

Über unsymmetrische Diacylsulfide und ihre Spaltung mit Chlor oder Brom

von Horst Böhme und Hans-Peter Steudel

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität, D-355 Marburg

Eingegangen am 5. Mai 1969

Durch Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Alkalisalzen von Monothiocarbonsäuren oder *O*-Alkyl-monothiokohlenensäuren sind unsymmetrische Diacylsulfide (**3**, **7**) zugänglich, deren „Symmetrisierung“ und thermische Zersetzung untersucht werden. Durch Spaltung mit Halogenen, insbesondere Chlor, entstehen Acyl-schwefelhalogenide (**12**, **13**, **16**, **27**, **30**), die sehr reaktionsfähig sind. Von ihren weiteren Umsetzungsprodukten werden bisher nicht bekannte Alkyl- oder Aryl-acyl-disulfide bzw. -trisulfide (**18**, **23**), unsymmetrische Diacyl-disulfide (**21**, **22**) sowie Acyl-dischwefelhalogenide (**17**, **24**) beschrieben.

Asymmetrical Diacylsulfides and their Fission by Chlorine or Bromine

Reaction of carboxylic acid chlorides with alkali salts of monothiocarboxylic acids or *O*-alkyl monothiocarbonic acids yields the asymmetrical diacylsulfides **3** and **7**. Their thermal decomposition and transformation in symmetrical diacylsulfides have been investigated. Fission by halogens, especially chlorine, leads to the highly reactive acyl-sulfur-halogenides **12**, **13**, **16**, **27** and **30**, which have been transformed to hitherto unknown alkyl- and aryl-acyl-disulfides or -trisulfides (**18**, **23**), unsymmetrical diacyl-disulfides (**21**, **22**) and acyl-disulfurhalogenides (**17**, **24**).

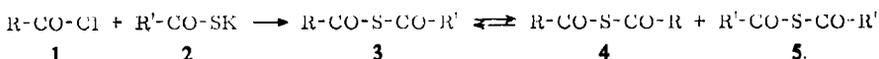
Bisher sind unseres Wissens nur zwei unsymmetrische Diacylsulfide bekannt, Acetyl-benzoyl-sulfid¹⁾ (**3b**) und Acetyl-trichloracetyl-sulfid²⁾ (**3a**), die beide flüssig sind. Während **3a** durch Destillation gereinigt werden konnte, gelang dies bei **3b** nicht; dessen Einheitlichkeit ist somit nicht gesichert, insbesondere wenn man die hohe Symmetrisierungstendenz derartiger Verbindungen berücksichtigt. Wir haben deshalb versucht, durch geeignete Substituenten zu einheitlichen, möglichst kristallinen, unsymmetrischen Diacylsulfiden zu gelangen. Aus Kaliumthiobenzoat und *p*-Nitrobenzoylchlorid in Methylenchlorid bei -25° gewannen wir Benzoyl-*[p*-nitrobenzoyl]-sulfid (**3c**) als feine, gelbe Nadeln, deren Verhalten bei fraktionierter Kristallisation in Verbindung mit der Elementaranalyse auf Einheitlichkeit hinwies.

¹⁾ H. Böhme und M. Clement, Liebigs Ann. Chem. **576**, 61 (1952).

²⁾ H. Böhme, H.-W. Goubeaud und H.-D. Stachel, Chem. Ber. **92**, 362 (1959).

Das analog aus Acetylchlorid und Kalium-*p*-nitro-thiobenzoat dargestellte Acetyl-[*p*-nitro-benzoyl]-sulfid (**3d**) war hingegen nicht durch Umkristallisieren zu reinigen, da Symmetrisierung eintrat. Extrahierte man das Rohprodukt jedoch bei 0° mit wenig Petroläther und engte die Lösung anschließend i. Vak. ein, so erhielt man als Rückstand mit 10–20% Bis-[*p*-nitro-benzoyl]-sulfid (**5**, R' = *p*O₂N–C₆H₄) verunreinigtes **3d**. Die Zusammensetzung dieses Gemisches errechnete sich aus der Elementaranalyse und ist ferner dem NMR-Spektrum zu entnehmen, das durch ein Singulett bei 7.27 τ und ein Multiplett um 1.8 τ im Flächenverhältnis 3.0 : 4.8 charakterisiert ist. Diacetylsulfid (**4**, R = CH₃), das zweite Symmetrisierungsprodukt, ist i. Vak. entfernt worden; es müßte sich durch ein Singulett bei 7.43 τ zu erkennen geben.

Setzen wir anschließend Acetylchlorid und Kaliumthiobenzoat bei –15° um und halten beim Aufarbeiten möglichst niedrige Temperaturen ein, so war auch Acetyl-benzoyl-sulfid (**3b**) in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 21° zu isolieren. Im geschmolzenen Zustand symmetrisierte **3b** schnell, wie am NMR-Spektrum zu verfolgen war. Eine bei 0° hergestellte und gemessene Lösung der Reinsubstanz in Kohlenstofftetrachlorid wies neben dem Multiplett für den aromatischen Rest um 2.3 τ nur ein der Acetylgruppe zuzuordnendes Singulett bei 7.28 τ im richtigen Flächenverhältnis auf. Im Spektrum der 24 Stunden auf 25° erwärmten Lösung sind hingegen Singulett bei 7.25 τ und 7.43 τ zu erkennen. Das zu höherem Feld verschobene Signal ist durch Symmetrisierung entstandenem Diacetylsulfid (**4**, R = CH₃) zuzuordnen; aus den Flächen der beiden Signale ist zu schließen, daß das Gemisch nur noch gegen 84 Mol-% **3b** enthält. Erwärmt man die geschmolzene Substanz selbst 24 Stunden auf 25°, so ist die Symmetrisierung noch weiter fortgeschritten; nach dem NMR-Spektrum sind noch etwa 50 Mol-% **3b** im Gemisch enthalten. Für schnelle Symmetrisierung spricht ferner, daß eine nur etwa 15 Minuten auf 25° erwärmte Probe von reinem **3b** auch nach dem Abkühlen auf –10° und Zugabe von Impfkristallen nicht mehr erstarrt. Der Prozeß führt zu einem Gleichgewicht, das sich auch von der anderen Seite her einstellt; in einem äquimolaren Gemisch aus Diacetylsulfid (**4**, R = CH₃) und Dibenzoylsulfid (**5**, R' = C₆H₅) erscheint schon bald das für **3b** charakteristische Signal bei 7.28 τ, dessen Intensität allmählich zunimmt. Bereits nach 6 Stdn. enthält das Gemisch etwa 40 Mol-% **3b**.



