

Als nicht phototrop erwiesen sich unter den angewandten Bedingungen:

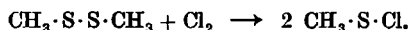
- N*-[3-Nitro-benzal]-*p*-toluidin: Hellgelbe verfilzte Nadelchen vom Schmp. 99°;
 [3-Nitro-benzal]-*p*-anisidin: Grünlichgelbe Nadelchen vom Schmp. 83°;
 [3-Nitro-benzal]-naphthylamin-(1): Citronengelbe Kryställchen vom Schmp. 103°;
 [3-Nitro-benzal]-naphthylamin-(2): Gelbe Nadelchen vom Schmp. 96–97°;
N-[4-Nitro-benzal]-*p*-toluidin: Leuchtendgelbe Spieße vom Schmp. 124°;
 [2-Nitro-benzal]-anthranilsäure: Gelbe Kryställchen vom Schmp. 173°;
 [2-Nitro-benzal]-2-amino-pyridin: Blaßgelbes Pulver vom Schmp. 122°.

15. Herbert Brintzinger, Karl Pfannstiel, Hubert Koddebusch und Karl-Erich Kling: Über Alkylschwefelchloride und Halogenalkylschwefelverbindungen.

[Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena.]
 (Eingegangen aus Heidenheim/Brenz am 29. September 1949.)

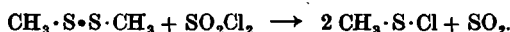
Es wird die Darstellung von Alkylschwefelchloriden und Halogenalkylschwefelverbindungen beschrieben.

Methylschwefelchlorid (I), die bisher noch nicht beschriebene Grundverbindung der aliphatischen Schwefelchloride läßt sich durch Chlorieren von Dimethyldisulfid mit Chlor bei –15° bis –20° gewinnen:



I.

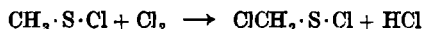
Chloriert man bei höheren Temperaturen, so erhält man ein Gemisch verschiedener, insbesondere hochsiedender Chlorierungsprodukte. Auch mit Sulfurylchlorid reagiert Dimethyldisulfid bei –15° bis –20° unter Bildung von Methylschwefelchlorid nach der Gleichung:



Diese Reaktion verläuft unter beträchtlicher Wärmeabgabe; um sie thermisch besser regulieren zu können, verdünnt man das Dimethyldisulfid mit einem Lösungsmittel, am besten mit 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan.

Methylschwefelchlorid ist eine sehr reaktionsfähige Verbindung. Schon durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, ganz besonders aber beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, wobei es bei etwa 60° siedet, bilden sich höhersiedende Produkte. Das Methylschwefelchlorid färbt sich hierbei rot.

Das durch den Besitz zweier endständiger Chloratome besonders interessante und für verschiedene Synthesen verwendbare Chlormethylschwefelchlorid (II) stellten wir dar entweder durch Chlorieren von Methylschwefelchlorid mit Chlor bei 0°:

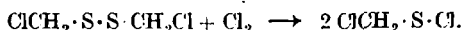


II.

bzw. durch Einleiten von Chlor in Dimethyldisulfid zunächst bei –15° bis –20°, dann bei etwa 0° bis zur Aufnahme der jeweils entsprechenden Menge Chlor,

oder aber durch Chlorieren von Dimethyldisulfid mit Sulfurylchlorid. Man erhält hierbei das Chlormethylschwefelchlorid fast quantitativ, wenn man zunächst bei -15° bis -20° die für die Bildung des Methylschwefelchlorids berechnete Menge Sulfurylchlorid und dann bei etwa -10° die zur Bildung von Chlormethylschwefelchlorid erforderliche Menge Sulfurylchlorid langsam zutropfen läßt, worauf die Temperatur allmählich auf Raumtemperatur ansteigen kann. Als Lösungsmittel kann hierbei Tetrachlorkohlenstoff Verwendung finden.

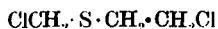
Ferner läßt sich Chlormethylschwefelchlorid durch Chlorieren des von uns ebenfalls dargestellten Bischlormethyl-disulfids (III) mit Chlor gewinnen:



III.

