

Das als Lösungsmittel verwendete Cyclohexan wurde nach G. Hesse und H. Schildknecht⁸⁾, das Toluol nach M. Pestemer⁹⁾ gereinigt. Die chemisch reine konz. Schwefelsäure wurde nicht weiter gereinigt.

Die Lage der Absorptionsmaxima sowie die Konzentrationen der jeweils zur Messung gelangten Lösungen gehen aus den Abbild. 1–3 bzw. aus den Tafeln 1 und 2 hervor.

Tafel 1. λ_{\max} -Werte und zugehörige Extinktion von Diphenylchinofuran und 1,4-Dimethoxy-2,3-dibenzoyl-benzol in Cyclohexan

Chinofuran in Cyclohexan ($2.10 \cdot 10^{-5} m$)	1,4-Dimethoxy-2,3-dibenzoyl-benzol in Cyclohexan ($1.64 \cdot 10^{-5} m$)
230 μ (log ϵ 4.56)	217 μ (log ϵ 4.32)
334 „ („ 4.24)	247 „ („ 4.45)
430 „ („ 3.85)	315 „ („ 3.46)

Tafel 2. λ_{\max} -Werte und zugehörige Extinktion von Chinofuran, 1,4-Dimethoxy-2,3-dibenzoyl-benzol und 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon in konz. Schwefelsäure sowie von Diphenylchinofuran + überschüss. SnCl_4 in Toluol

Chinofuran in konz. H_2SO_4 ($1.7 \cdot 10^{-8} m$)	1,4-Dimethoxy-2,3-dibenzoyl-benzol in konz. H_2SO_4 ($1.49 \cdot 10^{-8} m$)	Chinofuran + überschüss. SnCl_4 in Toluol ($3.53 \cdot 10^{-5} m$)	2,5-Dibenzoyl-hydrochinon in konz. H_2SO_4 ($1.96 \cdot 10^{-8} m$)
284 μ (log ϵ 4.27)	289 μ (log ϵ 4.28)	510 μ (log ϵ 3.77)	260 μ (log ϵ 3.94)
363 „ („ 3.85)	355 „ („ 3.92)		302 „ („ 4.11)
410 „ („ 3.81)	420 „ („ 3.71)		355 „ („ 4.26)
505 „ („ 4.34)	520 „ („ 4.28)		500 „ („ 3.77)
620 „ („ 4.58)	655 „ („ 4.46)		

207. Horst Böhme und Helmut Bentler: Über α,β -ungesättigte Sulfide und Sulfone

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)]
(Eingegangen am 29. Februar 1956)

α,β -ungesättigte Thioäther sind durch Erhitzen der entsprechenden α -Chloralkyl-sulfide mit Dimethylanilin leicht zugänglich und liefern bei der Oxydation mit Phthalmonopersäure α,β -ungesättigte Sulfone.

Nur wenige α,β -ungesättigte Thioäther sind bisher beschrieben worden, meist Vinyl-alkyl-sulfide, die man durch Umsetzung von Vinylbromid und Natriummercaptid¹⁾ oder durch Anlagerung von Mercaptan an Acetylen²⁾ gewonnen hat. Eine allgemeiner anwendbare Darstellungsmethode schien nun die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den leicht zugänglichen³⁾

⁸⁾ Angew. Chem. **67**, 737 [1955].

⁹⁾ Angew. Chem. **63**, 118 [1951].

¹⁾ D. Strömholm, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 840 [1900]; J. Locvenich, J. Losen u. A. Dierichs, ebenda **60**, 950 [1927].

²⁾ W. Reppe u. F. Nicolai, Dtsch. Reichs-Pat. 617543 vom 24. 9. 1933; C. 1936 I, 642.

³⁾ H. Böhme, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1610 [1936]; H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. **563**, 54 [1949].