a: R = CCl₃; R' = CH₃ **c:** R = (*p*)O₂N–C₆H₄; R' = C₆H₅

b: R = CH₃; R' = C₆H₅ **d:** R = CH₃; R' = (*p*)O₂N–C₆H₄

Ähnliche Beobachtungen hat man bereits bei den analogen unsymmetrischen Carbonsäureanhydriden gemacht, wobei auch der Einfluß verschiedener Acyl-Reste auf die Symmetrisierungsneigung untersucht wurde. Besondere Stabilität war danach³⁾ von den bisher nicht beschriebenen Acyl-alkoxycarbonyl-sulfiden zu erwarten.

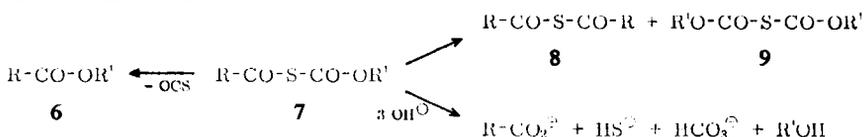
Aus dem Kaliumsalz der *O*-Äthyl-monothiokohlensäure (*Benders* Salz⁴⁾) und Acetylchlorid ließ sich das nach Siedeverhalten, Elementaranalyse und NMR-Spektrum einheitliche Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (**7b**) gewinnen. Die Substanz ist thermisch mäßig stabil; im Kühlschrank ist sie einige Wochen haltbar, bei 130° zerfällt

³⁾ D. S. Tarbell und N. A. Leister, J. org. Chemistry **23**, 1149 (1958); T. B. Windholz, J. org. Chemistry **23**, 2044 (1958); **25**, 1703 (1960).

⁴⁾ C. Bender, Liebigs Ann. Chem. **148**, 137 (1868).

sie einerseits unter Symmetrisierung zu **8** ($R = CH_3$) und **9** ($R' = C_2H_5$) sowie andererseits unter lebhafter Abspaltung von Kohlenstoffoxysulfid und Bildung von Äthylacetat (**6b**), die sich gaschromatographisch nachweisen ließen. Bei der Hydrolyse verbrauchte **7b** drei Äquivalente Lauge (Phenolphthalein); die entstehende Essigsäure wurde abdestilliert, nach Kuhn und Roth titriert sowie als *p*-Brom-phenacylester identifiziert.

Analog **7b** waren die im Alkyl- bzw. Acyl-Rest homologen Verbindungen **7c–7e** bzw. **7f–7k** zu gewinnen. Das Anfangsglied der Reihe, Acetyl-methoxycarbonylsulfid (**7a**), war nicht rein zugänglich, da es sich von seinem Symmetrisierungsprodukt Diacetylsulfid (**8**, $R = CH_3$) destillativ nicht trennen ließ. Die im Acyl-Rest variierten Substanzen **7f–7k** waren teils flüssig, teils kristallin; über ihre Reinheit konnten jeweils durch NMR-Spektren Aussagen gemacht werden. Unterschiedlich ist die Beständigkeit dieser Verbindungen, und zwar sowohl im Hinblick auf die Symmetrisierung als auch auf die Abspaltung von Kohlenstoffoxysulfid. Die Neigung zur Symmetrisierung überwiegt beim Trichloracetyl- und Benzoyl-Derivat **7f** bzw. **7g**; nach 3stdg. Erwärmen auf 130° hatten sich **7f** zu etwa 25% und **7g** etwa zur Hälfte symmetrisiert, während die Signale der entsprechenden Äthylester **6** im NMR-Spektrum praktisch nicht wahrnehmbar waren. Das Phenacetyl-Derivat **7h**, dessen Reindarstellung wegen des hohen Siedepunkts bereits auf Schwierigkeiten stieß, lieferte hingegen nur Ester-haltige Zersetzungsprodukte. Einfache Beziehungen zu strukturellen Gegebenheiten, beispielsweise dem *pK*-Wert der beteiligten Carbonsäuren, scheinen nicht zu bestehen.



a: $R = CH_3$; $R' = CH_3$

b: $R = CH_3$; $R' = C_2H_5$

c: $R = CH_3$; $R' = (CH_3)_2CH$

d: $R = CH_3$; $R' = CH_3-(CH_2)_3-$

e: $R = CH_3$; $R' = (CH_3)_3C$

f: $R = CCl_3$; $R' = C_2H_5$

g: $R = C_6H_5$; $R' = C_2H_5$

h: $R = C_6H_5-CH_2$; $R' = C_2H_5$

i: $R = (p)O_2N-C_6H_4$; $R' = C_2H_5$

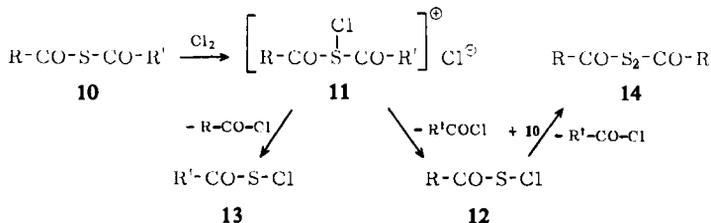
k: $R = 3,5-(O_2N)_2-C_6H_3$; $R' = C_2H_5$

