

Werden 1 Mol. Diphenyldisulfid und 4 Mol. Jodmethyl 4 Stdn. auf 100° erhitzt, so ist noch so gut wie gar keine Reaktion eingetreten. Nach 30-stündigem Erhitzen hinterblieb nach dem Abdestillieren des nicht umgesetzten Jodmethyls ein schmieriger Rückstand, der bei längerem Verreiben mit Petroläther fest wurde und nach dem Umkrystallisieren aus Essigester-Äther stahlblaue, glänzende Krystalle des Dimethyl-phenyl-sulfoniumtrijodids, $(C_6H_5)(CH_3)_2S.J_3$, vom Schmp. 53,5° lieferte. 0.0965 g Sbst.: 0.1313 Ag J.

$C_8H_{11}J_3S$. Ber. J 73.27. Gef. J 73.53.

Bei der fraktionierten Destillation des Petroläthers stieg die Temperatur, nachdem aller Petroläther übergegangen war, rasch an, und es wurde eine geringe Menge einer bei 170—190° siedenden Fraktion erhalten, in der Methyl-phenyl-sulfid durch Oxydation mit Permanganat nachgewiesen wurde, wobei Methyl-phenyl-sulfon vom Schmp. und Misch-Schmp. 88° erhalten wurde.

Daß Methyl-phenyl-sulfid sich, wenigstens unter den vorliegenden Arbeitsbedingungen, nicht mit Jodmethyl zu einem Sulfoniumjodid vereinigt, konnte durch 24-stündiges Erhitzen desselben mit Jodmethyl auf 100° gezeigt werden, wobei keine Spur einer Reaktion eintrat. Das Sulfid, das man nach Otto¹¹⁾ aus Thiophenol-Blei und Jodmethyl erhält, kann billiger gewonnen werden, wenn man statt des Jodmethyls Brommethyl verwendet und 5 Stdn. im Rohr auf 135° erhitzt.

318. Wilhelm Steinkopf und Siegfried Müller: Über Trichloracetimino-thiomethyläther.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 3. Juli 1923.)

Trichlor-acetonitril unterscheidet sich von allen bisher untersuchten Nitrilen dadurch, daß es nach Untersuchungen des einen von uns¹⁾ offenbar infolge der Anwesenheit der 3 Chloratome mit Methyl- und Äthylalkohol schon bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff sich zu den entsprechenden freien Iminoäthern verbindet, allerdings nur unter dem Einfluß gewisser katalytisch wirkender Substanzen, als deren einflußreichste Aceton erkannt wurde²⁾. Bei Gegenwart von Chlorwasserstoff entstand dagegen nicht das Chlorhydrat des Iminoäthers, sondern dies zerfiel selbst bei tiefer Temperatur spontan in Trichlor-acetamid und Chlormethyl, eine Eigenschaft, die auch verschiedene andere negativ substituierte Iminoäther-Chlorhydrate zeigten³⁾. Da Nitrile mit Mercaptanen bei Gegenwart von Chlorwasserstoff sich leicht zu Iminothioäther-Chlorhydraten vereinigen⁴⁾, lag der Gedanke nahe zu prüfen, ob Trichlor-acetonitril z.B. mit Methylmercaptan ebenfalls ohne Chlorwasserstoff zu reagieren vermöge, bzw. in welcher Weise die Einwirkung mit Chlorwasserstoff verlaufen würde.

¹¹⁾ B. 10, 939 [1877].

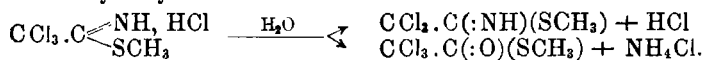
¹⁾ Steinkopf, B. 40, 1643 [1907].

²⁾ Steinkopf u. Semmig, B. 53, 1149 [1920].

³⁾ Steinkopf u. Malinowski, B. 44, 2898 [1911].

⁴⁾ Pinner, Die Imidoäther, Berlin, 1892, 13, 61, 79.

