet von 360 bis $500\text{ m}\mu$ und die einzelnen ausgeprägten Maxima bei 408, 419 und $489\text{ m}\mu$. Da, wie Wessely und Siegel 79) bewiesen, dass Trithion allein und spezifisch im Gebiet von $350\text{--}500\text{ m}\mu$ und kein anderes aliphatisches Mono- oder Poly-Sulfid in diesem stark nach gelb verschobenem Gebiet absorbiert, wurde vom Gemisch der Sulfide, bevor die Destillation durchgeführt wurde, eine Probe durch UV-Absorption untersucht. In diesem Spektrum (No. II) erkennt man sofort das Vorhandensein des Trithions an der grossen Absorptionsbande zwischen 360 und $500\text{ m}\mu$ und an den einzelnen typischen 3 Maxima bei 408, 419 und $489\text{ m}\mu$.

78) K. Rast: B. 55, 1051, 3727 (1922).

79) F. Wessely und A. Siegel: M. 82, 607 (1951).

Aus den prozentualen Werten der Extinktion konnte sogar die Ausbeute des Dimethyltrithions berechnet werden, welche durchaus übereinstimmt mit der Prozentzahl der 8. Fraktion.

Berechnung:

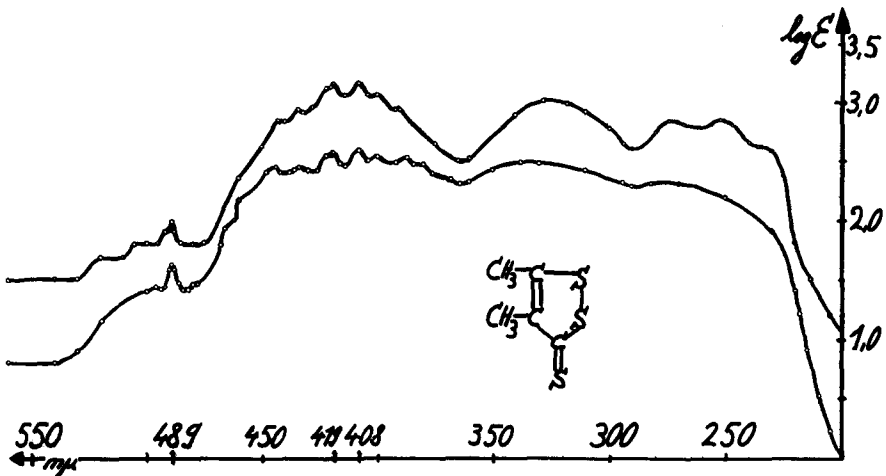
Konzentration in ‰ der zu untersuchenden Lösung : 0,215 ‰
Konzentration in ‰ des Trithions : 0,04982 ‰
 $D_{408\text{m}\mu}$ bei der zu untersuchenden Substanz = 0,114
 $D_{408\text{m}\mu}$ beim Trithion = 0,120
Daraus Extinktionskoeffizienten : $E_x \text{ ‰} = \frac{0,114}{0,215} = 0,53023$
 $E_T \text{ ‰} = \frac{0,120}{0,04982} = 2,4086$
aus der Beziehung $\frac{E_x \text{ ‰}}{E_T \text{ ‰}} = \frac{C_x}{C_T}$ ergibt sich $C_x = 10,97 \text{ mg/lit.}$

Das heisst, das Trithion ist in einer Menge von

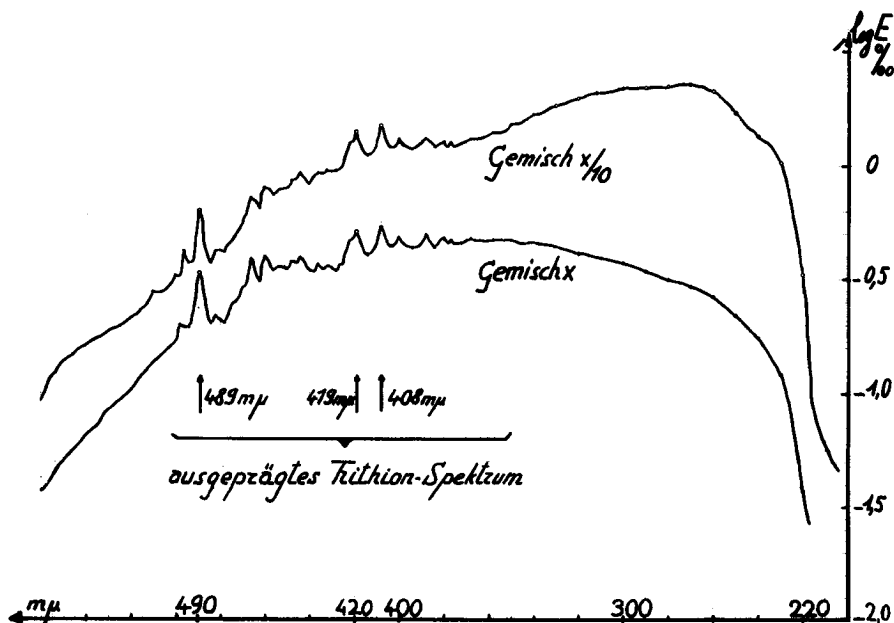
$$\frac{10,97}{215,0} \cdot 100 = \underline{\underline{5,10 \text{ ‰}}}$$

vorhanden.

UV - Spektrum I: Konzentration 49,82 mg/lit. bzw. 4,982 mg/lit.



UV-Spektrum II: Konzentration 215 mg/lit. bzw. 21,5 mg/lit.



Es ist somit klar, dass das Dimethyltrithion ein Produkt der Friedel-Crafts'schen Synthese mittels Pentan und Schwefel ist.

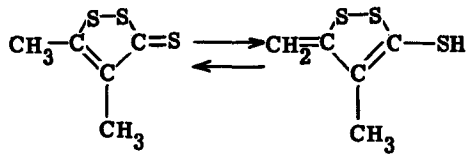
Vom reinen Trithion wurden 3 IR-Spektren aufgenommen:

- das 1. Spektrum 1 mg in 0,1 mm Schichtdicke Chloroform (IX)
- das 2. Spektrum 1 mg in 10 mg Nujol (X)
- das 3. Spektrum 3 mg in KBr Chloroform (XI)

Es ergaben sich 3 entsprechende Bilder mit folgenden Absorptionsbanden:

- | | | | | |
|----|-----|-----------|-----------|-------------------|
| 1. | bei | 908 | cm^{-1} | |
| 2. | | 965 | cm^{-1} | |
| 3. | | 1035 | cm^{-1} | |
| 4. | | 1165 | cm^{-1} |) sehr ausgeprägt |
| 5. | | 1322 | cm^{-1} | |
| 6. | | 1378 | cm^{-1} | |
| 7. | | 1525-1530 | cm^{-1} | |
| 8. | | 1715-1725 | cm^{-1} | |
| 9. | | 2910 | cm^{-1} | |

Die 1. Bande entspricht der Methylengruppe bei der Enolform des Trithions:



diese kommt gewöhnlich bei 890 cm^{-1} vor.

Ueber die 2., 3., 4. und 5. Bande kann man nichts sagen (fingerprint).

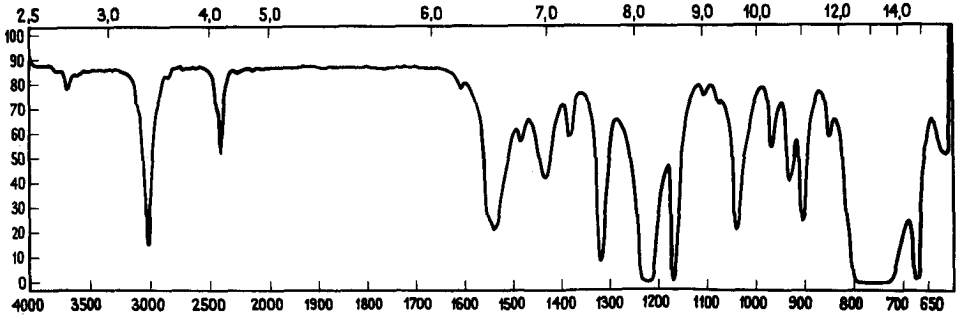
Die 6. Bande bei 1378 cm^{-1} entspricht genau der Beugung δ der Methylgruppe (gew. 1375 cm^{-1}).

Die 7. Bande bei 1525 cm^{-1} entspricht dem aromatischen Charakter einer Doppelbindung, welche an ein Schwefelatom gebunden ist. Die 8. Bande bei $1715\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$ entspricht der Thiongruppe an einem 5-Ring!