Acetyl-trichloracetyl-sulfid (**10a** \equiv **3a**) lieferte, wie früher gezeigt wurde²⁾, bei der Spaltung mit Chlor Trichloracetyl-schwefelchlorid (**12a**) neben Acetylchlorid. Analog erhielten wir aus Acetyl-[*p*-nitro-benzoyl]-sulfid (**10c** \equiv **3d**) in 84proz. Ausbeute *p*-Nitrobenzoyl-schwefelchlorid (**12c**) als gelbe Nadeln, die unter Feuchtigkeitsausschluß monatelang aufbewahrt werden konnten. Die Spaltung des kristallinen Acetylbenzoyl-sulfids (**10b** \equiv **3b**) lieferte — wie die früher¹⁾ beschriebene Umsetzung der flüssigen Substanz mit Chlor — Benzoyl-schwefelchlorid (**12b**) neben Benzoylchlorid und Dibenzoyl-disulfid (**14b**); dieser Befund ist durch Sekundärreaktionen zwischen Benzoyl-schwefelchlorid (**12b**) und **10b** zu deuten¹⁾. Daß die Spaltung einsinnig zwischen

Acetyl-Rest und Schwefel erfolgt, zeigte die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion: Außer dem Signal für Acetylchlorid traten keine für andere Acetylverbindungen charakteristischen Signale auf.

Die Spaltungsrichtung der bisher untersuchten unsymmetrischen Diacylsulfide bestätigt die Annahme, daß sich primär ein Sulfoniumsalz-artiges Addukt **11** bildet; dieses zerfällt unter Abspaltung des der schwächeren Säure entsprechenden Acyl-Kations, das mit dem Chlorid-Ion zum Carbonsäurechlorid zusammentritt. Beim Alkoxy-carbonyl-Rest werden die Verhältnisse durch die Mesomeriestabilisierung des Kations in verschiedener Richtung komplizierter.

Die Spaltung von Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (**10d** \equiv **7b**) mit Chlor lieferte beispielsweise in 70prozentiger Ausbeute Äthoxycarbonyl-schwefelchlorid (**12d**) als gelbe, relativ beständige Flüssigkeit; ihr Oxydationsäquivalent gegenüber Jodid-Ionen⁵⁾ war nach 14 Monaten im Einschlußrohr nur um 8% auf 92% d. Th. gesunken. Auch die übrigen im Alkyl-Rest variierten Acetyl-alkoxy-carbonyl-sulfide **10e**–**10g** (\equiv **7c**–**e**) wurden analog gespalten und lieferten die Alkoxy-carbonyl-schwefelchloride **12e**–**12g**. Ausmaß und Richtung der Spaltung mit Chlor ändern sich aber beträchtlich, wenn man die im Acyl-Rest variierten Acyl-äthoxy-carbonyl-sulfide untersucht. Das Phenacetyl-Derivat **10k** (\equiv **7h**) lieferte wie das Acetyl-Derivat einsinnig, wenn auch in bescheidener Ausbeute, Äthoxycarbonyl-schwefelchlorid (**12k**). Aus der Benzoylverbindung **10i** (\equiv **7f**) entstand hingegen durch Spaltung in beiden möglichen Richtungen ein Gemisch von **12i** und **13i**. Ähnlich lagen die Verhältnisse bei Trichloracetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (**10h** \equiv **7l**), das aber ungleich langsamer reagierte; nach 10 Tagen waren bei Kühlschranktemperatur erst etwa 25% des Sulfids gespalten. [3,5-Dinitro-benzoyl]-äthoxycarbonyl-sulfid (**10l** \equiv **7k**) schließlich wurde von Chlor bei Raumtemperatur nicht angegriffen.



a: R = CCl₃; R' = CH₃

b: R = C₆H₅; R' = CH₃

c: R = (*p*)O₂N-C₆H₄; R' = CH₃

d: R = C₂H₅O; R' = CH₃

e: R = (CH₃)₂CH-O; R' = CH₃

f: R = CH₃-(CH₂)₃-O; R' = CH₃

g: R = (CH₃)₃CO; R' = CH₃

h: R = C₂H₅O; R' = CCl₃

i: R = C₂H₅O; R' = C₆H₅

k: R = C₂H₅O; R' = C₆H₅-CH₂

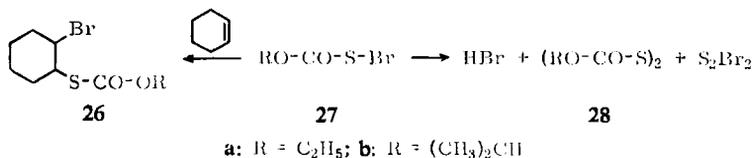
l: R = C₂H₅O; R' = 3,5-(O₂N)₂-C₆H₃

Je schwächer also die dem Acyl-Rest entsprechende Carbonsäure ist, desto leichter wird dieser als Kation abgespalten und liefert das zugehörige Acylchlorid unter Hinterlassung von Äthoxycarbonyl-schwefelchlorid.

⁵⁾ H. Böhme und E. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 483 (1943).

chlorid (**24c**). Das Anfangsglied **17** dieser Reihe entstand bei der Einwirkung von Chlor auf Bis-methoxycarbonyl-disulfid (**15b**). Die Alkoxycarbonyl-dischwefelchloride bilden bei der Bestimmung des Oxydationsäquivalentes mit wäßriger Jodid-Lösung⁵⁾ unter Abspaltung von Schwefel Bis-alkoxycarbonyl-trisulfide (**25**), mit Mercaptanen reagieren sie zu Alkyl- bzw. Aryl-alkoxycarbonyl-trisulfiden **23**.