α -Chloralkyl-sulfiden zu sein. Die ersten Versuche haben wir mit α -Chloräthyl-äthyl-sulfid ausgeführt, dessen Darstellung zunächst verbessert wurde, indem wir nicht Acetaldehyd mit Mercaptan und Chlorwasserstoff kondensierten, sondern vom trimeren Paraldehyd ausgingen. In analoger Weise gelangten wir vom trimeren Propionaldehyd zu α -Chlorpropyl-alkyl-sulfiden, deren Darstellung bis dahin trotz vieler Bemühungen nicht gelungen war. Versuche, aus diesen α -Chloralkyl-sulfiden durch Umsetzung mit pulverisiertem Kaliumhydroxyd zu α,β -ungesättigten Thioäthern zu gelangen, brachten aber keinen Erfolg. Dies galt auch für die Anwendung tertiärer Amine. Mit Trimethylamin reagiert z.B. α -Chloräthyl-äthyl-sulfid sehr schnell unter Bildung des quartären Ammoniumsalzes⁴⁾, mit Pyridin entsteht langsamer das analoge Pyridiniumsalz⁴⁾ und mit Anilin ein Gemisch von Aniliniumsalz und Anilin-hydrochlorid. Wurden diese Salze auf höhere Temperatur erhitzt, so trat bei 120–150° ein thermischer Zerfall ein, und es wurde ein Gemisch von flüchtigen, stickstofffreien und schwefelhaltigen Stoffen erhalten; die Isolierung ungesättigter Sulfide in reinem Zustand und einigermaßen befriedigender Ausbeute gelang aber nicht.

Keine Bildung von Ammoniumsalz scheint hingegen mit Dimethylanilin einzutreten, wofür, wie Betrachtungen an Stuart-Kalotten lehren, sterische Gründe ausschlaggebend sein dürften. Mischt man beide Komponenten und erwärmt auf dem Wasserbad, so tritt bei etwa 50° Reaktion ein, die man daran erkennt, daß die anfangs klare Mischung unter Dunkelfärbung trübe wird, sich von selbst auf etwa 100° weiter erhitzt und nach einigen Minuten in zwei Phasen trennt. Die untere besteht aus geschmolzenem Dimethylanilin-hydrochlorid, die obere aus einem Gemisch von α,β -ungesättigtem Thioäther und überschüssigem Dimethylanilin, das durch fraktionierte Destillation getrennt werden kann. Auf diese Weise erhielten wir Vinylmethyl-sulfid und Vinyläthyl-sulfid aus den entsprechenden α -Chloräthyl-alkyl-sulfiden und Propenyl-äthyl-sulfid aus α -Chlorpropyl-äthyl-sulfid. α -Chloräthyl-phenyl-sulfid, das durch Kondensation von Paraldehyd und Thiofenol mit Chlorwasserstoff gewonnen wurde, spaltet bereits bei der Destillation teilweise Chlorwasserstoff ab unter Bildung von Vinyl-phenyl-sulfid, dessen Ausbeute durch Zugabe von Dimethylanilin verbessert wird.

Man kann die verschiedenen Stufen der Synthese auch ohne Isolierung der Zwischenprodukte durchführen, womit α,β -ungesättigte Sulfide im Laboratorium bequem darstellbar werden. Man geht vom monomeren Aldehyd aus, der zunächst gekühlt und durch Einleiten einer geringen Menge Chlorwasserstoff polymerisiert wird. Nach erneutem Abkühlen wird Mercaptan zugegeben, die Mischung in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt und die abgetrennte obere Phase mit überschüssigem Dimethylanilin erhitzt. Außer den bereits genannten Verbindungen wurde auf diesem Wege auch Isobutenyl-äthyl-sulfid dargestellt als Beispiel für eine Substanz, die durch Anlagerung von Mercaptan an ein Acetylenderivat nicht zugänglich ist.

⁴⁾ Analoge Abkömmlinge von Chlormethyl-alkyl- bzw. -aryl-sulfiden sind bereits a.a.O. beschrieben worden: H. Böhme, K. Dietz u. R. Frank, Arch. Pharmaz. Ber. dtach. pharmaz. Ges. 287/50, 524 [1954].