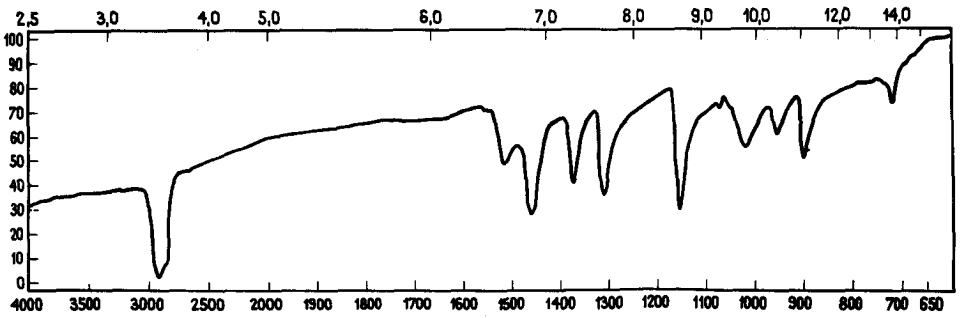
Die 9. Bande der Streckenschwingung ν der C-H-Atome. Die SH-Schwingung der Enolform, welche gewöhnlich bei $2400\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ vorkommt, ist nicht ausgeprägt.

Die IR.-Spektren des Dimethyltrithions

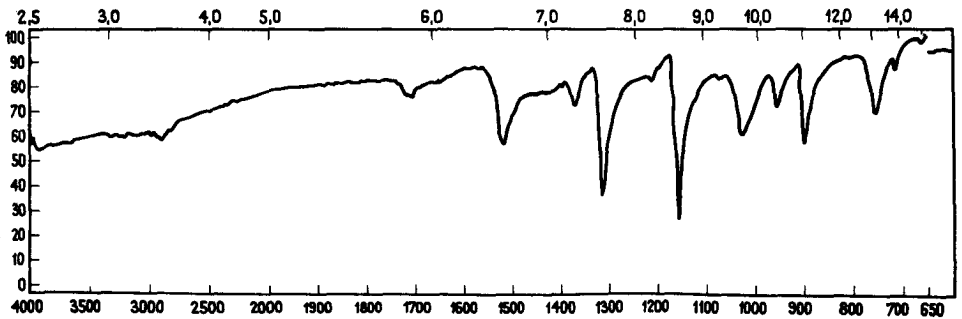
IR.-Spektrum IX.



IR.-Spektrum X.



IR.-Spektrum XI.



II. Kapitel

Die Versuche mit n-Pentan und Schwefel allein

A. Allgemeines

Pentan und Schwefel wurden bei höheren Temperaturen (200 und 300⁰) einmal mit Aluminiumchlorid (200⁰), einmal ohne Aluminiumchlorid (300⁰) umgesetzt.

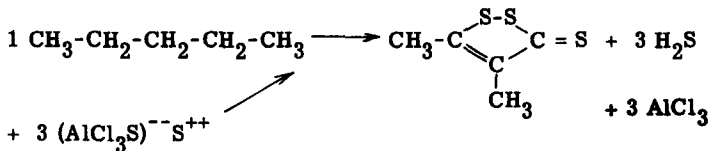
Im ersten Versuch wurde ein polymerer hartkautschukähnlicher Stoff erhalten.

Der zweite Versuch mit Pentan und Schwefel ohne Katalysator gab hauptsächlich Methylthiophen neben Sulfiden, bzw. Disulfiden.

B) Die Reaktion n-Pentan + Schwefel + Aluminiumchlorid bei 200⁰

Versuch I:

Der Versuch mit n-Pentan, Schwefel und Aluminiumchlorid bei 200⁰ verläuft nach der Gleichung:



3 Grammatom Schwefel *)

+ 1,5 Mol Aluminiumchlorid

+ 0,5 Mol Pentan in 50 %igem Ueberschuss (54,2 gr)

wurden in einem Drehautoklaven verschlossen erhitzt.

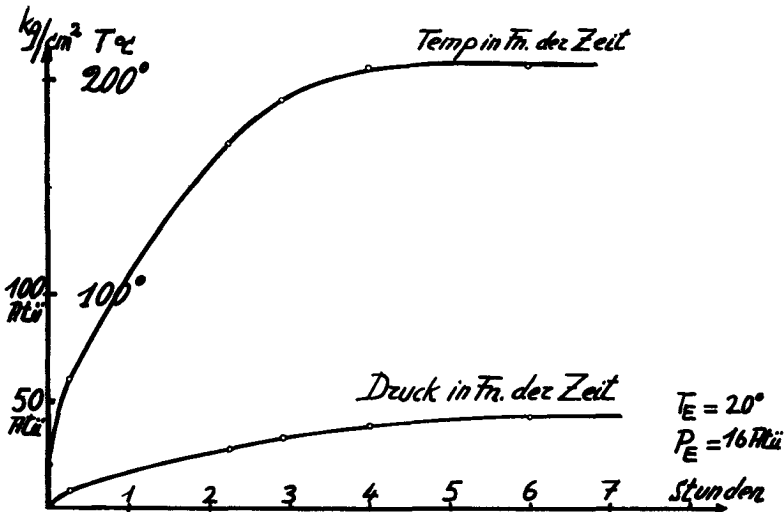
Die Versuchsbedingungen sind aus folgender Tabelle zu entnehmen:

*) Als Schwefel verwendete man in 2 Versuchen einmal Schwefelblumen, ein andermal monoklinen Schwefel. Da die Versuchstemperatur weit über dem Schmelzpunkt des Schwefels lag, ergaben sich keine merkbaren Unterschiede bei den erhaltenen Produkten.

Zeit:	Druck atü:	Temp.:	Bemerkungen:
00'	00	20°	
15'	8	60°	
135'	27	170°	
175'	32	190°	
240'	38	205°	
360'	41	205°	
960'	P_E 16	T_E 20°	Enddruck und Temperatur

Diese Werte (Druck und Temperatur) sind in der graphischen Darstellung Nr. 4 in Funktion der Zeit eingetragen.

Graphische Darstellung Nr. 4:



Der flüssige dunkelrote bis schwarze Autoklaven-Inhalt wurde mit Eis zersetzt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Es gingen mit dem Wasser relativ kleine Mengen Destillat von hellroter Farbe über, welche mit Aether aufgenommen wurden. Im Wasserdampfdestillationskolben war das Wasser intensiv rubinrot gefärbt. Man dekantierte ab und setzte die weinrote Lösung mit Kochsalz um. Daraus fielen über Nacht 12,0 gr des schon im Hauptversuch beobachteten roten "Farbstoffes" aus (Seite 37).

Dieser Stoff ist schlecht löslich in Aether und Benzol, jedoch relativ leicht löslich in Methylenchlorid und Chloroform. Am Boden setzte sich die Hauptmenge als schwarzes kautschukähnliches Harz (92,6 gr) ab. Seine Löslichkeit in Aether war beschränkt, doch löste es sich gut in Methylenchlorid. Dieser Stoff besass einen Erweichungspunkt von ca. 90°.

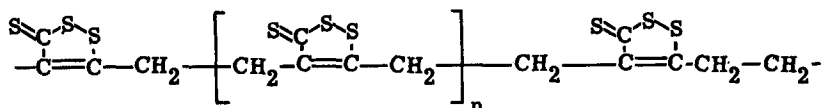
Die aetherische Lösung wurde mit Natronlauge ausgeschüttelt. Sie ergab keine Mercaptane beim Ansäuern. Nach dem Abdampfen des Aethers konnten bei einer Badtemperatur von 230° 12,1 gr sek. Isoamylisopropylsulfid isoliert werden mit dem Sdp. von 178°. Daneben isolierte man 4,1 gr eines Gemisches von Disulfiden, welche sich zu Mercaptanen reduzieren liessen. Ferner destillierten noch 2,7 gr eines dunkelroten Oels, das durch Tiefkühlung anderntags Kristalle von Dimethyltrithion abschied. Es entstanden somit aus 54,2 gr Pentan total 123,5 gr Produkte unter einer Schwefeleinlagerung von ungefähr 3,06 Schwefelatomen, auf 5 Kohlenstoffatome bezogen.

Die einzelnen Produkte verteilten sich wie folgt:

74,9 %	polymeres Harz
9,7 %	weinroter " Farbstoff "
9,8 %	Sulfide
3,3 %	Disulfide
2,2 %	Trithion

Die Untersuchung des polymeren Stoffes im Versuch I mittels UV-Absorption:

Für den weinroten Farbstoff und das Harz kommt folgende Formel in Frage:



Die beiden Stoffe würden sich dann nur durch den Polymerisationsgrad unterscheiden. Diese hypothetische aufgestellte Formel ist der Kautschuksummenformel von Erdmann 81) ähnlich. Ob der vulkanisierte Kautschuk, dem auch ein Isoprengerüst zugrunde liegt, die teilweise Eingliederung des Schwefels in dieser Form besitzt, ist möglich. Die Produkte aus den Versuchen von Erdmann mit Schwefel und Linalool scheinen - nach meiner Ansicht - diese Trithionformulierung als Basis zu haben.