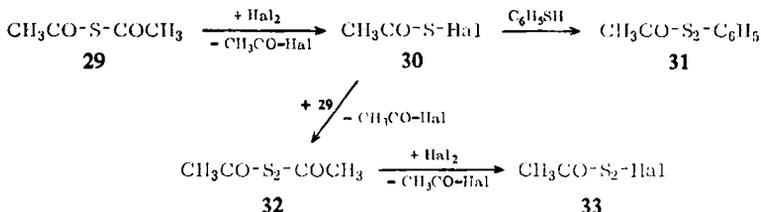
Ähnlich wie Chlor bewirkte auch *Brom* eine Spaltung von Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (**10d** \equiv **7b**), und man erhielt -- neben Acetylbromid -- i. Vak. destillierbares, rotgelbes Äthoxycarbonyl-schwefelbromid (**27a**). Die Substanz war allerdings wenig beständig, begann sich bald zu zersetzen, wobei eingeschmolzene Proben das Glas sprengten. Analog wurde Propyl-(2)-oxycarbonyl-schwefelbromid (**27b**) dargestellt, dessen Umsetzung mit Cyclohexen in 70proz. Ausbeute zu dem i. Feinvak. destillierbaren [2-Brom-cyclohexyl]-[propyl-(2)-oxycarbonyl]-sulfid (**26b**) führte, dem, analog ähnlichen Additionsprodukten⁸⁾, *trans*-Konfiguration zukommen dürfte. Näher untersucht wurde die Selbstzersetzung von **27b**. Nach 5 Tagen bei Raumtemperatur hatte die Substanz durch Abgabe von Bromwasserstoff 23% ihres Gewichtes verloren; ihre Farbe war von Rotgelb in tiefes Granatrot übergegangen, und das Oxydationsäquivalent war abgesunken. Beim Aufarbeiten des Rückstandes ließen sich Bis-[propyl-(2)-oxycarbonyl]-disulfid (**28b** \equiv **20c**) und Dischwefel-dibromid abdestillieren.



Die Tatsache, daß Alkoxycarbonyl-schwefelbromide **27** isolierbar sind, legte es nahe, auch die Gewinnung von Acetyl-schwefelbromid (**30**, Hal = Br) zu versuchen, obwohl dessen Beständigkeit nach unseren Erfahrungen mit Acetyl-schwefelchlorid nur gering sein sollte. Verfolgt man nämlich die Chlorspaltung von Diacetylsulfid NMR-spektroskopisch, so sieht man, daß schon wenige Minuten nach Vereinigung der Reaktanten etwa ein Drittel des zunächst gebildeten Acetyl-schwefelchlorids (**30**, Hal = Cl; Methyl-Signal 7.53 τ) in Diacetyl-disulfid (**32**; Methyl-Signal 7.45 τ) übergegangen ist; daneben sind die Methyl-Signale von Acetylchlorid (7.28 τ) und unverändertem Diacetylsulfid (**29**; 7.42 τ) wahrzunehmen. Das NMR-Spektrum eines Gemisches äquimolarer Mengen Diacetylsulfid und Brom zeigt sechs Stunden nach dem Zusammengeben nur 2 Methyl-Signale; das bei 7.45 τ ist dem Diacetyl-disulfid (**32**) zuzuordnen, während bei 7.13 τ die Signale von Acetylbromid und Acetyl-schwefelbromid (**30**, Hal = Br) zusammenfallen. Destillierte man diesen Ansatz, so gingen bei 22–26°/3 Torr ein Gemisch von 70% Acetyl-schwefelbromid (**30**), 21% Diacetyl-disulfid (**32**) und 7% Diacetylsulfid (**29**; durch NMR-Spektrum und Oxydationsäquivalent bestimmt) sowie anscheinend geringe Mengen Acetyl-dischwefelbromid (**33**; Methyl-Signal 7.30 τ) über, das durch Bromspaltung von **32** entstanden ist. Der chemische Nachweis des Acetyl-

⁸⁾ A. J. Havlik und N. Kharasch, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1207 (1965).

schwefelbromids (30, Hal = Br) im Gemisch von Diacetylsulfid und Brom ließ sich durch Thiophenol erbringen: Die destillative Aufarbeitung lieferte 40% d. Th. Acetyl-phenyl-disulfid (31) neben Diacetyl-disulfid (32) und Diphenyldisulfid.



Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den *Farbwerken Hoechst* danken wir für die Förderung unserer Arbeiten, den *Farbenfabriken Bayer* für die Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Benzoyl-[p-nitro-benzoyl]-sulfid (3c). — Zur Suspension von 6.2 g *Kaliumthiobenzoat* (sorgfältig getrocknet und fein gepulvert) in 100 ccm Methylchlorid tropfte man bei -25° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 6.0 g *p-Nitro-benzoylchlorid* in 50 ccm Methylchlorid. Man rührte weiter, bis das Filtrat einer entnommenen Probe kein Säurechlorid mehr enthielt (etwa 3 Stdn.), trennte über eine Sinternutsche und engte i. Vak. ein. Der gelbe Rückstand wurde in wenig Methylchlorid von Raumtemperatur gelöst und das Filtrat bei -15° fraktionsweise mit Petroläther ($40-60^\circ$) versetzt. Bereits die zweite Fällung war rein. Gelbe, feine Nadeln; Sofort-Schmp. auf dem erhitzten Metallblock⁹⁾ 108° . Ausbeute 5.5 g (59%).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4\text{S}$ (287.3) Ber. C 58.53 H 3.16 N 4.88 S 11.16

