

B) Halogenierung des Cyclohexens.

Das verwendete Cyclohexen wurde mehrere Stdn. über Kalium gekocht und destilliert; Sdp. 82°.

1-Brom-cyclohexen-(2): 20 g Cyclohexen (0.25 Mol) in 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 22 g „2.4.6-Tribrom-phenol-brom“ (mit 92% aktivem Brom⁷⁾) 20 Min. zum gelinden Sieden erhitzt, wobei das Tetrabromphenol in Lösung ging. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels und noch vorhandenen Cyclohexens wurden die Bromierungsprodukte des Cyclohexens i. Vak. bei 18 Torr. zwischen 55° und 115° abdestilliert. Bei der anschließenden Fraktionierung bei 18 Torr. destillierte das 1-Brom-cyclohexen-(2) bei 60—65°; Ausb. 24% d.Theorie.

C_6H_9Br (161.0) Ber. Br 49.64 Gef. Br 49.45 (Best. nach H. Hunsdiecker¹¹⁾).

Hierauf destillierte bei 101—105° das 1.2-Dibrom-cyclohexan über; Ausb. 0.8 g.

Zur Analyse nach Hunsdiecker mußte das Dibromid mit Piperidin 3 Stdn. im verschlossenen Kolben auf 190° (Badtemperatur) erhitzt werden.

$C_6H_{10}Br_2$ (241.9) Ber. Br 66.07 Gef. Br 65.36.

Der Rückstand der ersten Destillation enthielt 2.4.6-Tribrom-phenol, das z. Tl. durch Sublimation zu gewinnen war; Schmp. 89—91°.

1-Chlor-2-thiophenyl-cyclohexan: Bei der Vereinigung von 5 g Cyclohexen mit 4.4 g Phenylschwefelchlorid¹²⁾ vom Sdp.₁₈ 84—86° erwärme sich die Mischung stark, wobei die rote Farbe des Phenylschwefelchlorids verschwand. Nach 30 Min. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde das Cyclohexen abdestilliert. Die nachfolgende Fraktionierung bei 1.5 Torr. lieferte nach einem Vorlauf von 0.7 g Öl vom Sdp._{1.5} 100—140° ein hellgelbes Öl vom Sdp._{1.5} 140—143° in einer Ausbeute von 4.5 g. Dieses 1-Chlor-2-thiophenyl-cyclohexan entfärbte eine Lösung von Brom in Chloroform nicht. Die Beilsteinprobe war positiv.

$C_{12}H_{15}ClS$ (226.6) Ber. C 63.55 H 6.67 S 14.15 Gef. C 63.37 H 6.65 S 15.07.

62. Hans Feichtinger und Josef Moos: Über die Chlorierung des Dimethylsulfids.

[Aus dem Deutschen Institut für Mineralölforschung, Hannover.]
(Eingegangen am 30. Januar 1948.)

Bei der Chlorierung von Dimethyl-, *symm.* Dichlordimethyl- und Tetrachlordinethylsulfid wurden Chloroform, Thiophosgen, Penta- und Hexachlordinethylsulfid aufgefunden.

Für das Tetrachlordinethylsulfid wurden physikalisch-chemische Konstanten festgelegt. Als Hydrolyseprodukt konnte Trithioformaldehyd nachgewiesen werden. Bei der Chlorierung von Perchlormethylmercaptan in der Kälte im UV-Licht wurden Tetrachlorkohlenstoff u. Schwefeldichlorid, beim Zerfall im UV-Licht Thiophosgen, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelmonochlorid gefunden. Das nur bedingt stabile Penta- und Hexachlordinethylsulfid konnten angereichert und durch ihre Zerfallsprodukte nachgewiesen, aber aus einem Gemisch mit Perchlormethylmercaptan und Tetrachlorkohlenstoff nicht rein isoliert werden.

Nach A. Riche¹⁾ sollten bei stufenweiser Substitution des Wasserstoffs im Dimethylsulfid durch Chlor bei niedriger Temperatur und im diffusen Licht Dichlordinethylsulfid und Tetrachlordinethylsulfid, die aber nicht näher charakterisiert wurden, im Sonnenlicht und bei Wärme stabiles Hexachlordinethylsulfid entstehen. Für den Siedepunkt des Hexachlordinethylsulfids bei Atmosphärendruck wurden in derselben Arbeit 150 bis

¹¹⁾ B. 76, 264 [1943].

¹²⁾ H. Lecher u. F. Holschneider, B. 57, 755 [1924].