Erdmann stellt hier seine Thioozonidhypothese auf und überträgt diese auf den vulkanisierten Kautschuk (siehe u. a. die ganz analogen Versuche von W. Friedmann 80) B. 49, 50, 683, 1433, 1352, 1551 (1916).

Die Untersuchung dieser 2 Substanzen erfolgte mittels UV-Absorption (Spektrum III). Man untersuchte das ganze ultraviolette und einen Teil des sichtbaren Gebiets von 200 bis 625 mμ. Man erhielt zwei Kurven, die parallel verliefen, mit sehr ausgeprägter Maxima auch im sichtbaren Gebiet. (Maxima bei 380, 388, 400, 408, 419, 444, 459, 466, 489, 496 und 584 mμ). Auffallend war, dass die beiden Stoffe die ausgeprägten Maxima der Trithione aufwiesen (408, 419, und 489 mμ), die leicht durch Vergleich mit den UV-Spektren I zu erkennen sind.

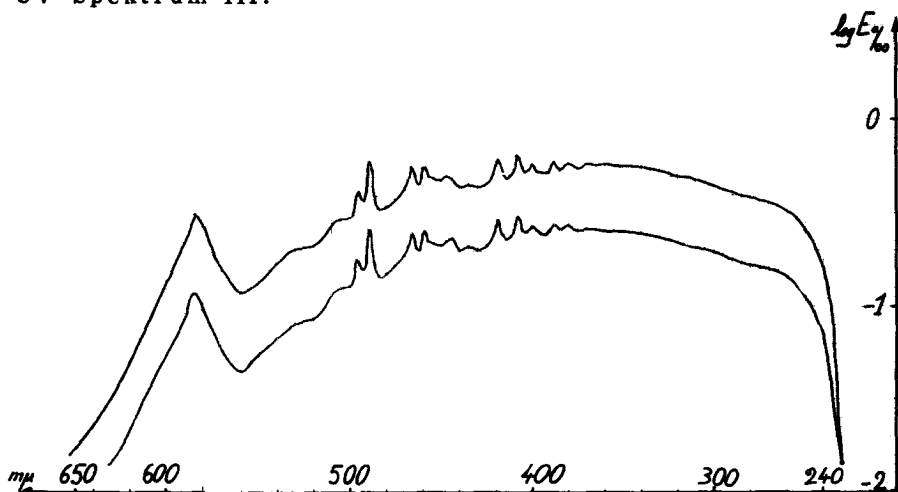
Diese Stoffe müssen daher mit den Trithionen in innerer Verbundenheit stehen. Ihre am UV-Spektrum offenbarte Struktur beweist es.

Dieser Versuchstyp, welcher in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei höherer Temperatur durchgeführt wurde, gibt die Hauptschritte des Mechanismus der Reaktion von Schwefel, Pentan und Aluminiumchlorid wieder. Im ersten Schritt wird das Pentanmolekül zum Carbeniumion katalytisch dehydriert. Dieses isome-

81) H. Erdmann: A. 362, 134.

risiert sich im zweiten Schritt. In der dritten Phase lagert sich der Schwefel-Aluminiumchloridkomplex am gebildeten, isomerisierten Carbeniumion an. Bei erhöhter Temperatur ist aber die katalytische Dehydrierung derart stark, dass neben der Isomerisierung auch die Polymerisierung der zahlreichen Doppelbindungen zu hochgeschwefelten kautschukähnlichen Produkten erfolgt.

UV-Spektrum III:



Konzentration der Lösungen:

Obere Kurve = 173 mg/Lit. Farbstoff gelöst in Methylenchlorid;

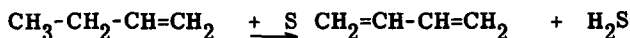
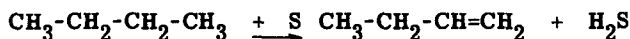
Untere Kurve = 396 mg/Lit. Harz, gelöst in Methylenchlorid.

C. n-Pentan + Schwefel, ohne Katalysator, bei erhöhter Temperatur (310°)

Versuch II:

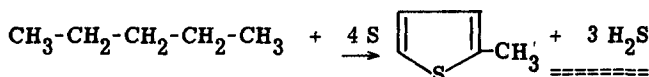
Diese Versuche wurden im allgemeinen mit Paraffinen (Hexan, Heptan, etc.) und Schwefel schon von der Socony-Vakuum Laboratories Paulsboro NY, 82) durchgeführt. Diese Autoren arbeiteten bei Normaldruck und erhöhten Temperaturen, indem sie die gewöhnlichen Paraffine verdampften und als Gase in den Reaktionsgefäßen bis auf 600° bei Normaldruck erhitzen. Sie erhielten z. B. aus Butan, unter Zugabe von 4 Grammatomen Schwefel, das Thiophen nach der Reaktion:

82) H.E. Rasmussen, R.C. Hansford und A.N. Sachanen: Ind. Eng. Chem. 38 (1946), 376.



In unserem Falle erhielt man mit Pentan und Schwefel, analog neben dem α -Methylthiophen als Hauptprodukt, noch das Amylsulfid und Diamyldisulfid, sowie Spuren von Amylmerkaptanen, als Nebenprodukte.

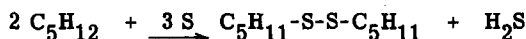
α) Thiophenderivat:



β) Sulfid-Bildung:



γ) Disulfid-Bildung:



Die Spuren Merkaptan entstehen durch reduktive Spaltung der disulfidischen Bindung.

1. Durchführung der Versuche

108,3 gr Pentan (1 Mol + 50 % Ueberschuss) wurden mit 128,3 gr Schwefel (4 Grammatome) ohne Zusatz eines Katalysators in einem Autoklaven aus V 4 A E-Stahl auf 310° erhitzt.

Der Autoklav wurde mit den Schwefelblumen gefüllt und bis zu 0,01 mm Hg evakuiert. Darauf sog man die berechnete Menge Pentan ein.

Nach 2 Stunden betrug die Temperatur 270° mit einem Druck von 90 Atmosphären, d. h. bis zu diesem Punkt erfolgte keine Reaktion, denn der Sättigungsdruck des Pentans bei dieser Temperatur ist 90 Atm. 84). Bei Steigerung der Temperatur auf 310° setzte die Reaktion unter Schwefelwasserstoffentwicklung und entsprechender Druckerhöhung ein.

Der Verlauf des Versuches ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

83) R. C. Elderfield: Heterocyclic Compounds, Vol. I, S. 213.

84) Handbook of Chemistry and Physics: 35 Ed. S. 2229 (1953-54).

Zeit	Druck: Atm.	Temp.:	Bemerkungen:
00'	-	20 ⁰	
10'	2- 3	70 ⁰	
20'	9-10	120 ⁰	
60'	40	205 ⁰	
125'	90	270 ⁰	von da an Beginn der H ₂ S-Entwicklung
165'	160	292 ⁰	
270'	225	310 ⁰	trotz konstanter Temperatur von 310 ⁰
305'	241	310 ⁰	ging die H ₂ S-Entwicklung weiter; Ende
370'	260	310 ⁰	des Versuches.
970'	18	20 ⁰	

Die 18 Atm. Enddruck entsprechen genau dem Sättigungsdruck des H₂S bei Zimmertemperatur 85).

Die Werte dieser Tabelle wurden analog dem zweiten Hauptversuch der Pentanreihe in 2 graphischen Darstellungen aufgetragen.

In der graphischen Darstellung 5 sind die gemessenen Drucke und der Sättigungsdruck des Pentans in Funktion der Temperatur aufgetragen. Aus dieser graphischen Darstellung sind

der Beginn der Reaktion durch B_p und
die Abweichung der gemessenen Druckkurve
von der Sättigungskurve des Pentans

ersichtlich.

Von B_p an bis G (Grenzwert der Reaktion) folgt die gemessene Druckkurve der Sättigungskurve des Pentans nicht mehr, sondern weicht von dieser mit steigender Temperatur infolge der hinzukommenden H₂S-Entwicklung stark ab.

P. gibt den Sättigungsdruck des Pentans bei 310⁰ an.

In der graphischen Darstellung 6 sind die gemessenen Drucke und Temperaturen, sowie der Sättigungsdruck des Pentans in Funktion der Zeit eingetragen. Man erkennt aus dieser Darstellung sofort

B_p, B_T, G und P.