Gef. 58.46 3.02 4.56 11.28

Acetyl-[p-nitro-benzoyl]-sulfid (3d). — Analog **3c** wurde der aus *Kalium-p-nitro-benzoat* und *Acetylchlorid* nach Filtrieren und Einengen erhaltene gelbliche Rückstand bei 0° fraktioniert mit Petroläther ($40-60^\circ$) extrahiert. Der dritte Auszug hinterließ nach dem Einengen und Trocknen bei $0^\circ/0.01$ Torr ein gelbliches, kristallines Pulver vom Schmp. 64° (Metallblock⁹⁾). — *NMR-Spektrum*: Das Flächenverhältnis der Methyl- und Phenyl-Protonensignale deutet in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Elementaranalyse auf ein Gemisch von 80–90% **3d** und 20–10% **5** ($\text{R}' = \text{pO}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$) hin: Gef. C 48.38, 48.38; H 3.12, 3.28; N 6.70; ber. für 80% **3d** [$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4\text{S}$ (225.2)] und 20% **5** ($\text{R}' = \text{pO}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$) [$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ (332.3)]: C 48.51, H 2.99, N 6.65.

Acetyl-benzoyl-sulfid (3b). — Es wurde analog bei -15° aus *Kaliumthiobenzoat* und *Acetylchlorid* in absol. Äther gewonnen. Bei -15° trennte man mittels einer Tauchfritte und fällte fraktioniert mit Petroläther ($40-60^\circ$) von -15° . Die zweite Fraktion bestand aus farblosen, miteinander verfilzten Nadeln, die nach dem Waschen mit kaltem Äther (-35°) bei $-15^\circ/0.01$ Torr getrocknet wurden und zwischen $17-21^\circ$ schmolzen.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ (180.2) Ber. C 59.99 H 4.48 S 17.79 Gef. C 60.11 H 4.59 S 17.55

⁹⁾ H. Böhme, Arch. Pharmaz. **299**, 727 (1966).

Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (7b). — 29.0 g über P_2O_5 getrocknetes, fein pulverisiertes *O-Äthyl-monothiokohlensaures Kalium* (Benders Salz⁴⁾) wurden in 200 ccm Kohlenstofftetrachlorid suspendiert und bei -15° mit 15.7 g *Acetylchlorid* tropfenweise versetzt. Man rührte noch so lange weiter, bis die abfiltrierten, festen Anteile einer Probe keine Jod-Lösung mehr verbrauchten (etwa 3 Stdn.), trennte über eine Fritte und dampfte bei $35^\circ/11$ Torr ein. Ausbeute 21.2 g (71 %) gelbliches Öl; Sdp.₁₅ 82° , $n_D^{20} = 1.4703$.

$C_5N_8O_3S$ (148.2) Ber. C 40.52 H 5.44 S 21.63 Gef. C 40.61 H 5.50 S 20.84

Hydrolyse: 400.6 mg Subst. verbrauchten beim Erhitzen mit überschüss. 0.5 n *äthanol. KOH* 16.1 ccm (Phenolphthalein); ber. für 3 Äquivv. 16.2 ccm. Zur titrierten Lösung wurden 2 ccm 20proz. Kalilauge gegeben, das Äthanol wurde abdestilliert und der Rückstand nach Zugabe von 2 g Cadmiumsulfat sowie 20 ccm 50proz. *Schwefelsäure* erneut destilliert. Die übergegangene Essigsäure wurde titriert: gef. 24.7 ccm 0.1 n NaOH (Phenolphthalein), ber. 27.0 ccm; anschließend wurde die *Essigsäure* als *p*-Brom-phenacylester vom Schmp. 85° ¹⁰⁾ identifiziert.

Tabelle 1. Acyl-alkoxycarbonyl-sulfide 7

Nr.	Name	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Sdp. bzw. Schmp. (n_D)	% Ausbeute	Analyse			
					C	H	Cl, N	S
7c	Acetyl-[propyl-(2)-oxy-carbonyl]-sulfid	$C_6H_{10}O_3S$ (162.2)	$55^\circ/11$ Torr (1.4638/20°)	94	Ber. 44.43	6.22	—	19.77
					Gef. 44.34	6.12	—	19.75
7d	Acetyl- <i>n</i> -butyloxycarbonyl-sulfid	$C_7H_{12}O_3S$ (176.2)	$52-57^\circ/0.1$ Torr (1.4669/20°)	98	Ber. 47.70	6.86	—	18.20
					Gef. 47.86	6.77	—	18.16
7e	Acetyl- <i>tert</i> -butyloxy-carbonyl-sulfid	$C_7H_{12}O_3S$ (176.2)	$42^\circ/0.1$ Torr (1.4660/20°)	27	Ber. 47.70	6.86	—	18.20
					Gef. 47.86	6.99	—	19.22
7f	Trichloracetyl-äthoxy-carbonyl-sulfid	$C_5H_5Cl_3O_3S$ (251.5)	$76-77^\circ/0.1$ Torr (1.5090/21°)	96	Ber. 23.87	2.01	42.29	12.75
					Gef. 23.84	2.11	42.07	13.13
7g	Benzoyl-äthoxycarbonyl-sulfid	$C_{10}H_{10}O_3S$ (210.3)	7° (aus Äther/ Petroläther)	90	Ber. 57.13	4.80	—	15.25
					Gef. 56.87	4.89	—	15.44
7h	Phenylacetyl-äthoxy-carbonyl-sulfid	$C_{11}H_{12}O_3S$ (224.3)	$117^\circ/0.3$ Torr*) (1.5388/21°)	95	Ber. 58.91	5.39	—	14.29
					Gef. 59.02	5.61	—	13.44
7i	[4-Nitro-benzoyl]-äthoxy-carbonyl-sulfid	$C_{10}H_9NO_5S$ (255.2)	71° (aus Benzol/ Petroläther)	89	Ber. 47.05	3.55	5.49	12.56
					Gef. 46.94	3.58	5.55	12.03
7k	[3,5-Dinitro-benzoyl]-äthoxycarbonyl-sulfid	$C_{10}H_8N_2O_7S$ (300.2)	109° (aus CCl_4)	96	Ber. 40.00	2.68	9.33	10.68
					Gef. 39.88	2.58	9.40	10.63

*) Bei der Destillation von 7h tritt z. T. Zersetzung ein. Nach dem NMR-Spektrum enthält das Destillat etwa 3% Phenyllessigsäureäthylester.