Chlormethylschwefelchlorid ist wesentlich beständiger als Methylschwefelchlorid. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit haltbar; mit Wasser reagiert es nur allmählich unter Hydrolyse. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, wobei es bei $123-124^{\circ}$ übergeht, bilden sich nur wenig höher siedende Produkte.

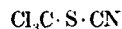
Bischlormethyl-disulfid (III) erhielten wir als höher siedendes Nebenprodukt bei der Darstellung von Bischlormethyl-sulfid, das wir nicht nur nach dem Verfahren von I. Bloch und F. Höhn¹⁾ aus Trithioformaldehyd und Schwefelchlorür, sondern auch nach den bisher noch nicht beschriebenen Verfahren der Umsetzung von Trithioformaldehyd mit Thionylchlorid bzw. mit Sulfurylchlorid sowie durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Trithioformaldehyd in Chloroform gewinnen konnten. Beim Erhitzen von Trithioformaldehyd mit Thionylchlorid tritt nicht, wie bei den anderen drei Verfahren, sofort die Chlorierung ein, sondern es bildet sich zunächst eine zähflüssige klare Lösung, vermutlich eine lockere Additionsverbindung beider Komponenten, die bei der Vakuumdestillation in Bischlormethyl-sulfid und Bischlormethyl-disulfid übergeht.



IV.



V.



VI.

Chlormethyl- $[\beta\text{-chlor-äthyl}]$ -sulfid (IV) wurde durch die Darstellung von Chlormethylschwefelchlorid (II) nunmehr zugänglich. Man erhält es aus diesem durch Einleiten von Äthylen, wobei man durch Kühlen bzw. Regulieren des Äthylenstroms dafür sorgt, daß die Temperatur 50° nicht überschreitet. Siedepunkt und spezifisches Gewicht sind etwa das Mittel der entsprechenden Daten von Bischlormethyl-sulfid und Bis- $[\beta\text{-chlor-äthyl}]$ -sulfid.

S-Acetyl- $[\beta\text{-chlor-äthyl}]$ -mercaptan (V) stellten wir durch Umsetzen von Kaliumthioacetat mit α -Chlor- β -brom-äthan dar.

Trichlormethylrhodanid (VI) konnten wir durch die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Perchlormethylmercaptan, das durch Chlorierung von Thio-phosgen erhalten wurde, gewinnen. Es hat eine beträchtliche insekticide Wirkung, greift aber auch Warmblütler an.

¹⁾ B. 55, 53 [1922].

Beschreibung der Versuche.

Methylschwefelchlorid (I): a) In 23.6 g Dimethyldisulfid wird bei -15° bis -20° ein langsamer, trockener Chlorstrom bis zur Gewichtszunahme um etwa 17 g eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wird bei 50–60 Torr destilliert. Infolge der Flüchtigkeit des Methylschwefelchlorids werden nach dem Kühler noch zwei Kondensationsgefäße vorgelegt. In der ersten, mit Wasser gekühlten Vorlage sammeln sich neben einem kleinen Teil des Methylschwefelchlorids geringe Mengen höher siedender Produkte, wie Chlormethylschwefelchlorid und Dimethyldisulfid. In der zweiten, mit einer Kältemischung gekühlten Vorlage, scheidet sich reines Methylschwefelchlorid ab. Leicht flüchtige, an der Luft rauchende, orangefarbene Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehen bei Raumtemperatur rot färbt; Sdp.₅₃ 27–28°, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Mit Wasser oder Laugen heftige Reaktion unter Entfärbung und Trübung, mit Ammoniak zunächst Dunkelfärbung, dann völlige Aufhellung.

CH_3ClS (82.5) Ber. C 14.54 H 3.65 S 38.88 Cl 42.94

Gef. C 14.92 H 3.61 S 38.68 Cl 43.06.

b) In eine Lösung von 23.6 g Dimethyldisulfid in 75 ccm 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan rührt man bei -15° bis -20° tropfenweise 34 g Sulfurylchlorid ein. Man läßt das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur kommen und destilliert das Methylschwefelchlorid bei etwa 50–60 Torr wie oben beschrieben vom Tetrachloräthan ab.