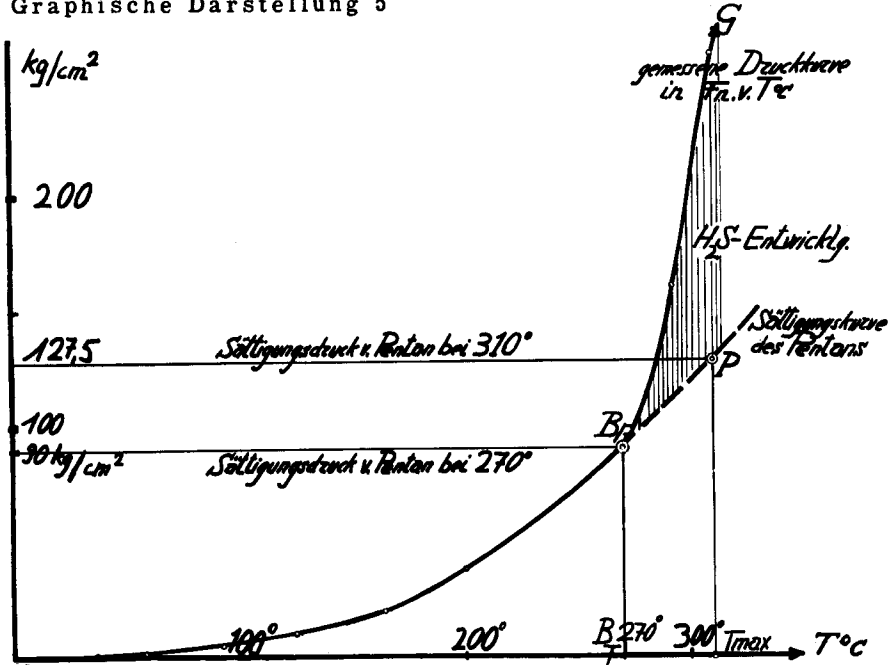
Durch die schraffierte Fläche ist die während des Versuches entstandene Menge Schwefelwasserstoff wiedergegeben.

2. Aufarbeitung der Produkte

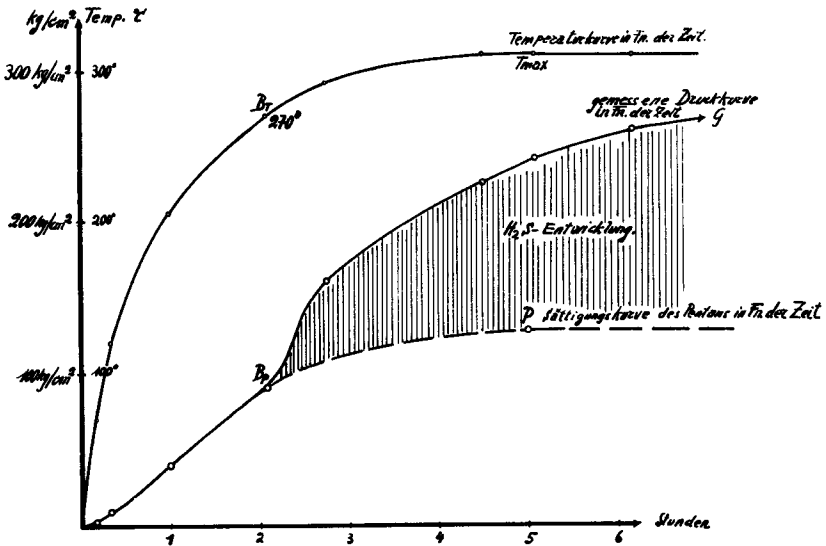
Nach dem Öffnen des Autoklaven stand über dem noch fest vorhandenen Schwefel eine ölige, leicht bewegliche, rote Flüssigkeit von sehr unangenehmen Geruch. Beim Dekantieren und Destillieren dieses Oels konnten, als das überschüssige Pentan abgedampft war, folgende Produkte abgetrennt werden:

85) Handbook of Chemistry and Physics: 35 Ed. S. 2167 (1953-54).

Graphische Darstellung 5



Graphische Darstellung 6



13,85 gr α Thiotoluol Sdp. 111,6^o korr. bei 714,2 mm Hg n_D^{20} 1,5191
 2,1 gr Dipentylsulfid Sdp. 108-110^o 14 mm Hg
 5,0 gr Dipentyldisulfid Sdp. 148-150^o 14 mm Hg

Aus dem Destillationsrückstand konnten kleine Mengen Trithion isoliert werden.

Die Ausbeuten betragen:		<u>Ausbeute:</u>	<u>bezogen auf die</u>
			<u>Reakt. - Prod.:</u>
für das α Thiotoluol	$\frac{13,85 \cdot 100}{98,16}$	= 14,1 %	66,20 %
für das Dipentylsulfid	$\frac{2,1 \cdot 100}{87,17}$	= 2,4 %	10,05 %
für das Dipentyldisulfid	$\frac{5,0 \cdot 100}{103,20}$	= 4,85 %	23,80 %

Rechnet man die Ausbeute für das α -Thiotoluol nach der zurückgewonnenen Menge Schwefel (51,0 gr) so ergibt sich eine solche von

$$100 \cdot 13,85/59,1^{*}) = \underline{\underline{23,4 \%}}$$

Das isolierte α -Thiotoluol wurde mit konz. Natronlauge gewaschen und bei Normaldruck darauf destilliert:

Sdp. bei 714,2 mm Hg 111,6^o, n_D^{20} 1,5191;

α -Thiotoluol siedet bei:

760 mm Hg 112,5^o, n_D^{20} 1,5203

und wurde zur Analyse gegeben:

3,945 mg Einwaage ergaben 8,819 mg CO₂ und 2,231 mg H₂O

C ₅ H ₆ S:	gef.	C 61,01 %	H 6,33 %
	ber.	C 61,21 %	H 6,17 %

Von dieser Substanz wurde ein IR-Spektrum aufgenommen mit den typischen Thiophen-Banden bei 770, 1250, 1390, 1450, 1545, 2880 und 2940 cm⁻¹.

Die Banden bei 1390 und 1450 cm⁻¹ entsprechen der Methylgruppe; die bei 1445 cm⁻¹ dem Thiophenkern.

Die doppelte Bande bei 2880-2950 cm⁻¹ gibt im 1. Fall den Widerhall 2 δ -CH-Schwingung wieder im 2. Fall die übliche ν -CH-Schwingung.

Die 2 spitzen regelmässigen Banden bei 1035 und 1075 cm⁻¹ entsprechen dem aromatischen Charakter des Moleküls.

Aufnahme flüssig bei 0,02 mm Dicke (siehe IR-Spektrum XII).

*) 59,1 gr theoretisch entstehende Menge Thiotoluol.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Produkt mit KMnO_4 alkalisch in der Kälte unter Schütteln zur Thiophencarbonsäure oxydiert, 86, 87).

0,98 gr (1 Centimol) Methylthiophen wurden mit 4,75 gr (3 Centimol) KMnO_4 in 50 %igem Ueberschuss und 8 gr (2/10 Mol) Natriumhydroxyd in 300 ccm H_2O + Aceton (4:1) zusammengegeben und unter Kühlung eine Nacht geschüttelt. Mit Bisulfit wurde das überschüssige MnO_2 gelöst und die klare Lösung mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers erhielt man 0,434 gr Substanz,

Ausbeute : 33,9 %
=====

Die erhaltene Carbonsäure schmolz bei $119-121^\circ$. Ein Teil davon wurde im Hochvakuum bei 0,01 mm Hg bei 93° sublimiert. Die Säure bildet schneeweisse Nadeln vom Smp. $126,5^\circ$.

