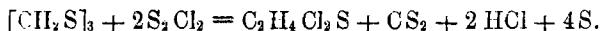


7. Ignaz Bloch und Fritz Höhn: Über symmetrisches Dichlor-dimethylsulfid (Dichlormethylsulfid).

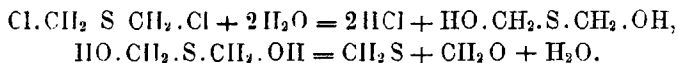
(Eingegangen am 14. September 1921.)

Wenn man den aus Formaldehyd leicht und mit guter Ausbeute gewinnbaren Trithioformaldehyd, $[\text{CH}_2\text{S}]_3$, mit Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , zusammenbringt, so tritt schon in der Kälte Reaktion unter Salzsäure-Entwicklung ein. Erwärmt man das Gemisch weiter auf dem Wasserbad und unterwirft die nach vollzogener Umsetzung gebildete Flüssigkeit der Destillation, so läßt sich das Vorhandensein wenigstens zweier organischer Verbindungen nachweisen. Der Vorlauf besteht zum Teil aus Schwefelkohlenstoff. Das Hauptprodukt der Reaktion aber findet sich in den bei höherer Temperatur übergehenden Fraktionen, es ist eine bisher nicht bekannte, verhältnismäßig einfache Verbindung $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{S}$. Der Bildung, der Zusammensetzung und dem Verhalten nach kann diese Verbindung kaum etwas anderes sein, als das *symm.* Dichlor-dimethylsulfid, $\text{ClCH}_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$.

Wir sind in das Wesen der mitgeteilten Reaktion nicht tiefer eingedrungen und geben nur an, daß die Entstehung der beiden gefaßten Reaktionsprodukte sich ungezwungen nach der folgenden Gleichung erklären läßt:



Das Dichlor-dimethylsulfid, eine unter Atmosphärendruck destillierbare Flüssigkeit, ist von einer nicht geringen Reaktionsfähigkeit, welche in erster Linie auf die beiden Chloratome zurückzuführen ist. Deren Bindung ist eine verhältnismäßig lockere, und man kann sie leicht aus dem Molekül entfernen und durch andere Substituenten ersetzen. So reagiert das Sulfid schon mit Wasser unter Herauslösung der Chloratome. Die Umsetzung ergibt als Endprodukte Polyoxymethylen und Trithioformaldehyd, und dürfte unter Zwischenbildung einer Dihydroxylverbindung nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

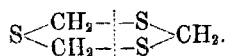


Bei Einwirkung von methylalkoholischem Kali oder methylalkoholischem Ammoniak auf das gechlorte Sulfid werden die beiden Chloratome durch Methoxylgruppen ersetzt.

Wir gelangten so zum *symm.* Dimethoxy-dimethylsulfid, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OCH}_3$, einer Verbindung, welche ein Abkömmling des Methylthioäthers und ihrer Natur nach gleichzeitig Äther

und Thioäther ist. Die zur Zeit ihrer Darstellung durch uns ebenfalls noch nicht bekannte Verbindung ist wohl identisch mit einer von dem Belgier de Lattre aus Monochlormethyläther und Kaliumsulfid erhaltenen Substanz, welche von ihm unter dem Namen »Methyläthermonosulfid« beschrieben worden ist¹⁾.

Die Bildung des Dichlor-dimethylsulfids aus Trithioformaldehyd gewährt einen Beitrag zur Frage der Konstitution dieser letzteren Verbindung. Da im Dichlor-dimethylsulfid zweifellos zwei Methylengruppen durch ein Schwefelatom verbunden sind, muß die gleiche Konstellation wohl auch in der Ausgangsverbindung vorliegen. Unsere Reaktion bildet also eine Stütze für die geltende Konstitutionsformel des Trithioformaldehyds, wonach in einem sechsgliedrigen Komplex drei Methylengruppen durch drei sulfidartig gebundene Schwefelatome zusammengehalten werden:



Versuche.

symm. Dichlor-dimethylsulfid (Bis-[chlor-methyl]-thioäther), $\text{ClCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung fügten wir zu 160 g Trithioformaldehyd (in vier Versuchen mit je 40 g) vorsichtig und unter Kühlung 120 ccn (= 204 g) durch Destillation gereinigtes Schwefelchlorür und erhitzen das Gemisch, als die erste heftige Reaktion vorüber war, unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Unter Entwicklung von Salzsäuregas war nach etwa 10 Min. klare Lösung von orangegelber Farbe eingetreten. Wir setzten das Erhitzen noch 1 Stde. fort und destillierten. Nach einem geringen, bei 43—47° siedenden, Schwefelkohlenstoff enthaltenden Vorlauf ging die Hauptmenge des neuen Körpers zwischen 140—160° über. Die weitere Fraktionierung führte in dem bei 155—158° siedenden Anteil zur reinen Verbindung. Für die Isolierung der neuen Verbindung ist es vorteilhafter, die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsproduktes im Vakuum überzutreiben. — Ausbeute an rohem Dichlorsulfid 90 g = 57.6 % der Theorie, auf Trithioformaldehyd berechnet. — Der Destillationsrückstand (241 g) läßt in einer braunen, harzartigen Masse Krystalle erkennen und strahlt heftigen, zwiebelartigen Geruch aus.