α,β -ungesättigte Thioäther sind farblose, leicht flüchtige Flüssigkeiten mit unangenehmem, zwiebelähnlichem Geruch, die an der Luft allmählich verharzen. Mit Phthalmonopersäure⁵⁾ können sie zu α,β ungesättigten Sulfonen oxydiert werden, wie am Beispiel des Vinyl-äthyl-sulfons, des Vinyl-phenyl-sulfons und des Isobutenyl-äthyl-sulfons gezeigt wurde. Die Äthylen-Doppelbindung wird durch überschüssige Persäure nicht angegriffen, so daß man auf diesem Wege auch den Schwefelgehalt α,β -ungesättigter Sulfide bestimmen kann, wenn man den Überschuß von Persäure jodometrisch zurücktitriert. Die Überführung in die Sulfone gelingt auch mit Eisessig-Wasserstoffperoxyd, wobei ein Überschuß des Oxydationsmittels jedoch zu vermeiden ist, da ungesättigte Verbindungen zur Peroxydbildung neigen und es dadurch zu Explosionen kommen kann.

Beschreibung der Versuche

Methyl- α -chloräthyl-sulfid: In einem mit KPG-Rührer, Einleitungsrohr, Kälthethermometer und Ableitungsrohr versehenen, dreifach tubulierten 500-ccm-Rundkolben wurden 48 g vorgekühltes Methylmercaptan und 44 g Paraldehyd durch eine Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt. Unter Rühren und weiterer guter Kühlung wurde – zunächst ganz langsam – Chlorwasserstoff in den Kolben geleitet, ohne daß das Einleitungsrohr in die Flüssigkeit cintauchte. Die Geschwindigkeit des Einleitens wurde so geregelt, daß die Temperatur der Flüssigkeit nicht über -5° anstieg. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. trübte sich das zunächst klare Gemisch. Nach einer weiteren Stunde wurde das Einleitungsrohr in die Flüssigkeit eingetaucht. Die Chlorwasserstoffzuführung wurde beendet, wenn dieser in großen Mengen aus dem Gasableitungsrohr wieder entwich.

Das Reaktionsprodukt wurde im Scheidetrichter getrennt, die obere Phase über Calciumchlorid getrocknet und noch am gleichen Tage zweimal sorgfältig über eine Widmer-Kolonne fraktioniert. Farblose, stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich im Kühlschrank über mehrere Wochen bis Monate unzersetzt aufbewahren läßt. Sdp.₁₀₀ $54-56^\circ$, Ausb. 65 g (59% d. Th.).

C_3H_7ClS (110.6) Ber. C 32.58 H 6.38 S 28.99 Gef. C 32.23 H 6.39 S 28.48

Hydrolyse: 0.3840 g Sbst.: Gef. 33.8 ccm 0.1*N* KOH (Methylorange), ber. 34.7 ccm. 0.2688 g Sbst.: Gef. 23.9 ccm 0.1*N* AgNO₃ (Volhard), ber. 24.3 ccm.

Äthyl- α -chloräthyl-sulfid: Aus 62 g Äthylmercaptan und 44 g Paraldehyd wurden in der oben beschriebenen Weise 82 g (66% d. Th.) erhalten. Sdp.₁₂ 30° ; Eigenschaften analog der Methylverbindung.

C_4H_9ClS (124.6) Ber. C 38.55 H 7.28 S 25.72 Gef. C 39.02 H 7.33 S 25.46

Hydrolyse: 0.4438 g Sbst.: Gef. 35.5 ccm 0.1*N* KOH (Methylorange), ber. 35.7 ccm. 0.4501 g Sbst.: Gef. 35.9 ccm 0.1*N* AgNO₃ (Volhard), ber. 36.2 ccm.

Äthyl- α -chlorpropyl-sulfid: Aus 62 g Äthylmercaptan und 58 g trimerem Propionaldehyd (Sdp.₁₁ 62°) wurden in beschriebener Weise 25 g (18% d. Th.) einer Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ $45-47^\circ$ erhalten, die gleiche Eigenschaften wie die vorbeschriebenen zeigte.

$C_5H_{11}ClS$ (138.7) Ber. C 43.31 H 8.00 S 23.12 Gef. C 43.81 H 8.28 S 23.40

Hydrolyse: 0.1675 g Sbst.: Gef. 11.5 ccm 0.1*N* KOH (Methylorange), ber. 12.1 ccm.