Analyse:

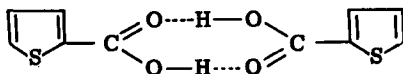
4,000 mg Einwaage ergaben 6,911 mg CO_2 und 1,122 mg H_2O

$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$:	gef.	C 47,15 %	H 3,14 %
	ber.	C 46,88 %	H 3,15 %

2,532 mg Einwaage verbrauchten 4,870 ccm n/50 Natriumthiosulfat

$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$:	gef.	O 25,06 %
	ber.	O 24,99 %

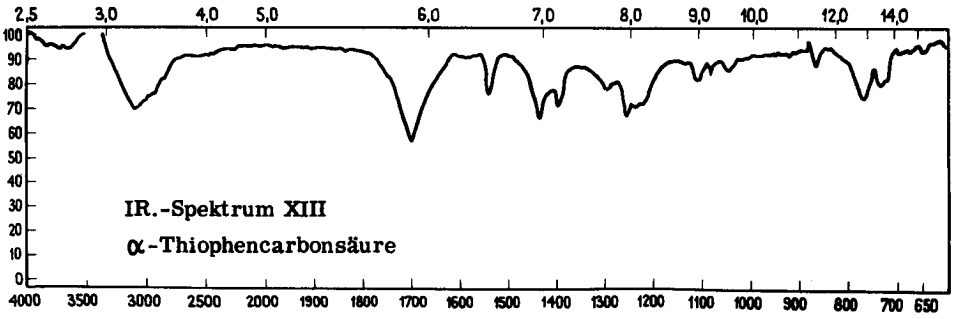
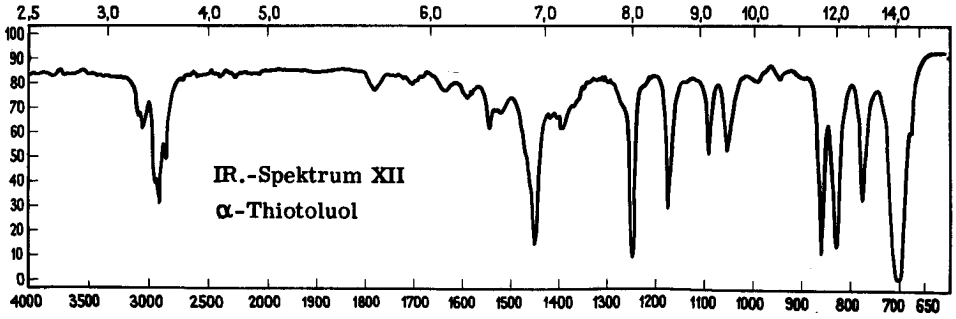
3 mg dieser Säure wurden in KBr/CHCl_3 präpariert und damit ein IR-Spektrum aufgenommen. Es entstand daraus ein typisches aromatisches Carbonsäure-Spektrum mit der sehr breiten -COOH-H-Bande bei 1700 cm^{-1} . Die grosse Halbwertsbreite dieser Bande ist darauf zurückzuführen, dass die Bildung von H-Brücken zwischen 2 Thiophencarbonsäuren nach folgendem Schema erfolgt:



Ferner sind die Werte der O-H-Schwingung bei 3100 cm^{-1} sichtbar (neben den C-H-Werten) und der typischen aromatischen Thiophenbande bei 1535 cm^{-1} (siehe IR-Spektrum XIII).

86) F. Muhlert: B. 18, 3003 (1885).
87) K. Egli : B. 18, 544 (1885).

IR-Spektren XII und XIII:



III. Kapitel

Die Versuche mit Cyclohexan

Einleitung

Die Reaktion mit Schwefel, Aluminiumchlorid und Cyclohexan erfolgt drucklos und auch bei Verwendung von Schwefelblumen.

Es empfiehlt sich aber, den durch Giessen auf kalte Platten erhaltenen monoklinen Schwefel zu verwenden. Die Reaktion ist dann in 2-3 Tagen zu Ende. Die Reaktion mit Schwefelblumen liefert das gleiche Resultat, benötigt aber mit 6-8 Tagen die doppelte Reaktionsdauer.

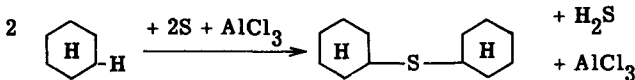
Diese Reaktion liefert einheitlichere Produkte (Sulfide). Isomerisierungs- und Abspaltungsreaktionen kommen in geringerem Masse vor. Die Analysenresultate des isolierten Dicyclohexylsulfids ergeben den deutlichen Beweis, dass der Cyclohexanring nicht aufgespalten und nicht isomerisiert wurde. Bei längerer Reaktionsdauer (in unserem Fall ein Monat) tritt weitgehende Isomerisierung und z. T. Polymerisation ein. Die dabei entstandenen Produkte konnten nicht identifiziert werden.

Die Versuche, welche ohne Rühren der Ausgangskomponenten durchgeführt wurden, ergaben nach der Aufarbeitung eine viel grössere Ausbeute an Cyclohexylmonosulfid. Das Rühren, wie die erhöhte Temperatur unterstützten die Isomerisierung. Die lange Reaktionsdauer wirkt im gleichen Sinne.

Am besten ging die Reaktion vor sich, wenn man sie unter schwachem Sieden des Cyclohexans ohne Rühren ausführte. Sie kam dann nach ca. 2-3 Std. unter H_2S -Entwicklung in Gang. Gleichzeitig bildete sich der metallorganische flüssige Komplex als untere Schicht.

Nach 3 Tagen waren das Aluminiumchlorid und der Schwefel völlig verschwunden; danach wurde die Schwefelwasserstoffentwicklung immer spärlicher.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



1. Ausführung der Versuche

2 Mol reines Cyclohexan Sdp. $78,5^\circ$ korr. bei 709,4 mm Hg, $n_D^{15^\circ}$: 1,4283
(100 % Ueberschuss)

+ 1 Grammatom monokliner Schwefel

+ 1 Mol Aluminiumchlorid (100 % Ueberschuss)

wurden in einen breiten Schliff-Erlenmeyer mit Rückflusskühler auf dem Dampfbad 3 Tage erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich, indem man den Komplex über Eis zerstörte, die Sulfide in Aether aufnahm, mit Natronlauge auswusch, darauf durch Alox-Säule filtrierte und nach dem Abdestillieren des Aethers in Widmerkolonnen destillierte. Wasserdampfdestillation der Sulfide nach dem Zersetzen mit Eis liefert ein hellgelbes Rohprodukt.

Erhalten wurden : 95,77 gr (= 105,4 ccm).

Dieses Gemisch der Sulfide besass ein spez. Gew. v. 0,909.

Die Rohausbeute betrug

96 %.

Das Gemisch riecht unmittelbar nach der Zersetzung wie gebratenes Fleisch; dieser Geruch verschwindet bei der Destillation.

Die Destillation liefert 4 Fraktionen :

Fraktion:	erhaltene Menge:			Bemerkungen :
	mm Hg:	in gr:	in % :	
1. bei 80°	11	11,8	14,27	hellrosa
2. bei 110°	11	13,6	16,45	hellrosa
Hauptfraktion 3. bei 130-133°	11	48,46	58,62	enthält ausschliesslich das Dicyclohexylsulfid hellgelb $n_D^{20} 1,5128$
4. bei 150-175°	0,07	8,8	10,65	zähflüssig, dunkelorange*)
		82,66	99,99	
Rückstand		11,0 gr		pechschwarz, Erweichungsp. 70-80°

Da 1 Grammatom Schwefel, $1/2$ Mol H_2S und $1/2$ Mol Dicyclohexylsulfid theoretisch $198,26/2 = 99,18$ gr liefert, beträgt die Ausbeute des Sulfidgemisches

83,34 %
=====

und somit die Reinausbeute an Dicyclohexylsulfid (58,62 gr)

48,85 %.
=====

Der unveränderte Ueberschuss von Cyclohexan wurde sorgfältig destilliert

*) Diese Fraktion fehlt im Versuch nach der Aufarbeitung mit der Wasserdampfdestillation; sie bleibt im Kolben als Rückstand.

und gab ein Destillat, das bei 80,5° 724 mm Hg siedete. Der gefundene Brechungsindex betrug 1,4283 bei 15°. Die phys. Konst. des Cyclohexans sind fast identisch: Sdp. 81,4° bei 760 mm Hg und n_D^{15} 1,4290.

Hauptfraktion 3 wurde zweimal mit Natronlauge ausgewaschen und darauf zweimal bei 11 mm Hg destilliert. Sie lieferte eine Flüssigkeit vom Sdp. 132,5-133° korr. 11 mm Hg und Brechungsindex n_D^{20} von 1,5128.

Analyse des hier erhaltenen Sulfides:

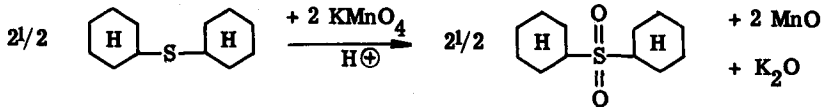
3,575 mg Substanz ergaben 9,550 mg CO₂ und 3,514 mg H₂O

C ₁₂ H ₂₂ S:	gef.	C 72,90 %	H 11,00 %
	ber.	C 72,68 %	H 11,18 %

2,859 mg Substanz verbrauchten 1,450 ccm n/50 KJO₃

C ₁₂ H ₂₂ S:	gef.	S 16,26 %
	ber.	S 16,14 %

Das Dicyclohexylsulfid wurde mit Kaliumpermanganat zum Sulfon oxydiert:



4,7 gr Sulfid wurden in 10 gr Eisessig gelöst. Diese Lösung wurde tropfenweise in eine Lösung von 4,51 gr KMnO₄ in 80 ccm Wasser (etwas Eisessig enthaltend) gegeben und über Nacht geschüttelt. Nach Zusatz von Natriumbisulfid wurde das Sulfon in Methanol gelöst und durch Zugabe von etwas Bisulfid von den letzten Spuren Braunstein befreit. Die methanolische Lösung wurde eingeeengt, über Aktivkohle abfiltriert und erkalten gelassen. Es schieden sich farblose Kristalle aus. Das Sulfon kristallisiert aus Alkohol in Nadeln und aus Wasser in Plättchen.