¹⁾ B. Soc. Belg. 26, 323; C. 1912, II, 1192.

0.3150 g Sbst.: 0.2046 g CO₂, 0.0821 g H₂O. — 0.2685 g Sbst.: 0.5910 g AgCl. — 0.3087 g Sbst.: 0.5509 g BaSO₄.

C₂H₄Cl₂S (134.99). Ber. C 18.32, H 3.08, Cl 54.14, S 24.48.

Gef. » 17.71, » 2.98, » 54.40, » 24.52.

Molekulargewicht in Benzol, kryoskopisch bestimmt: Ber. 135. Gef. 127.5.

Das *symm.* Dichlor-dimethylsulfid bildet in reinem Zustand eine klare, fast farblose (schwach gelbstichige) Flüssigkeit von eigentümlich ätherischem, an Chloroform erinnernden Geruch. Es siedet unter 765 mm Druck bei 156—156.5⁰, unter 11 mm Druck bei 51⁰.

Umsetzung mit Wasser: Erhitzt man das Dichlorsulfid mit Wasser 12 Stdn. auf dem Wasserbad, so setzt sich allmählich ein weißer, krystallinischer Niederschlag ab, und im Kühlrohr zeigt sich ein geringfügiges Destillat. Das Filtrat vom Niederschlag entwickelt beim Erhitzen zuerst heftigen Gestank, dann Geruch nach Formaldehyd. Der Niederschlag enthält krystallinischen Tri-thioformaldehyd (Schmp. 216—217⁰), der durch Extraktion mit heißem Benzol und Xylol ausgezogen werden kann, und amorphes Polyoxymethylen, welches bei der Extraktion zurückbleibt.

Bei Einwirkung von methylalkoholischem Kali oder methylalkoholischem Ammoniak auf Dichlor-dimethylsulfid werden die beiden Chloratome durch Methoxygruppen ersetzt.

Umsetzung mit methylalkoholischem Kali und Ammoniak: Wird Dichlor-dimethylsulfid mit methylalkoholischem Kali auf dem Wasserbad erhitzt, so setzt lebhafte Reaktion ein, welche von der Abscheidung von Kaliumchlorid begleitet ist. Wenn bei weiterem Erhitzen die Abscheidung sich nicht vermehrt, nimmt man vom Wasserbad, verdünnt mit Wasser, filtriert von der geringen Ausscheidung (Polyoxymethylen?) ab, äthert aus, verdampft den Äther und fraktioniert.

Bei der Umsetzung mit methylalkoholischem Ammoniak löst man die Dichlorverbindung in trockenem Methylalkohol, leitet Ammoniak ein und kocht unter intensiver Rückflußkühlung etwa 3 Stdn. Man saugt wieder von der weißen Abscheidung ab, dunstet den Methylalkohol im Vakuum weg, nimmt mit Äther auf, verdampft den Äther, zuletzt im Vakuum, und fraktioniert.

0.2099 g Sbst.: 0.4014 g BaSO₄¹⁾.

C₄H₁₀O₂S (122.14). Ber. S 26.25. Gef. S 26.27.

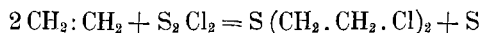
¹⁾ Die Verbrennung ergab nur annähernd stimmende Werte (37.02 statt 39.3 C, 7.64 statt 8.25 H). Stets war Formaldehyd im Wasser des Chlorcalciumrohres deutlich wahrzunehmen.

Das *symm.* Dimethoxy-dimethylsulfid ist eine würzig und ätherisch, zugleich aber unangenehm riechende Flüssigkeit, die unter 760 mm Druck bei 152° siedet¹⁾.

Die Versuche wurden im ersten Halbjahr 1911 im Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Nachschrift von I. Bloch. Es ist bekannt, daß in den letzten Kriegsjahren das sogenannte Gelbkreuzgas, der Gelbkreuzstoff, als Kampfmittel eine große Rolle gespielt hat. Dieses Gelbkreuzgas hat dort, wo es auf die Haut direkt oder durch Vermittlung der Kleidung auftraf, schmerzhaft, mehr oder minder lösartige Blasen- und Geschwürbildung, Augenentzündungen und Vergiftungserscheinungen zur Folge gehabt. Der damit getroffene Krieger war dem Kampfe für immer oder doch für lange Zeit entzogen.