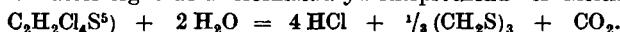
¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 48, 283 [1855]; A. 92, 353 [1854].

155° und 156—160° angegeben, was schon bei B. P. James²⁾ Zweifel an dem Vorliegen dieser Verbindung aufkommen ließ. In geringem Maß, verstärkt bei Anwesenheit von Wasser, sollte die Chlorierung zu Tetrachlorkohlenstoff und rotem Schwefeldichlorid führen.

A. Hallstein³⁾ nahm an, daß Riches Dimethylsulfid noch Mercaptan enthielt und daß dieses die Chlorierung unter Bildung anderer Reaktionsprodukte wesentlich beeinflußt habe. Nach seinen Feststellungen ging „mercaptopfreies Dimethylsulfid“ bei erschöpfender Chlorierung in Methylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Perchlormethylmercaptan, Methyltrichlormethylschwefelchlorid, Trimethylsulfoniumchlorid sowie Schwefel-dichlorid über, wobei die Chlorierung mit und ohne Sonnenlicht gleich gut verlief.

In eigenen Versuchen wurde reines Dimethylsulfid bei Zimmertemperatur im diffusen Licht chloriert. Die Chlorierung ergab mit guter Ausbeute ein Tetrachlordimethylsulfid, das — entgegen der Literaturangabe¹⁾ — bei Ausschluß von Feuchtigkeit stabil ist und bei Normaldruck ohne Zersetzung destilliert werden kann.

Um den von A. Hallstein erhobenen Einwand, daß mercaptanhaltiges Dimethylsulfid zu völlig anderen Halogenierungsprodukten führe, auszuschließen, wurde auch *symm.* Dichlordimethylsulfid, das nach I. Bloch und F. Höhn⁴⁾ hergestellt war und auf Grund der Darstellung mercaptopfrei sein mußte, chloriert. Auch bei diesem Produkt führte die Chlorierung zu Tetrachlordimethylsulfid. Die physikalisch-chemischen Konstanten des auf beiden Wegen erhaltenen Tetrachlordimethylsulfids waren identisch. Die Hydrolyse mit kochendem Wasser ergab Trithioformaldehyd entsprechend der Gleichung:



Die weitere Substitution der Wasserstoffatome des Tetrachlordimethylsulfids durch Chlor erfolgte im diffusen Licht sehr träge. Im ungefilterten UV-Licht einer Quarz-Quecksilberdampflampe Hanau oder im Sonnenlicht ist die Chlorierungsgeschwindigkeit größer.

Die Destillation des orangegelben Reaktionsgemisches ergab Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Thiophosgen, Schwefelmonochlorid, Perchlormethylmercaptan sowie unangegriffenes Tetrachlordimethylsulfid.

Auf die intermediäre Bildung von Pentachlordimethylsulfid und Hexachlormethylsulfid wies das Auftreten von Thiophosgen, Chloroform und Tetra-chlorkohlenstoff hin, die als Spaltprodukte der hochchlorierten Verbindungen erwartet werden können. Da diese Zerfallsprodukte einerseits aus dem Reaktionsgemisch durch Abpumpen bei Zimmertemperatur über tiefgekühlte Fallen isoliert werden konnten, andererseits aus den i.Vak. durch Destillation gewonnenen hochsiedenden Fraktionen bei anschließendem Erhitzen unter Normaldruck neugebildet wurden, durfte auf einen teilweisen Zerfall der hochchlorierten Produkte unter den Chlorierungsbedingungen geschlossen werden. Ein restlicher Anteil von unzersetztem Penta- und Hexachlormethylsulfid war bei der Destillation i.Vak. in das Kondensat übergegangen und im Reaktionsgemisch erhalten geblieben.

Die Reindarstellung des Hexa- und Pentachlormethylsulfids durch Hochvakuumdestillation scheiterte an der Bildung azeotroper Gemische, insbesondere mit Tetrachlorkohlenstoff. Feuchtigkeit, Fett aus Schliffverbindungen,

²⁾ Journ. chem. Soc. London 51, 273 [1887].

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 416603, 417970 (C 1925 II, 1795, 1926 I, 226).

⁴⁾ B. 55, 53 [1922].

⁵⁾ Für das Tetrachlordimethylsulfid wird die Bruttoformel angegeben, weil die Stellung der Chloratome nicht erwiesen ist.