Die Oxydation ergab:

3,91 gr Dicyclohexylsulfon, also 71,65 % der Theorie vom Smp. 128°.

Durch Sublimation bei 102° 0,007 mm Hg stieg der Schmelzpunkt auf 132-133° korr. (Lit. 132/132,5°).

Analyse:

4,008 Substanz ergaben 9,210 mg CO₂ und 3,530 mg H₂O

C ₁₂ H ₂₂ O ₂ S:	gef.	C 62,71 %	H 9,86 %
	ber.	C 62,58 %	H 9,63 %

4,160 mg Substanz verbrauchten 4,320 ccm n/50 Natriumthiosulfatlösung

C ₁₂ H ₂₂ O ₂ S:	gef.	O 13,84 %
	ber.	O 13,89 %

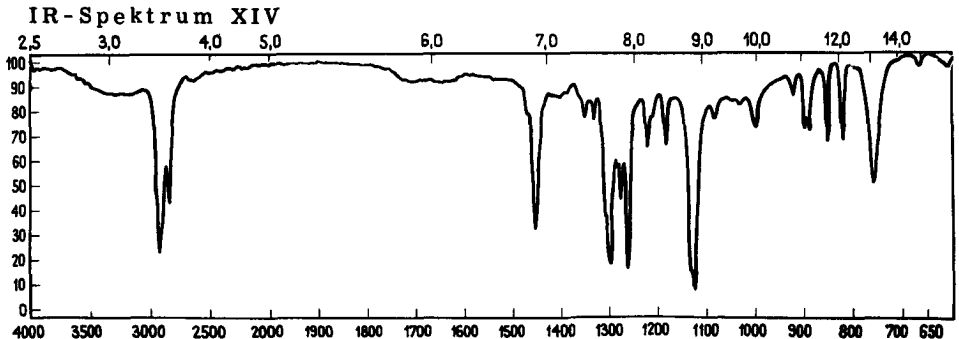
Die C-Methylgruppenbestimmung nach Kuhn-Roth ergab keine Methylgruppe.

6,731 mg Sulfon verbrauchten 0,00 ccm 0,01 n KOH,

gef. C-CH₃ 0,00 %

Es lagen somit 2 6-Ringe vor.

Von dem Sulfon wurde ein IR-Spektrum aufgenommen (siehe IR-Spektrum XIV, Aufnahme 1 mg in KBr).



In diesem Spektrum erkennt man die scharfen und typischen Sulfonbanden bei 1130 und 1305 cm^{-1} . Weiter ist bei 1375 cm^{-1} keine Methylgruppenbande vorhanden, dagegen ist die äusserst gut ausgeprägte δ (CH₂)-Bande bei 1460 cm^{-1} sichtbar. Die zwei scharfen Banden bei 830 und 860 cm^{-1} deuten auf das Vorhandensein des Cyclohexanringes. Die spitzige Bande bei 2842 cm^{-1} entspricht dem Wiederhall der δ -CH₂-Bande ($2 \times 1460 \text{ cm}^{-1} = 2820 \text{ cm}^{-1}$); die zweite Spitze bei 2920 cm^{-1} gibt die übliche ν -CH-Schwingung wieder.

2. Der quantitative Verlauf der Reaktion mit Cyclohexan

Angesetzt wurden

- 3 Mol Cyclohexan (50 % Ueberschuss),
- 2 Grammatome monokliner Schwefel und
- 1 Mol Aluminiumchlorid.

Der entweichende Schwefelwasserstoff wurde mittels Bleinitratlösung gebunden. Man benützte eine Batterie von 5 Waschflaschen. Vorgelegt wurden 1,2 Mol Bleinitrat, in den verschiedenen Waschflaschen gelöst. Durch eine Verzweigungsstelle vor den Waschflaschen wurde eine Gasentnahme ermöglicht. Man konnte so den Gassstrom in eine Absorptionsflasche leiten, in welche eine bestimmte Menge Jod vorgelegt war. Vom Moment der Einleitung in die Absorptionsflasche an wurde die Zeit mit einer Stoppuhr abgestoppt und die Absorptionsflasche durch eine Schüttelmaschine in heftiges Schütteln versetzt. Sobald der Schwefelwasserstoff die Jodlösung entfärbt hatte, wurde die Zeit gemessen. Dadurch erhielt man den momentanen Verlauf des Versuches in Funktion der Zeit und konnte bestimmen, wann die grösste Reaktionsgeschwindigkeit vorkam, (Maximum bei 12 Std.). Nach der Waschflaschenbatterie folgten 2 CaCl₂-Trocken-

türme und anschliessend 4 Kühlfallen (die erste mit Eiskochsalz-Kältemischung -15° , die zweite mit CO_2 -80° , die dritte und vierte mit flüssiger Luft -190° gefüllt), um eventuelle, aus der Reaktion durch Abspaltung entweichende Gase aufzufangen (vergl S. 34).

Die ganze Apparatur wurde ständig mit reinstem Stickstoff gespült.

1) Bleisulfidmenge

Der Niederschlag von Bleisulfid wurde abfiltriert, mit dest. H_2O und Aceton gewaschen, darauf bis zur Gewichtskonstanz bei 110° getrocknet.

Erhaltene Menge: 233,65 gr +
die Schwefelwasserstoffmenge,

welche in den 14 Titrationen verbraucht wurde:

$$0,1018 \cdot 14 = 1,42 \text{ gr } \text{H}_2\text{S}$$

1,42 gr H_2S entsprechen 10,00 gr PbS

somit totale PbS-Menge = 243,65 gr

Daraus Ausbeute: 243,65 gr entspr. 101,82 % H_2S .

=====

2) Die Gaskondensation in den Kühlschlangen

Bei der Zersetzung des anorganisch-organischen Komplexes mit Eis und Wasser wurde analog vorgegangen wie beim Versuch mit Pentan.

Hier wie dort stellte man auf 1 Waschflasche mit Bleinitrat 2 Waschflaschen mit Bromwasser (Tit. 0,24 n), sowie 2 Trockentürme und endlich die 3 Kühlfallen (-15° , -80° , -190°).

Die ganze Apparatur wurde während der Zersetzung mit Stickstoff gespült. Es ergab sich aber keine Entfärbung des Bromwassers und auch keine Kondensation von Gasen.

3) Die Versuchstabelle

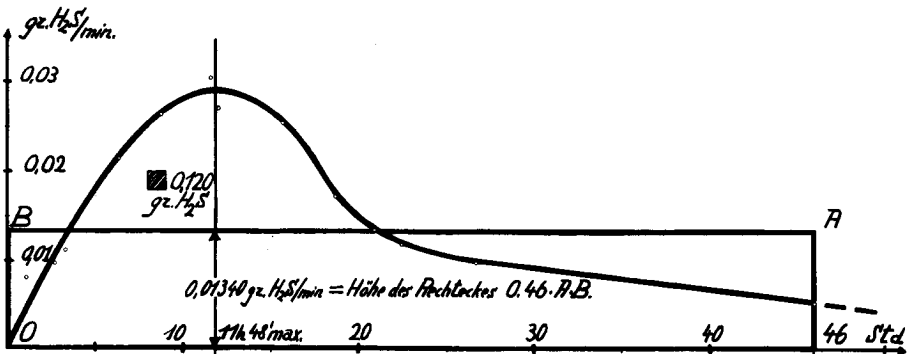
Zeit i/Std.	Bad-temp.	Siede-temp.	Verbrauch ccm J2	Abstopp-Zeit	H ₂ S in g. ² /min.	Bemerkungen
0h0'	98 ⁰	85 ⁰	5 cc	-	-	Beginn d. Reakt.
1h05'	98 ⁰	85 ⁰	5 cc	12'30"	0,0081	
2h42'	98 ⁰	85 ⁰	5 cc	10'30"	0,0097	
3h18'	98 ⁰	85 ⁰	5 cc	9'03"	0,0112	
6h19'	98 ⁰	85 ⁰	5 cc	4'44"	0,0215	
8h44'	98 ⁰	85 ⁰	5 cc	3'51"	0,0264	
11h33'	98 ⁰	85 ⁰	5 cc	3'20"	0,0305	
11h58'	98 ⁰	85 ⁰	5 cc	3'45"	0,0271	Der Schwefel im Versuchskolben war vollständig verschwunden, unter dem Cyclohexan schwamm der flüssige, braune anorganisch-organische Komplex.
15h40'	98 ⁰	85 ⁰	5 cc	3'59"	0,0255	
18h40'	98 ⁰	85 ⁰	5 cc	5'52"	0,0173	
20h54'	98 ⁰	85 ⁰	5 cc	7'31"	0,0135	
22h25'	98 ⁰	85 ⁰	5 cc	8'32"	0,0119	
26h40'	98 ⁰	85 ⁰	5 cc	10'24"	0,00979	
46h00'	98 ⁰	85 ⁰	5 cc	19'15"	0,00529	

Die Berechnung der entwickelten Menge H₂S erfolgte aus der Titerstellung der Jodlösung = 1,195 normal.