In einer Rede vor der Chemical Society, am 27. März 1919²⁾, führte der Präsident dieser Gesellschaft, Sir William J. Pope, an dem Beispiel des Gelbkreuzgases, das in der Literatur den Namen Senfgas (englisch mustard gas)³⁾ erhalten, und welches sich als β, β' -Dichlor-diäthylsulfid, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, herausgestellt hat, die rasche Entwicklung einer Kriegsindustrie vor. Pope bemerkte, daß Ende Januar 1918 ein einfaches Verfahren zur Herstellung dieses Sulfids in englischen Laboratorien ausgearbeitet worden wäre, wobei nach der folgenden Gleichung:



im Laboratorium eine Ausbeute von 98—99% erzielt worden sei. Nach den Ausführungen von Sir W. J. Pope könnte es scheinen, als ob die Anwendung von Schwefelchlorier für die Gewinnung gechlorter organischer Sulfide, wie das Senfgas eines ist, eine Neuerung der Kriegsjahre und eine englische Erfindung sei. Dem gegenüber darf wohl zum Ausdruck gebracht werden, daß die Darstellung solcher Sulfide mit Hilfe des Schwefelchloriers von uns bereits im Jahre 1911 durchgeführt worden ist. Unter Anwendung dieses Verfahrens ist uns damals sogar die Bereitung der dem Senfgas entsprechenden Verbindung der Methanreihe, des α, α' -Dichlor-dimethylsulfids, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, geglückt, wie im vorhergehenden berichtet ist.

¹⁾ de Lattre (a. a. O.) gibt für das »Methyläthermonosulfid« Sdp. 62° unter 15 mm Druck an.

²⁾ Die Chemie im Dienste des englischen Volkes, vgl. Z. Ang. 32, 297 [1919].

³⁾ Daneben werden auch die Namen Mostrichgas und Yperit gebraucht.

Man könnte versucht sein, die α α' -Dichlor-dialkylsulfide unter besonderer Berücksichtigung des Umstandes, daß in der Literatur der letzten Jahre Vertreter dieser Körperklasse mit verschiedenen Alkylen zu dem gleichen Zweck synthetisiert und geprüft wurden, unter dem Gruppennamen Senfgase zusammenzufassen. Unser *symm.*-Dichlor-dimethylsulfid wäre dann mit Fug als einfachstes Senfgas, als Senfgas der Methanreihe, zu bezeichnen¹⁾.

Wir hatten die Absicht, sogleich nach Wiedergabe der Rede von Sir W. J. Pope in der deutschen chemischen Literatur das Resultat unserer soweit zurückliegenden Versuche bekannt zu geben, unterließen dieses aber in der Hoffnung, die wenig zahlreichen, damals mehr tastend als tiefgehend und anderer Ziele halber angestellten Versuche wieder aufnehmen und zu größerer Vollständigkeit bringen zu können. Leider hat sich unsere Hoffnung nicht erfüllt, und so veröffentlichen wir die Versuche in dem unfertigen Zustand, in welchem sie vor 10 Jahren abgebrochen worden sind.

8. W. Dilthey: Chino-dihydropyridine. (Über arylierte Pyridine, III.)²⁾

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 17. November 1921.)

In ausführlicher Mitteilung habe ich die Versuche geschildert, welche angestellt wurden, um die bei den *p*-Oxy-aryl-pyryliumsalze mit schwachen Alkalien eintretende Bildung tieffarbiger Anhydrobasen, Formeln I. und III., auch in der Pyridinreihe zu verwirklichen. Wir gingen dabei von den *p*-Oxy-triphenyl-pyridinen sowohl

¹⁾ Obwohl das Dichlor-dimethylsulfid noch nicht beschrieben ist, scheint es, wie das bisher ebenfalls noch nicht beschriebene Dibrom-dimethylsulfid bereits einer Prüfung auf physiologische Wirkung und auf hydrolytische Zersetzung unterzogen worden zu sein, vergl. z. B. Rona, Ztschr. f. d. ges. exper. Med. 13, 16; C. 1921, III 374.

²⁾ II. Mitteilung: J. pr. [2] 102, 209 [1921]. Zu dieser vorläufigen Mitteilung bin ich genötigt, da zu meinem großen Bedauern Hr. W. Schneider (B. 54, 1484 u. 2285 [1921]) es nicht für angängig erachtet hat, mir die Untersuchung der Pyryliumverbindungen, um die ich gebeten hatte, zu überlassen.

W. D.

Anm. b. d. Korr.: Inzwischen wurde eine Verständigung erzielt durch die Erklärung des Hrn. W. Schneider, sich lediglich auf die Untersuchung der aus Alkylpyrylium-Verbindungen mit Alkalien bzw. Hydrazinen erhältlichen »Pyranhydron« und Anhydrobasen zu beschränken.

W. D.