Analog **7b** wurden die in Tab. 1 aufgeführten *Acyl-alkoxycarbonyl-sulfide* gewonnen; bisher nicht beschriebene Kaliumsalze der entsprechenden Alkylmonothiokohlensäuren wurden analog Benders Salz⁴⁾ dargestellt (vgl. auch **15b**).

[*p*-Nitro-benzoyl]-*schwefelchlorid* (**12c**). — Bei -10° wurden 0.5 g *Chlor* in 200 ccm CCl_4 unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss zu 1.25 g **3d** (verunreinigt mit 20% S , $R' = pO_2N-C_6H_4$) in 100 ccm CCl_4 getropft. Nach 3 Stdn. wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand aus CCl_4 umkristallisiert. Schmp. 102° ; Ausbeute 0.81 g (84%). — 20.5 mg Subst. verbrauchten 0.95 ccm 0.1 n $Na_2S_2O_3$, ber. 0.94 ccm.

$C_7H_4ClNO_3S$ (217.6) Ber. C 38.63 H 1.85 Cl 16.29 N 6.44 S 14.74
Gef. 38.38 1.80 15.83 6.11 15.27

10) W. L. Judfind und E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. **42**, 1043 (1920).

Analog wurden die in Tab. 2 aufgeführten *Alkoxy-carbonyl-schwefelchloride* als gelbe Flüssigkeiten gewonnen.

Tabelle 2. Alkoxy-carbonyl-schwefelchloride 12

Nr.	Name	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Sdp. (n_D)	% Aus- beute	C	H	Analyse Cl	S	Oxyd- Äquiv.
12d	Äthoxycarbonyl- schwefelchlorid	C ₃ H ₅ ClO ₂ S (140.6)	46°/16 Torr (1.4718/20°)	70	Ber. 25.63 Gef. 25.84	3.58 3.48	25.21 25.40	22.81 22.58	1.00 1.00
12e	Propyl-(2)-oxycarbonyl- schwefelchlorid	C ₄ H ₇ ClO ₂ S (154.6)	45°/9 Torr (1.4651/22°)	63	Ber. 31.07 Gef. 30.77	4.56 4.35	22.93 23.03	20.74 20.66	1.00 0.98
12f	n-Butyloxy-carbonyl- schwefelchlorid	C ₅ H ₉ ClO ₂ S (168.6)	27–28°/0.1 Torr (1.4742/20°)	61	Ber. 35.65 Gef. 35.91	5.38 5.38	21.02 20.86	19.01 18.72	1.00 0.96
12g	tert.-Butyloxy-carbonyl- schwefelchlorid	C ₅ H ₉ ClO ₂ S (168.6)	28–29°/0.1 Torr (1.4665/25°)	69	Ber. 35.65 Gef. 35.18	5.38 5.43	21.02 20.24	19.01 19.51	1.00 0.95

Methoxycarbonyl-schwefelchlorid (16). — 25.0 g *Bis-methoxycarbonyl-sulfid* (15a) wurden in 50 ccm *Sulfurylchlorid* 3 Stdn. unter Rückfluß und Durchleiten eines schwachen *Chlor*-Stromes erhitzt. Durch Einengen i. Vak. wurden *Sulfurylchlorid* und *Schwefeldichlorid* entfernt. Beim Fraktionieren des Rückstandes gingen zunächst 2.2 g (10%) 16 über, Sdp.₁₁ 30°; $n_D^{20} = 1.4827$. — 143.1 mg Subst. verbrauchten 10.5 ccm 0.1 n Na₂S₂O₃, ber. 11.3 ccm.

C₂H₃ClO₂S (126.6) Ber. C 18.98 H 2.39 S 25.33 Gef. C 18.01 H 2.19 S 25.32

Es folgten bei 12 Torr/100° (Bad) 7.2 g (29%) unverändertes Ausgangsmaterial, Schmp. 36°.

Bis-methoxycarbonyl-disulfid (15b). — Unter Rühren leitete man in die Lösung von 112 g *KOH* in 300 ccm Methanol bei –15° aus 250 g Natriumrhodanid mit Schwefelsäure gebildetes *Kohlenstoffoxysulfid*. Die Kristalle von *O-Methyl-monothio-kohlensaurem Kalium* wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen, über P₂O₅ getrocknet und aus Methanol bei 40–50° umkristallisiert. Ausbeute 85 g (33%).

C₂H₃O₂S₂K (130.2) Ber. C 18.46 H 2.32 S 24.62 K 30.05
Gef. 18.54 2.32 25.10 29.58

Zur eisgekühlten, wäbr. Lösung von 90.0 g des voranstehenden *Kaliumsalzes* gab man 30 ccm *Kohlenstofftetrachlorid*, rührte kräftig und tropfte 88.0 g *Jod* in wäbr. *Kaliumjodid*-Lösung bis zur schwachen Gelbfärbung ein. Durch Zugabe von *Thiosulfat* wurde entfärbt, dann getrennt, i. Vak. eingedampft und verbleibendes 15b aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 36° (Lit.¹¹⁾ 36°); Ausbeute 59 g (94%).

C₄H₆O₄S₂ (182.2) Ber. C 26.37 H 3.32 S 35.20 Gef. C 26.71 H 3.27 S 35.47

Methoxycarbonyl-dischwefelchlorid (17). — Zur Spaltung blieben 16.5 g *Chlor* in 150 ccm CCl₄ und 38.5 g 15b 10 Tage bei Raumtemperatur stehen. Die granatrote Lösung wurde anschließend i. Vak. eingedampft und der Rückstand fraktioniert. Zunächst gingen 3.3 g 16 vom Sdp.₁₁ 27–29° und $n_D^{20} = 1.4853$ über.