Chlormethylschwefelchlorid (II): a) In 23.6 g Dimethyldisulfid leitet man bei -15° bis -20° einen langsamen, trockenen Chlorstrom ein bis das Gewicht um etwa 17 g zugenommen hat. Dann leitet man unter allmählicher Erwärmung auf 0° weiter Chlor ein bis zur Gewichtszunahme um weitere 17 g. Nach kurzem Stehen bei Raumtemperatur wird das Reaktionsprodukt bei etwa 40 Torr destilliert. Orangefarbene Flüssigkeit von an Phosphorwasserstoff erinnerndem, aber scharfem Geruch. Sdp.₄₀ 50° , Sdp.₇₅₀ 123° , d_{20} 1.526; löslich in Chloroform, Benzol, Chlorbenzol und anderen organischen Lösungsmitteln. Mit Wasser nur sehr langsame Zersetzung. An trockener Luft nicht, an feuchter Luft nur schwach rauchend.

$\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{S}$ (117.0) Ber. C 10.26 H 1.71 S 27.36 Cl 60.62

Gef. C 9.99 H 1.84 S 27.34 Cl 60.39.

b) Zu einer Lösung von 23.6 g Dimethyldisulfid in 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform läßt man bei -15° bis -20° unter Rühren 34 g Sulfurylchlorid tropfen, wodurch zunächst Methylschwefelchlorid entsteht, das durch weiteres Zutropfenlassen von 34 g Sulfurylchlorid bei etwa -10° unter Rühren und anschließendes allmähliches Erwärmenlassen auf Raumtemperatur in Chlormethylschwefelchlorid übergeführt wird. Nach mehrstdg. Stehen wird bei etwa 40 Torr destilliert, wobei nach dem Abziehen des Chloroforms bzw. Tetrachlorkohlenstoffs Chlormethylschwefelchlorid bei 50° übergeht.

c) In 8 g Bischlormethyl-disulfid (III) wird unter Wasserkühlung Chlor bis zur Gewichtszunahme um 3–4 g eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei tiefrot. Das Reaktionsprodukt wird zunächst i. Vak. destilliert, wobei der größte Anteil bei 25°/9 Torr übergeht. Dieser Anteil wird unter gewöhnlichem Druck destilliert; Sdp. 123° .

Bischlormethyl-disulfid entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Bischlormethyl-sulfid durch Einwirkung von Schwefelchlorür oder Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid auf Trithioformaldehyd bzw. von Chlor auf eine Suspension von Trithioformaldehyd in Chloroform. Bei der fraktionierten Destillation der Reaktionsprodukte i. Vak. geht nach dem Bischlormethyl-sulfid (Sdp.₁₀ 47°) das Bischlormethyl-disulfid über (Sdp.₁₀ 90°). Da als Hauptprodukt Bischlormethyl-sulfid entsteht und außerdem weitere, noch höher siedende Verbindungen entstehen, ist die Ausbeute an Bischlormethyl-disulfid gering. Farbloses, lauchartig riechendes Öl; Sdp.₁₀ 90° , d_{20} 1.499. Löslich in Benzol, Chlorbenzol, Chloroform u. a. Mitunter wird das Öl mit blaßgelblicher Farbe erhalten, die trotz mehrfacher Destillation nicht verschwindet; dies mag von Zufälligkeiten bei der Darstellung abhängen. Die Analysen des farblosen und des gelblichen Präparats stimmen überein.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$ (163.1) Ber. C 14.72 H 2.45 S 39.26 Cl 43.55

Gef. C 14.86 H 2.52 S 40.25 Cl 43.61.

Chlormethyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-sulfid (IV): Man leitet in 58 g Chlormethylschwefelchlorid einen langsamen Äthylenstrom bei höchstens 50° ein, bis die Tempe-

ratur abfällt und die Reaktionsflüssigkeit farblos wird; die Umsetzung verläuft quantitativ. Das Reaktionsprodukt wird i. Vak. destilliert: farblose, ölige Flüssigkeit; Sdp.₁₀ 77°, Sdp.₇₆₀ 193°; d₂₀ 1.3553; mischbar mit vielen organischen Lösungsmitteln, praktisch unlöslich in Wasser.

C₃H₆Cl₂S (145.1) Ber. C 24.83 H 4.18 S 22.11 Cl 48.91

Gef. C 24.96 H 3.93 S 22.15 Cl 49.01.