Es hat sich gezeigt, daß Trichlor-acetonitril mit Methylmercaptan beim Erhitzen auf 100° völlige Zersetzung unter Bildung kohligter Massen erleidet. Wahrscheinlich geht dieser Zersetzung keine Bildung des Iminothioäthers voraus, da dieser an sich auch bei höherer Temperatur beständig ist und erst bei monatelangem Aufbewahren in ähnlicher Weise zerfällt. Systematische Untersuchungen ergaben, daß beim Erhitzen bis auf 90° diese Zersetzung unterbleibt; freier Iminothioäther wird aber hierbei nicht gebildet, auch nicht, wenn man geringe Mengen Aceton als katalytisches Agens zufügt. Bei Gegenwart von Chlorwasserstoff entsteht, wiederum im Gegensatz zum Verhalten gegenüber Methylalkohol, kein Trichlor-thioacetamid, sondern in normaler Pinnerscher Reaktion bildet sich das Chlorhydrat des Trichloracetimino-thio-methyläthers in Form prachtvoller, glasklarer Krystalle. Die Bildung des Thioamids ließ sich daraus auch bei höherer Temperatur nicht erzwingen; unter starker Chlorwasserstoff-Entwicklung trat dabei lediglich Zersetzung unter Bildung kohligter Massen ein. Iminoäther- und Iminothioäther-chlorhydrate zerfallen mit Wasser bekanntlich in Chlorammonium und die entsprechenden Säure-ester bzw. Thioisäureester; das Chlorhydrat des Trichloracetimino-thioäthers verhält sich insofern anders, als der Analyse nach diese Spaltung in Trichlorthio-essigsäure-S-methylester nur zu etwa $\frac{2}{3}$ eintrat, $\frac{1}{3}$ aber Hydrolyse in den freien Iminothioäther erlitt:



Durch Chlorwasserstoff ließ sich der Iminothioäther wieder als Chlorhydrat ausfällen, und im Filtrat davon konnte der Thioisäure-ester durch Überführung in Trichlor-acetamid mit Hilfe von Ammoniak und durch die Bildung von Mercaptan beim Verseifen mit Kali nachgewiesen werden. Diese Eigentümlichkeit hat wohl darin ihren Grund, daß der basische Charakter des Iminothioäthers durch die 3 Chloratome so stark geschwächt wird, daß das Chlorhydrat als Salz einer schwachen Base fast ebenso schnell hydrolytisch gespalten wird, wie es Umwandlung in den Thioisäureester erleidet. Daß die beiden Reaktionen nebeneinander verlaufen und der freie Iminothioäther nicht etwa die primäre Stufe der Thioisäure-ester-Bildung ist, geht daraus hervor, daß dieser, mit Pottaschelösung in Freiheit gesetzt, gegen Wasser beständig ist, wie er auch sonst sich z. B. gegenüber dem äußerst leicht zersetzlichen freien Isophthalimino-thioäther⁵⁾ durch seine Beständigkeit (er ist im Hochvakuum unzersetzt destillierbar) auszeichnet.

Bei dem Versuch, nach Matsui⁶⁾ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Trichlor-acetimino-methyläther den Sauerstoffester der Trichlor-thio-essigsäure oder das Trichlor-thioacetamid zu erhalten, trat in ätherischer Lösung weder bei Zimmertemperatur noch beim Kochen Reaktion ein.

Beschreibung der Versuche.

Trichloracetimino-thiomethyläther-chlorhydrat (s. o.).

In eine Lösung von 7 g Trichloracetonitril in 25 ccm trockenem Methylmercaptan wird im Bombenrohr ein langsamer Strom gut getrockneten und gekühlten Chlorwasserstoffs bis zur Sättigung geleitet, das Rohr zugeschmolzen und mindestens bis zum nächsten Tage sich selbst

⁵⁾ Pinner, a. a. O.

⁶⁾ Mem. Coll. Eng. Kyoto, 1, 285 [1908]; C. 1909, II 423.