Bestrahlung und Wärme beschleunigen den Zerfall des Penta- und Hexachlordimethylsulfids.

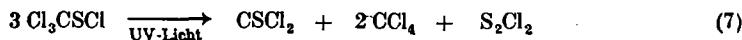
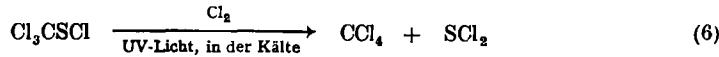
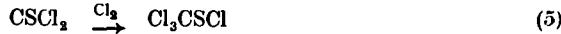
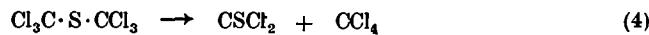
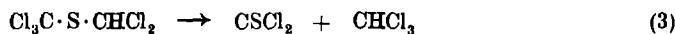
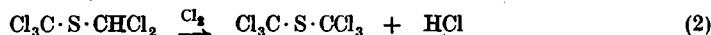
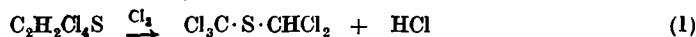
Ein Teil des gebildeten roten Thiophosgens wird während der Chlorierung entsprechend P. Klason⁶⁾ zum Perchlormethylmercaptan umgesetzt. Bei Bestrahlung geht diese Reaktion aber nicht zu Ende, weil unter der Wirkung des UV-Lichts Perchlormethylmercaptan, wie Versuche an reinem Material ergeben, in Thiophosgen, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelmonochlorid zerfällt.

Die Chlorierung des Perchlormethylmercaptans verläuft nach unseren Beobachtungen in der Kälte⁷⁾ bei Bestrahlung. Ohne Bestrahlung wurde Chlor nicht chemisch gebunden.

Im Chlorierungsgemisch des Tetrachlormethylsulfids wurde Schwefelmonochlorid nachgewiesen, hingegen war das rote Schwefeldichlorid nicht auffindbar. Obwohl das Schwefelmonochlorid sich in der Kälte mit Chlor umsetzt⁸⁾, dürfte infolge nicht erschöpfender Chlorierung das Halogen bevorzugt mit dem leichter reagierenden Thiophosgen in Reaktion getreten sein.

Die Chlorierungsgeschwindigkeit des Tetrachlormethylsulfids ließ sich auch ohne Bestrahlung durch laufendes Einbringen von Spuren Diazomethan⁹⁾ als radikalbildende Substanz in die zu chlorierende Flüssigkeit steigern, ohne daß gegenüber den Versuchen mit UV-Licht ein abweichendes Ergebnis auftrat.

Bei der Chlorierung des Tetrachlormethylsulfids spielen sich folgende Reaktionen ab:



Den angegebenen Formulierungen ist nur phänomenologische Bedeutung beizumessen, da in Wirklichkeit sicher ein Radikalkettenmechanismus auftritt.

Dem kommiss. Leiter des Instituts für Mineralölforschung, Hannover, Hrn. Dr. K. W. Schneider, sei auch an dieser Stelle der besondere Dank für die Bereitstellung der Mittel und das Interesse an der Arbeit ausgesprochen.

⁶⁾ B. 20, 2381 [1887].

⁷⁾ Nach B. P. James²⁾ bilden sich bei der Chlorierung von Perchlormethylmercaptan in der Wärme Tetrachlorkohlenstoff und Schwefeldichlorid.

⁸⁾ E. Beckmann, Ztschr. physik. Chem. 65, 289 [1909].

⁹⁾ F. Rust u. W. E. Vaughan, Journ. org. Chemistry 5, 449 [1940].

Beschreibung der Versuche.

Tetrachlordimethylsulfid.

1.) Aus Dimethylsulfid: Aus Dimethylsulfat und Kaliumsulfia bereitetes Dimethylsulfid¹⁰⁾ wurde mit Natronlauge mercaptanfrei gemacht, rektifiziert und bei 0° vorsichtig chloriert. Beim Nachlassen der Chlorwasserstoff-Entwicklung wurde der Versuch abgebrochen und das nicht in Reaktion getretene Chlor mit trockenem Stickstoff abgeblasen. Die Destillation des gelben homogenen¹¹⁾ Reaktionsguts ergab eine einheitlich siedende Flüssigkeit vom Sdp.₁₈ 82°¹²⁾. Sie war blaßgelb, von campherähnlichem Geruch und zersetzte sich an feuchter Luft sehr langsam; Ausb. 78.0% der Theorie.