S-Acetyl-[β-chlor-äthyl]-mercaptan (V): 15.2 g Thioessigsäure werden in 100 ccm Äthylalkohol mit 11.2 g Kaliumhydroxyd neutralisiert. Diese Lösung erwärmt man mit 29 g α-Chlor-β-brom-äthan 3 Std. auf dem Wasserbad, wobei sich Kaliumbromid ausscheidet. Nach dem Erkalten der Lösung fällt man das entstandene *S*-Acetyl-[β-chlor-äthyl]-mercaptan durch Zugeben etwa der dreifachen Menge Wasser als farbloses Öl aus, das nach dem Abtrennen mit Natriumsulfat getrocknet und durch Vakuum-Destillation gereinigt wird. Farbloses, lauchartig riechendes Öl. Sdp.₄ 51°; d₂₀ 1.204. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform, Benzol, Chlorbenzol, Methanol, Äthanol u.a.

C₄H₇OCIS (126.6) Ber. C 34.67 H 5.09 Cl 25.60 Gef. C 34.72 H 5.02 Cl 26.46.

Trichlormethylrhodanid (VI): Zu einer Lösung von 18.5 g Perchlormethylmercaptan, das wir durch Chlorieren von Thiophosgen erhielten, in 20 ccm Chloroform gibt man teilweise unter Rühren 20 g Kaliumcyanid, wobei Erwärmung eintritt. Erfolgt bei Zugabe des Kaliumcyanids die Erwärmung nicht von selbst, so kommt die Reaktion nach Zufügen von 1–5 Tropfen Wasser gut in Gang. Man erwärmt 20 Min. bis zum leichten Sieden des Chloroforms. Der erhebliche Kaliumcyanid-Überschuß ist notwendig, um eine quantitative Umsetzung herbeizuführen, die nötig ist, weil sonst die Trennung etwa noch vorhandenen Perchlormethylmercaptans vom entstandenen Trichlormethylrhodanid durch fraktionierte Destillation Schwierigkeiten bereitet. Kaliumcyanid und Kaliumchlorid werden abgesaugt und mit Chloroform gewaschen. Das Filtrat wird mit Wasser gut ausgeschüttelt, dann mit Natriumsulfat getrocknet und schließlich i. Vak. destilliert. Bläugelbes Öl von lauchartigem, bei hoher Verdünnung thiophosgenähnlichem Geruch. Sdp.₁₆ 55°, Sdp.₅₀ 79°, d₂₀ 1.585; unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Chlorbenzol, Dioxan, Chloroform u.a.

C₂NCl₃S (176.5) Ber. C 13.60 N 7.94 S 18.18 Cl 60.28

Gef. C 13.46 N 8.18 S 18.26 Cl 59.77.

16. Friedrich Krollpfeiffer und Helmut Hartmann: Über Spaltungen und Umlagerungen von Phenacyl-sulfoniumsalzen.

[Aus dem Chemischen Institut der Justus Liebig-Hochschule (ehem. Universität) Gießen.]
(Eingegangen am 30. September 1949.)

Es wurden die Spaltungen und Umlagerungen untersucht, die Dimethyl-, Methyl-phenyl-, Methyl-allyl- und Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumsalze bei der Kupplung mit Phenyl diazoniumsulfat, beim Behandeln mit Natronlauge und durch Wärme erleiden.

In unserer am 5. Mai d. Js. erschienenen Arbeit „Über Sulfoniumsalze als Zwischenprodukte bei Synthesen von Thionaphthen-Derivaten¹⁾“ berichteten wir unter anderem über die Spaltung eines cyclischen Phenacyl-sulfoniumsalzes durch siedende verd. Natronlauge und über die thermische Spaltung des Methyl-phenyl-phenacyl-sulfoniumbromids. Wir schrieben damals: „Auch in einfachen Aalkyl-sulfoniumsalzen wird nach unseren Beobachtungen die Acylgruppe unter dem Einfluß von Alkali leicht abgespalten. Über diese Untersuchungen soll aber erst später berichtet werden. Die Sulfonium-Gruppe hat

¹⁾ A. 563, 15 [1949].