C₂H₃ClO₂S (126.6) Ber. C 18.98 H 2.39 Cl 28.01 S 25.33
Gef. 18.54 2.36 30.00 25.04

¹¹⁾ I. B. Douglass und F. Marascia, J. Amer. chem. Soc. 77, 1899 (1965).

Es folgten 3.1 g *Methoxycarbonyl-dischwefel-chlorid* (**17**) vom Sdp.₁₁ 72°, $n_D^{20} = 1.5520$. — 37.0 mg Subst. verbrauchten 2.35 ccm 0.1 *n* Na₂S₂O₃, ber. 2.33 ccm.

C₂H₃ClO₂S₂ (158.6) Ber. C 15.15 H 1.91 S 40.43 Gef. C 15.37 H 1.98 S 40.11

Schließlich gingen bei 56–57°/0.1 Torr 13.0 g **15b** über, Schmp. und Misch-Schmp. 35°.

Bis-methoxycarbonyl-trisulfid (**25a**). — 1.6 g **17** in 25 ccm Methylenchlorid wurden mit einer Lösung von 3 g *KJ* und 3 g Na₂S₂O₃ in 20 ccm Wasser 15 Min. geschüttelt, wobei sich Schwefel abschied. Die organ. Phase lieferte beim Einengen 0.8 g (75%) **25a**, Schmp. 59° (aus Benzol/Petroläther).

C₄H₆O₄S₃ (214.3) Ber. C 22.42 H 2.82 S 44.89 Gef. C 22.33 H 2.76 S 44.93

Phenyl-methoxycarbonyl-trisulfid (**23f**). — 1.4 g **17** und 1.0 g *Thiophenol* wurden in absol. Äther tropfenweise vereinigt und 0.7 g (33%) gelbgefärbtes **23f** vom Sdp._{0.8} 137–141°, $n_D^{20} = 1.6278$ erhalten.

C₈H₈O₂S₃ (232.3) Ber. C 41.35 H 3.47 S 41.40 Gef. C 41.15 H 3.58 S 40.52

Phenyl-äthoxycarbonyl-disulfid (**18g**). — Durch tropfenweise Zugabe von 2.5 g *Äthoxycarbonyl-schwefelchlorid* (**12d**) zu 2.0 g *Thiophenol* in äther. Lösung erhielt man 3.4 g (87%) **18g** vom Sdp. 99°/0.01 Torr, $n_D^{20} = 1.5790$.

C₉H₁₀O₂S₂ (214.3) Ber. C 50.44 H 4.70 S 29.93 Gef. C 50.24 H 4.68 S 29.41

[*Propyl-(2)-oxycarbonyl*]-*phenylcarbamoyl-disulfid* (**22c**). — 0.25 g *N-Phenyl-thiocarbamid-säure-O-äthylester*⁶⁾ in absol. Benzol tropfte man unter Umschwenken zu 0.20 g **12e** in Benzol, engte i. Vak. ein und kristallisierte aus Hexan um. Farblose Nadeln, die oberhalb 80° sintern, anschließend wieder erstarren, um dann bei 233° zu schmelzen. Ausbeute praktisch quantitativ.

C₁₁H₁₃NO₃S₂ (271.4) Ber. C 48.67 H 4.83 N 5.16 S 23.63

Gef. 48.69 4.84 4.93 23.95

Analog wurden die in Tab. 3 aufgeführten *Alkoxy-carbonyl-phenylcarbamoyl-disulfide* dargestellt; angegeben ist jeweils die Temperatur des ersten Schmelzens.

Tabelle 3. Alkoxy-carbonyl-phenylcarbamoyl-disulfide **22**

Nr.	Name	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Schmp.	Analyse			
				C	H	N	S
22b	Äthoxycarbonyl-phenylcarbamoyl-disulfid	C ₁₀ H ₁₁ NO ₃ S ₂ (257.3)	56°	Ber. 46.67 Gef. 46.92	4.31 4.48	5.44 5.58	24.92 24.39
22d	n-Butyloxycarbonyl-phenylcarbamoyl-disulfid	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃ S ₂ (285.4)	54°	Ber. 50.50 Gef. 50.27	5.30 5.32	4.91 5.01	22.47 23.59
22e	tert.-Butyloxycarbonyl-phenylcarbamoyl-disulfid	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃ S ₂ (285.4)	68°	Ber. 50.50 Gef. 50.77	5.30 5.47	—	22.47 23.09

Acetyl-[propyl-(2)-oxycarbonyl]-disulfid (**21c**). — 24.0 g *Kaliumthioacetat* (fein gepulvert, mit absol. Äther gewaschen und über P₂O₅ getrocknet) wurden in 150 ccm CCl₄ suspendiert und bei –30° unter Rühren langsam 31.9 g *Propyl-(2)-oxycarbonyl-schwefelchlorid* (**12e**) zugegeben. Man rührte 3 Stdn. bei –30°, trennte über eine Fritte, engte i. Vak. ein und destillierte den Rückstand. Sdp._{0.1} 59–60°, $n_D^{20.5} = 1.5028$; Ausbeute 36.0 g (91%).