Daraus Berechnung der pro Titration titrierten Menge H₂S; 1 ccm 1nJ₂-Lösung entspricht 0,01704 gr H₂S. Somit $5 \cdot 1,195 \cdot 0,01704 = 0,1018$ gr H₂S/Titration.

Dividierte man diese Zahl durch die Abstoppzeit, so ergab sich die entstandene Menge Schwefelwasserstoff pro Minute. Diese Werte wurden in folgender graphischer Darstellung 7 in Funktion der Zeit aufgetragen:

Graphische Darstellung 7



Aus dieser Glockenkurve ist der Reaktionsverlauf des Versuches ersichtlich, denn die H₂S-Entwicklung verläuft parallel zur Sulfidbildung. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit wird bei Konstanthalten der Reaktionstemperatur nach ca. 12 Stunden erreicht.

Das graphische Integral dieser Kurve entspricht der total abgegebenen Menge H₂S. Zählt man die vorhandenen Stunden-Vierecke (mit der Kantenhöhe von 0,002 gr H₂S/min. und einem Flächeninhalt von 0,002 · 60 = 0,120 gr H₂S/Std.) ab, oder erzielt man die Integration durch Transformation der Kurve in einem Viereck mittlerer Höhe (Viereck : A x B x O x 46), so bekommt man die totale Schwefelwasserstoffausbeute.

$$\text{Mittlere Höhe} = 0,0134 \text{ mg H}_2\text{S/min.}$$

Für die ganze Versuchsdauer errechnet sich somit eine Schwefelwasserstoffentwicklung von:

$$0,0134 \cdot 60 \cdot 46 = \underline{\underline{36,984 \text{ gr H}_2\text{S.}}}$$

$$\text{Daraus die Ausbeute: } \frac{36,984 \cdot 100}{34,08} = \underline{\underline{108,5 \%}}$$

(Die hier erhaltenen Werte sind etwas hoch. Sehr wahrscheinlich trat bei diesem Versuch, der bei etwas erhöhtem Druck (ca. 1,2 - 1,3 ata, gegeben durch den Widerstand der Waschflaschen) und somit auch bei erhöhter Versuchstemperatur durchgeführt, auch Dehydrierung ein).

Dieser Wert stimmt mit den erhaltenen Werten aus der Bestimmung des Schwefelwasserstoffes mit der PbS-Fällungsmethode überein.

3. Die Einwirkung des Schwefels und Aluminiumchlorids auf Cyclohexan bei langer Versuchsdauer

Verwendet wurden:

- 5 Mol Cyclohexan
- 3 Grammatome Schwefel und
- 3 Mol Aluminiumchlorid,

d. h. das Cyclohexan in 66 %igem Ueberschuss, das Aluminiumchlorid in 100 %igem, zu den gewöhnlichen Verhältnissen.

Der Versuch fand in einem grösseren Erlenmeyer statt, welcher ohne Rühren auf das Dampfbad gestellt wurde. Nach 5 Tagen war das Meiste dunkelorange-farbig und flüssig geworden. Darüber schwamm eine Schicht Cyclohexan. In der Trennschicht der beiden flüssigen Phasen schwamm eine geringe Menge Schwefelkristalle. Die am Anfang des Versuches starke Schwefelwasserstoffabgabe wurde immer spärlicher, um nach 10 Tagen fast aufzuhören. Nach ungefähr 4 Wochen wurde dieser Versuch abgebrochen. Die Farbe des Komplexes war inzwischen braun geworden. Der oben schwimmende Rest Kohlenwasserstoff wurde dekantiert. Seine Menge betrug 12 gr. Sie wurden in einer Widmerkolonne destilliert.

- Die 1. Fraktion von 2 gr ging über bei 90/95^o,
- die 2. bei 115/120^o (1,8 gr),
- die 3. bei 100/110^o (6,5 gr) 11 mm Hg (gelbe Farbe)
- die 4. destillierte bei einer Badtemperatur von 280^o nicht ab (dickflüssig, gelb, 1,7 gr).

Das überschüssige Cyclohexan wird bei langer Reaktionsdauer also verändert.

Der Komplex wurde durch Eis zersetzt, die Sulfide dekantiert, im Scheidetrichter mit Aether verdünnt, von der Mutterlauge getrennt und mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Die alkalischen Lösungen waren manchmal grün oder rot gefärbt. Sie ergaben nach dem Ansäuern keine Mercaptane. Die Aetherlösung wurde abdestilliert und die Sulfide durch eine Aloxssäule von 25 cm Höhe und 5 cm ø gereinigt und destilliert.

Gewonnen wurden

254,0 gr Sulfide mit einem Volumen von 269,3 cc spez. Gew. = 0,943.

Somit ergibt sich eine Rohausbeute von

85,3 %
=====

Die Destillation zeigte folgenden Verlauf:

Siedepunkt :	Farbe :	Fraktion :	% :
35 - 55 ^o 11 mm Hg	farblos	1	1,6
75 - 95 ^o 11 mm Hg	hellorange	2	23,7
100 - 130 ^o 11 mm Hg	orangerot	3	18,4
150 - 160 ^o 0,1 mm Hg	weinrot	4	19,0
180 - 190 ^o 0,1 mm Hg	braundickflüssig	5	19,5
240 ^o - 0,1 mm Hg	fast fest, dunkelbraun, aber durchscheinend	6	3,2
			<hr/>
			85,4 %
undestillierter Rückstand		7	14,6 %
Somit Gesamtausbeute : 72,85 %			<hr/>

Fraktion 3 wurde nochmals über Alox und Tierkohle destilliert. Der Geruch verschwand. Die Farbe blieb aber orangerot. Der Siedepunkt schwankte von 115 bis 130^o bei 11 mm Hg. Aus dieser Fraktion konnte kein reines Dicyclohexylsulfid getrennt werden.

Bei längerer Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Cyclohexan und Schwefel (ca. 1 Monat) bei einer Temperatur von ca. 95^o entstehen also schwer trennbare Gemische von Sulfiden.

Die grossen Schwankungen in den Siedepunkten deuten darauf hin, dass Nebenreaktionen stattfinden. Neben erheblichen Mengen tiefsiedender Produkte entstehen hochsiedende, hochviskose Substanzen.

Schlusswort

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. H. H. Günthard und Herrn Dr. Engel meinen besten Dank für die Ermöglichung dieser grossen Anzahl von IR-Spektren, sowie für die lehrreichen Hinweise bei der Interpretation der Spektren aussprechen.

Herrn J. Schneller, dem Leiter der Mikroanalytischen Abteilung des Technisch-Chemischen Institutes der ETH, und Herrn W. Manser, dem Leiter der Mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes der ETH, möchte ich ebenfalls für die Ausführung der Mikroanalysen hiermit bestens danken.

IV. Kapitel

Ueber die Komplexverbindungen $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{S}$ und $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{S}$

Wie im theoretischen Teil erwähnt, wurde versucht, die Komplexverbindungen aus AlCl_3 und Schwefel zu isolieren. Ihr Nachweis würde den Mechanismus der Sulfidbildung aus den Kohlenwasserstoffen näher beleuchten.

1. Versuche zur Erhaltung obiger Komplexverbindungen auf direktem Wege

Ein Gemisch von kristallinem Schwefel (monoklin) und Aluminiumchlorid im Verhältnis von

1 Mol Aluminiumchlorid : 2 Grammatomen Schwefel (64 gr) bzw.

1 Mol Aluminiumchlorid auf 3 Grammatome Schwefel (96 gr)

wurden in einem Schwefelsäurebad auf 140° erhitzt.