$C_2H_2Cl_4S$ (199.9) Ber. C 12.00 H 1.01 Cl 70.94 S 16.04
Gef. „ 12.09 „ 1.13 „ 70.73 „ 15.77.

Sdp.₇₆₀ 189.0°, Sdp.₃₀₀ 158.2°, Sdp.₁₈¹²⁾ 82.0°; n_D²⁰ 1.5426, d₄²⁰ 1.6286; M_D gef. 38.65, M_D ber. 38.70.

Die nach Carius bestimmten Werte für Chlor und Schwefel sind etwas zu niedrig; dieser Fehler tritt nach unseren Beobachtungen häufig auf, wenn beide Elemente gleichzeitig in einer organischen Verbindung enthalten sind.

2.) Aus Dichlordimethylsulfid: *symm.* Dichlordimethylsulfid wurde nach L. Bloch und F. Höhl⁴⁾ hergestellt, mit der Abänderung, daß Paraformaldehyd verwendet wurde. Konstanten des Dichlordimethylsulfids (erneut aufgenommen): Erstp. um -54°, Sdp.₇₆₀ 156.5°, Sdp.₃₀₀ 127.8°, Sdp.₁₀¹²⁾ 47.0°; n_D²⁰ 1.5313, d₄²⁰ 1.4116; M_D gef. 28.73, M_D ber. 28.97.

Dichlordimethylsulfid wurde bei 0° mit der theoretisch zur Umwandlung in Tetrachlordimethylsulfid notwendigen Menge Chlor behandelt. Nach der Elementaranalyse entstand Tetrachlordimethylsulfid mit einer Ausbeute von 83% der Theorie.

Hydrolyse des Tetrachlordimethylsulfids: Tetrachlordimethylsulfid wurde mit der 200-fachen Menge dest. Wasser unter Rückfluß und Ausschluß von Luft gekocht, bis im Rücklauf die letzten Spuren unzersetzten Tetrachlorprodukts verschwunden waren. Der bei der Hydrolyse entstandene weiße krystalline Niederschlag wurde durch Elementaranalyse, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als Trithioformaldehyd identifiziert. Das bei der Hydrolyse gleichzeitig entstandene Kohlendioxyd wurde nach R. Fresenius - A. Classen¹³⁾ quantitativ bestimmt. Die Kohlensäuremenge entsprach dem theoretischen Wert.

Chlorierung des Tetrachlordimethylsulfids im ungefilterten Licht der Quarz-Quecksilberdampflampe Hanau: In Tetrachlordimethylsulfid wurde unter Kühlung bei 20—25° Chlor in mäßigem Strom eingeleitet. Chlorwasserstoff entwickelte sich erst nach Bestrahlung. Nach mehrtagigem Einleiten hörte die Chlorwasserstoff-Entwicklung auf. Der Versuch wurde dann abgebrochen und das nicht gebundene Chlor mit trockenem Stickstoff ausgeblasen. Die orangegelbe Lösung wurde bei Normaldruck fraktioniert:

Fraktion I (Sdp.₇₆₀ 72—74°) war ein stechend riechendes, rotes Flüssigkeitsgemisch aus Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Thiophosgen. Chloroform wurde durch die Isonitrilreaktion, Thiophosgen durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat nach R. Stollé u. P. Bowles¹⁴⁾ und Tetrachlorkohlenstoff nach Feinfraktionierung des vom Thiophosgen nach B. Rathke mit währ. Ammoniak¹⁵⁾ befreiten Halogenkohlenwasserstoff-Gemisches durch Siedepunkt, Schmelzpunkt und Brechungsindex nachgewiesen.

Fraktion II (Sdp.₇₆₀ 172—193°) ergab nach mehrfacher Rektifikation ein gelbes Flüssigkeitsgemisch aus Perchlormethylmercaptan, nicht umgesetztem Tetrachlordimethylsulfid und Schwefelmonochlorid. Perchlormethylmercaptan wurde nach B. Rathke mit Dimethylanilin durch Bildung von Methylviolett¹⁶⁾ nachgewiesen, Schwefelmonochlorid nach Zersetzung mit viel kaltem Wasser durch den entstandenen Schwefelwasserstoff und Schwefel identifiziert. Die Anwesenheit von Tetrachlordimethylsulfid wurde nach Fraktionierung durch die Konstanten festgestellt.

¹⁰⁾ Geht man bei der Darstellung des Dimethylsulfids vom Methylhalogenid aus, bereitet die Abtrennung der Sulfoniumverbindung durch Destillation Schwierigkeiten.