überlassen. Dabei scheiden sich große, glasklare, rhombenartige Krystalle aus. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 126—129° (je nach Art des Erhitzens) unter Zersetzung. Im überschüssigen Mercaptan ist noch eine geringe Menge des Körpers gelöst. An der Luft trüben sich die Krystalle bald unter Bildung von Salmiak und einer öligen, sehr unangenehm riechenden Substanz. Auch im Exsiccator ist sie nicht sehr lange haltbar. Die Stickstoffbestimmung ergab daher einen etwas zu niedrigen Wert.

0.2189 g Sbst.: 11.52 ccm N (14°, 754 mm).

$C_3H_5NCl_4S$. Ber. N 6.12. Gef. N 5.42.

Zersetzung des Chlorhydrats mit Wasser: 10 g des Chlorhydrats wurden mit 30 ccm Wasser übergossen, mit Äther überschichtet und bis zur völligen Lösung geschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verjagen des Äthers siedete der Rückstand konstant bei 81—82°, 16 mm.

0.2591 g Sbst.: 0.1756 g CO_2 u. 0.0500 g H_2O . — 0.2054 g Sbst.: 4.8 ccm N (22°, 758 mm). $C_3H_3OCl_3S$. Ber. C 18.61, H 1.55, N 0.00. $C_3H_4NCl_3S$. Ber. C 18.70, H 2.08, N 7.29. Gef. C 18.49, H 2.14, N 2.66.

Der Analyse nach liegt ein Gemisch von Trichloracetimino-thiomethyläther und Trichlor-thioessigsäure-S-methylester vor. Der Thioiminoäther ließ sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff nachweisen, wobei sein Chlorhydrat vom Schmp. 127° ausfiel.

0.1825 g Sbst.: 9.40 ccm N (12°, 735.5 mm).

$C_3H_5NCl_4S$. Ber. N 6.12. Gef. N 5.91.

Ein Teil des Filtrats wurde durch einen Luftstrom von der Hauptmenge des Chlorwasserstoffs befreit, unter Kühlung mit Ammoniakgas behandelt, das ausfallende Chlorammonium abfiltriert und der Äther verdampft. Der verbleibende Rückstand zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Wasser Schmp. und Misch-Schmp. des Trichlor-acetamids = 139.5°. Ein anderer Teil des Filtrats lieferte beim Verseifen mit Kalilauge und Ansäuern Geruch nach Methylmercaptan. Dadurch ist die Anwesenheit des Trichlor-thioessigsäure-S-methylesters erwiesen.

Trichlor-acetimino-thiomethyläther, $CCl_3.C[:NH].SCH_3$.

11 g des Iminoäther-Chlorhydrats werden unter Eiskühlung und Rühren in kaltgesättigte Pottaschelösung, die mit Äther überschichtet ist, eingetragen. Nach dem Verdampfen des Äthers wird der Rückstand fraktioniert. Sdp. 93.5°, 20 mm. Ausbeute 5 g.

0.1526 g Sbst.: 0.1033 g CO_2 u. 0.0308 g H_2O . — 0.2586 g Sbst.: 15 ccm N (12.5°, 742.5 mm). — 0.2323 g Sbst.: 0.2857 g $BaSO_4$.

$C_3H_4NCl_3S$. Ber. C 18.71, H 2.09, N 7.29, S 16.62. Gef. C 18.47, H 2.24, N 6.97, S 17.10.

Der Ester ist eine gelbliche Flüssigkeit, die in reinem Zustande einen angenehmen, an Terpene erinnernden, dem schwefelfreien Trichloracetimino-methyläther ähnlichen Geruch zeigt. Nach mehreren Wochen zersetzt er sich unter Bildung übelriechender Produkte und nach 2 Monaten war eine eingeschmolzene Probe völlig in schwarzgefärbte Zersetzungsprodukte übergegangen. Seine Konstitution ergibt sich daraus, daß bei der Einwirkung von Anilin auf dem Wasserbade das bei 101° schmelzende Trichloracet-phenylamidin⁷⁾ entsteht.

⁷⁾ Steinkopf, B. 40, 1645 [1907].