Von 90° an beobachtete man ein Sublimieren in den Rückflusskühlern, welches immer stärker wurde, um bei 130° (Wechseln der Kühler) aufzuhören.

Die Versuchsdauer betrug 48 Stunden, doch endigte obige Sublimation ungefähr nach 12 Stunden.

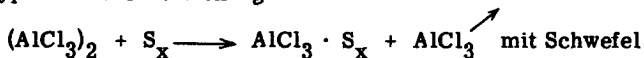
Die sublimierten Anteile (ca. 10 %) wurden gesammelt und analysiert. Sie enthielten fast ausschliesslich Aluminiumchlorid, wie aus folgender Analyse hervorgeht:

Einwaage 457,0 mg; Al_2O_3 174,0 mg; S 1,8 mg

AlCl_3	gef.	99,60 %	S 0,39 %
	ber.	100,00 %	S 0,00 %

Eine Probe davon, 12 Stunden lang bei 140° erhitzt, sublimierte nicht. Erst bei normaler Sublimationstemperatur des Aluminiumchlorids (ca. 183°) sublimierte wieder das Ganze.

Dieses Verhalten könnte so gedeutet werden, dass ein äquivalenter Teil des Aluminiumchloriddoppelmoleküls wegsublimiert, während der Rest nach folgender hypothetischer Gleichung



sich umsetzen würde.

Nach dem Erkalten stellt das Sublimationsprodukt wiederum ein Aluminiumchloriddoppelmolekül, wie in der Literatur beschrieben (88). Aus dem Reaktionskolben wurden geringe Mengen Chlorschwefel isoliert.

88) E.H. Riesenfeld: Lehrbuch der an. Chemie, S. 472 (1946).

2. Versuche zur Erhaltung der Komplexverbindung $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{S}$

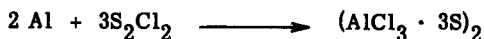
auf indirektem Wege

Gestützt auf die Versuche Nr. 2 und 3 der Abhandlung von Ruff und Golla 89) wurde metallisches Aluminium mit Schwefelchlorür, welche nach der Gleichung



reagieren, versetzt.

In unserem Falle gab man stöchiometrische Verhältnisse nach der Gleichung



zu.

Man ging so vor, dass in ein aus Pyrexglas geformtes, stehendes, langes Kochglas (8 cm \varnothing und 60 cm hoch), welches mit Stickstoff ständig gespült wurde, $2/8$ Mol Al (6,75 gr) und $3/8$ Mol Chlorschwefel (50,65 gr) auf einmal zugegeben wurden.

Unter starkem Rühren erhitze sich der Brei allmählich, um sich nach ca. 7-10 Minuten, unter Bildung dicker, braungelber Rauchscheiden und roten Funkenprühens plötzlich umzusetzen. Nach Beendigung der sehr kurzen Reaktion beobachtete man an den Wandungen des Reaktionsgefäßes eine tiefdunkelbraunrote Flüssigkeit, die sich langsam auf den Grund des Kolbens senkte. Diese dunkle Flüssigkeit wurde herauspipettiert und analysiert.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Einwaage 259,3 mg; Al_2O_3 44,2 mg; AgCl 502,5 mg

$(\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{S})_2 \cdot \text{S}_2\text{Cl}_2$: gef. Al 9,02 % Cl 47,93 % S 43,05 %
 ber. Al 9,08 % Cl 47,73 % S 43,18 %

Das Atomverhältnis für diese Verbindung lautet:

gef. Al 1,00 Cl 3,99 S 4,01
 ber. Al 1,00 Cl 4,00 S 4,00

Da die Summenformel AlCl_4S_4 lautet, ist diese Analyse eindeutig für obige Komplexverbindung, welche pro Mol noch ein halbes Chlorschwefel enthält.

Es ergibt sich daraus, dass die Reaktion, genau wie Ruff und Golla es beschrieben haben, nach dem Schema verläuft:



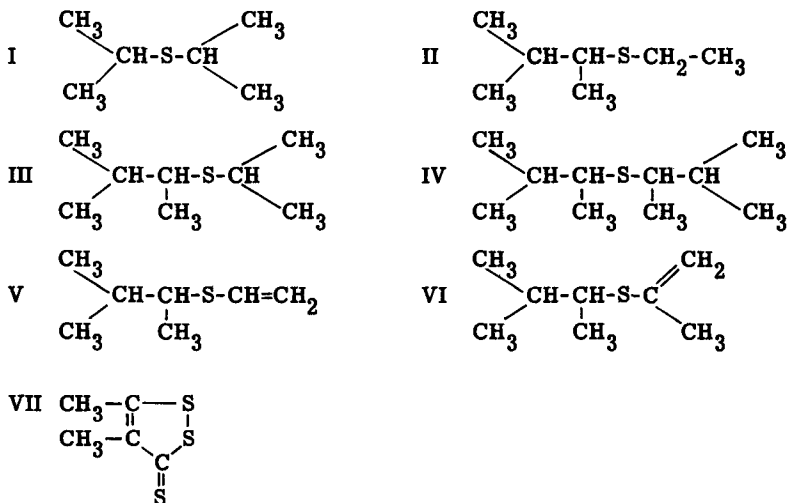
Die so erhaltene Komplexverbindung wurde mit reinem Schwefelkohlenstoff viermal in der Siedehitze extrahiert, sodass der Chlorschwefel herausgelöst wurde. Es hinterblieb eine dunkelbraune, dickflüssige Substanz, welche bei weiterem Extrahieren keinen Chlorschwefel mehr lieferte.

Diese Komplexverbindung $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{S}$ wurde nun mit Cyclohexan bei 80° versetzt; sie ergab nach dem Erreichen der Siedetemperatur des Cyclohexans die

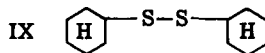
89) O. Ruff und H. Golla: Ueber Aluminium-Chlor-Schwefel-Verbindungen, Ang. Ch. 138, 17 (1924).

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die bisher nur in der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe bekannte Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Schwefel wurde am Beispiel des Pentans und Cyclohexans näher untersucht.
2. Es konnte gezeigt werden, dass Pentan unter Verwendung von monoklinem Schwefel in Gegenwart von Aluminiumchlorid reagiert und zu einem Gemisch von Sulfiden, Disulfiden und Trithion führt.
3. Es wurde gezeigt, dass den Sulfiden und Disulfiden eine verzweigte Struktur zukommt. Es konnten aus dem Reaktionsprodukt 4 gesättigte und 2 ungesättigte Sulfide, sowie das Trithion isoliert und identifiziert werden:



4. Bei den entstehenden Reaktionsprodukten wurden IR- und UV-Spektren zur Identifizierung herangezogen.
5. Im Gegensatz zu den komplizierten Reaktionsgemischen, die mit Pentan erhalten wurden, lieferte Cyclohexan mit Schwefel und Aluminiumchlorid das Dicyclohexylsulfid und das Dicyclohexyldisulfid



6. Es konnte gezeigt werden, dass Pentan mit Schwefel allein, bei höherer Temperatur (ca. 310°) umgesetzt, die ganz ähnliche Reaktion liefert, wie die Reaktion welche durch Aluminiumchlorid katalysiert um 200° tiefer abläuft. Neben den bekannten Sulfiden trennte man und identifizierte das α Methylthiophen.



LEBENS LAUF

Am 29. Oktober 1927 wurde ich als Sohn des René Roggero und der Irma, geb. Spigaglia in Locarno (Kt. Tessin) geboren. Ich besuchte dort die Primarschule und vier Klassen des dortigen Gymnasiums.

Um die deutsche Sprache besser zu beherrschen, besuchte ich in Schwyz (Kollegium Maria Hilf) einen einjährigen Vorkurs (französisch-deutsch), sodass mir nach dessen Absolvierung drei Landessprachen bekannt waren.

In der gleichen Lehranstalt besuchte ich darauf das Lyzeum und bestand im Juli 1948 die Maturitätsprüfung Typus C. Nach einem kurzen Praktikumsaufenthalt in den SBB-Werkstätten in Bellinzona begann ich im Herbst 1948 das Studium an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, welches ich, nach Absolvierung des 1. und 2. Vordiploms, im Jahre 1953 mit dem Diplom eines Ingenieur-Chemikers abschloss.

Im Frühling 1949 heiratete ich in Locarno Rita, geb. Corso. In dieser Ehe schenkte meine Frau unseren drei lieben Kindern Marco, Enrico und Isabella das Leben.

Am 1. November 1953 begann ich im Laboratorium für organische Technologie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Heinrich Hopff die Ausführung vorliegender Promotionsarbeit.

Urdorf-Zürich, im Juni 1955.

Rinaldo Guisepe Vittorio Roggero