¹¹⁾ A. Riche¹⁾ hatte eine Entmischung des Chlorierungsgemisches in zwei Schichten beobachtet. ¹²⁾ Die Druckangabe enthält keine Korrektur für Strömungsverluste.

¹³⁾ F. P. Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie II, 326 [1943].

¹⁴⁾ B. 41, 1099 [1908].

¹⁵⁾ B. Rathke, A. 167, 207 [1873].

¹⁶⁾ B. Rathke, B. 19, 398 [1896].

Fraktion III (Sdp.₇₀ 196—224°) war ein orangefarbenes Gemisch, das beim Destillieren eine Vertiefung der Farbe nach Rot zeigte, die von einer Zersetzung herzurühren schien.

Es wurde daher ein frisch hergestelltes Chlorierungsgemisch vorsichtig ohne Erwärmung mit einer Ölspülung abgesaugt und die tief siedenden Anteile in mit flüssiger Luft gekühlten Fallen aufgefangen. Hierbei wurden Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Thiophosgen erhalten. Diese Verbindungen waren schon während der Chlorierung entstanden.

Der nicht flüchtige Anteil des Chlorierungsgemisches wurde zunächst i.Vak. (Sdp._{0,1} 30 bis 65°)¹²⁾ und anschließend unter Normaldruck destilliert. Die i.Vak. gewonnene gelbe Fraktion wurde beim Erhitzen unter Atmosphärendruck rot, ebenso die Dampfphase. Mit fortschreitender Destillation verschwand die Rotfärbung. Das zuerst übergegangene, in einer Kältefalle aufgefangene Flüssigkeitsgemisch bestand aus wenig Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Thiophosgen. Die Deutung dieser Verbindungen als Zerfallsprodukte war damit bewiesen.

In allen Fraktionen oberhalb des Siedebereichs des Tetrachlordimethylsulfids war Perchlormethylmercaptan nachweisbar, in der höchstsiedenden Fraktion nur in Spuren.

Die Fraktion vom Sdp._{0,1} 38°¹²⁾ hatte nach der Elementaranalyse folgende Zusammensetzung: 7.91% C, 0.29% H, 90.43% Cl, 1.50% S.

Der überraschend hohe Chlorgehalt dieser Fraktion weist auf ein azeotropes Gemisch von Hexachlordinmethylsulfid mit viel Tetrachlorkohlenstoff hin. Der geringe Gehalt an Wasserstoff, der nahe der Fehlergrenze liegt, kann infolge des hohen Chlorgehalts des untersuchten Materials vorgetäuscht sein, würde andernfalls auf Pentachlordinmethylsulfid und Chloroform hinweisen. Im azeotropen Gemisch ist offenbar die Beständigkeit der hochchlorierten Substitutionsprodukte des Dimethylsulfids größer. Ein System aus Hexachlordinmethylsulfid und Tetrachlorkohlenstoff des Mischungsverhältnisses 1 : 10 hätte beispielsweise die Zusammensetzung 7.97% C, 90.26% Cl und 1.77% S.

Chlorierung des Perchlormethylmercaptans im ungefilterten Licht der Quarz-Quecksilberdampflampe Hanau.

In Perchlormethylmercaptan (Sdp.₇₀ 146.5—148°) wurde bei 25° und Bestrahlung 30 Stdn. trockenes Chlor eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde nach Ausblasen des Chlors mit getrocknetem Stickstoff erst bei Normaldruck, nach Erreichung von 72° i.Vak. destilliert. Es konnten Tetrachlorkohlenstoff, Schwefeldichlorid¹⁷⁾ und unverändertes Perchlormethylmercaptan nachgewiesen werden.

Bestrahlung des Perchlormethylmercaptans mit ungefiltertem Licht einer Quarz-Quecksilberdampflampe Hanau.

Perchlormethylmercaptan wurde 6 Tage mit UV-Licht in einem dünnwändigen Glasgefäß unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit bei 20—25° bestrahlt. Im bestrahlten Material konnten Tetrachlorkohlenstoff, Thiophosgen und Schwefelmonochlorid neben unverändertem Ausgangsprodukt festgestellt werden.

¹⁷⁾ Im Taschenbuch für Chemiker und Physiker D'Ans-Lax, Berlin 1943, S. 258, ist der Wert für den Siedepunkt des Schwefeldichlorids (Sdp. 59°) durch Druckfehler entstellt.