C₆H₁₀O₃S₂ (194.3) Ber. C 37.09 H 5.19 S 33.01 Gef. C 36.81 H 5.28 S 33.76

Propyl-(2)-oxycarbonyl-dischwefelchlorid (24c). — Zu 15.2 g **21c** in 50 ccm CCl_4 tropfte man eine Lösung von 5.6 g Chlor in CCl_4 . Man beließ 20 Stdn. bei Raumtemperatur und dampfte i. Vak. ein. Gelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0,3} 36–37°, $n_D^{21} = 1.5240$; Ausbeute 11.0 g (76%).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S}_2$ (186.7) Ber. C 25.73 H 3.78 Cl 18.99 S 34.36
Gef. 25.32 3.97 18.80 34.34

Äthoxycarbonyl-schwefelbromid (27a). — Zu 15.4 g *Acetyl-äthoxycarbonyl-sulfid (7b)* in 100 ccm CCl_4 tropfte man bei -10° unter Rühren 16.7 g Brom in 100 ccm CCl_4 . Anschließend wurde i. Vak. destilliert: 10.2 g (53%) **27a** als rotgelbe Flüssigkeit, Sdp.₂ 37°. — 55.3 mg Subst. verbrauchten 2.99 ccm 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ber. 2.99 ccm.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO}_2\text{S}$ (185.0) Ber. C 19.47 H 2.72 Br 43.19 Gef. C 19.15 H 2.73 Br 42.41

Propyl-(2)-oxycarbonyl-schwefelbromid (27b). — Es wurde analog als rotgelbe Flüssigkeit gewonnen, wobei als Lösungsmittel 1.1.2-Trifluor-1.2.2-trichlor-äthan (Frigen 113®) diente. Ausbeute 69% d. Th., Sdp._{1,3} 38–39°, Sdp._{2,5} 45–48°. — 75.5 mg Subst. verbrauchten 3.78 ccm 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ber. 3.79 ccm.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}_2\text{S}$ (199.1) Ber. C 24.13 H 3.55 S 16.10 Gef. C 23.30 H 4.04 S 16.01

Bis-[propyl-(2)-oxycarbonyl]-disulfid (28b). — 10.6 g **27b** blieben 5 Tage bei Raumtemperatur im Kölbchen stehen, das durch ein CaCl_2 -Rohr mit aufgesetztem Natronkalkrohr verschlossen war; anschließend dampfte man bei 12 Torr ein und wog 8.2 g eines granatroten Rückstandes aus. Erhitzte man diesen bei 1 Torr, so gingen zunächst zwischen 46 und 48° 0.7 g *Dischwefeldibromid* über. — 67.7 mg Subst. verbrauchten 5.90 ccm 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ber. 6.05 ccm.

Es folgten 2.8 g **28b** als hellgelbes Öl vom Sdp._{0,2} 82°, $n_D^{20} = 1.4822$.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$ (238.3) Ber. S 26.91 Gef. S 26.93

28b wurde zum Vergleich auch analog **15b** dargestellt. Sdp. 61–62°/10⁻² Torr, $n_D^{20} = 1.4819$; Ausbeute 88% d. Th. — Gef. C 40.27 H 5.74 S 26.71.

[2-Brom-cyclohexyl]-[propyl-(2)-oxycarbonyl]-sulfid (26b). — Zu 23.5 g **7c** in 50 ccm CCl_4 tropfte man 23.2 g Brom in 25 ccm CCl_4 bei -15° , rührte noch 10 Min. und fügte innerhalb weiterer 10 Min. 12.0 g Cyclohexen hinzu; beim letzten Tropfen schlug die Farbe von Tiefrot nach Gelb um. Anschließend wurde i. Vak. eingengt und fraktioniert. Zunächst gingen 6.5 g *1,2-Dibrom-cyclohexan* über; Sdp.₁₅ 110°, $n_D^{20} = 1.5515$.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (242.0) Ber. C 29.78 H 4.17 Br 66.04 Gef. C 30.09 H 4.28 Br 65.76

Es folgten 28.3 g (70%) **26b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 101°/0.05 Torr, $n_D^{20} = 1.5163$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}_2\text{S}$ (281.2) Ber. C 42.71 H 6.09 Br 28.42 S 11.40
Gef. 42.82 6.18 28.37 11.88

Außerdem entstandenes **28b** war nur durch wiederholte fraktionierte Destillation abzutrennen.

Acetyl-schwefelbromid (30). — 20.4 g Brom in 25 ccm Frigen 113® wurden bei -25° unter Rühren und Luftabschluß zu 15 g *Diacetylsulfid* in 25 ccm Frigen 113® getropft. Nach insgesamt 90 Min. wurde auf Raumtemperatur erwärmt und i. Vak. eingengt. Destillierte man

anschließend, so erhielt man 3.2 g (16 %) einer rotgelben Flüssigkeit (Sdp.₁₂ 35–36°, Sdp.₃ 22–26°), die nach NMR-Spektren und Oxydationsäquivalent 72 % **30**, 21 % Diacetyldisulfid und 7 % Diacetylsulfid neben Spuren Acetyl-dischwefelbromid (**33**) enthielt.

Versetzte man eine analog aus 5.2 g *Diacetylsulfid* und 7.0 g *Brom* in CCl₄ bei –30° erhaltene Lösung nach insgesamt 15 Min. mit 4.8 g *Thiophenol* in 40 ccm CCl₄, so schlug die Farbe der Mischung beim letzten Tropfen von Orange nach Gelb um. Man engte i. Vak. ein und fraktionierte; zunächst gingen 1.8 g *Diacetyldisulfid* (**32**) vom Sdp._{0.1} 50–54°, Schmp. 20°, $n_D^{27} = 1.5415$, über.

C₄H₆O₂S₂ (150.2) Ber. S 42.69 Gef. S 41.50

Es folgten 3.2 g (40 %) *Acetyl-phenyl-disulfid* (**31**); Sdp._{0.6} 105°, $n_D^{17} = 1.6180$.

C₈H₈OS₂ (184.3) Ber. C 52.12 H 4.38 S 34.81 Gef. C 52.69 H 4.42 S 35.49

Der Rückstand enthielt 2.8 g *Diphenyldisulfid* vom Schmp. 57° (Mischprobe mit authent. Substanz).

[113/69]