Der größte Teil des Reaktionsproduktes bestand aus Propionaldehyd-diäthylmercaptan, Sdp.₁₁ $81-82^\circ$.

$C_7H_{16}S_2$ (164.3) Ber. S 39.02 Gef. S 38.86

Trimethyl- $[\alpha$ -äthylmercapto-äthyl]-ammoniumchlorid: 12.5 g Äthyl- α -chloräthyl-sulfid wurden in 20 ccm absol. Äther gelöst, in Eis-Kochsalz gekühlt und

⁵⁾ H. Böhme, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 379 [1937].

mit einer gleichfalls gekühlten Lösung von 5.9 g Trimethylamin in 20 ccm absol. Äther versetzt. Das ausgeschiedene, farblose, sehr hygroskopische Salz wurde unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit absol. Äther gewaschen und i. Vak. über Diphosphorpentoxyd getrocknet. Ausb. 9.5 g (52% d.Th.); in zugeschmolzener Ampulle und im Dunkeln haltbar.

$C_7H_{16}NClS$ (183.7) Ber. C 45.75 H 9.87 N 7.62 Cl 19.31 S 17.45

Gef. C 44.31 H 10.21 N 8.23 Cl 19.43 S 17.01

[α -Äthylmercapto-äthyl]-pyridinium-chlorid: Aus 25 g Äthyl- α -chlor-äthyl-sulfid und 16 g Pyridin wurden in absol. äther. Lösung 35 g (86% d.Th.) eines sehr hygroskopischen, farblosen Salzes erhalten, das nach dem Waschen mit absol. Äther und Trocknen i. Vak. über P_2O_5 , in zugeschmolzener Ampulle und im Dunkeln aufbewahrt, beständig ist.

$C_9H_{14}NClS$ (203.7) Ber. C 53.06 H 6.93 N 6.88 Cl 17.40 S 15.74

Gef. C 52.70 H 7.16 N 7.01 Cl 17.52 S 15.32

Methyl-vinyl-sulfid: Ein Gemisch von 22 g Methyl- α -chloräthyl-sulfid mit 36 g Dimethylanilin wurde im Wasserbad auf etwa 70° erhitzt, wobei es sich unter Braunfärbung trübte und in zwei Phasen trennte. Bei 100 Torr wurde der entstandene ungesättigte Thioäther abdestilliert; sodann über Calciumchlorid getrocknet und erneut fraktioniert. Klare, farblose Flüssigkeit, die zunächst in Äther und Alkohol klar löslich ist. Sdp.₇₆₀ 69–71°, Ausb. 6 g (40% d.Th.).

C_3H_6S (74.1) Ber. C 48.60 H 8.16 S 43.24 Gef. C 49.02 H 8.25 S 42.42

Äthyl-vinyl-sulfid: Aus 25 g Äthyl- α -chloräthyl-sulfid und 36 g Dimethylanilin wurden, wie voranstehend beschrieben, 9 g (51% d.Th.) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₇₆₀ 91–92° erhalten, die zunächst in Äther und Alkohol klar löslich war.

C_4H_8S (88.2) Ber. C 54.49 H 9.15 S 36.36 Gef. C 54.04 H 9.33 S 36.01

Die Isolierung des α -halogenierten Thioäthers ließ sich auch umgehen. 44 g Par-aldehyd wurden zunächst in der oben beschriebenen Weise mit 62 g Äthylmercaptan und Chlorwasserstoff kondensiert. Die obere Phase des Reaktionsproduktes (109 g) wurde anschließend mit 159 g Dimethylanilin auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten vom kristallin erstarrten Dimethylanilin-hydrochlorid abgossen und fraktioniert, wobei 59 g (67% d.Th.) Äthyl-vinyl-sulfid vom Sdp.₇₆₀ 90–91° erhalten wurden.

C_4H_8S (88.2) Ber. C 54.49 H 9.15 S 36.36 Gef. C 54.27 H 9.06 S 35.56

Sulfon: 5.2 g Äthyl-vinyl-sulfid in 30 ccm Äther wurden unter Kühlung mit 21.6 g Phthalmonopersäure⁵⁾ in 460 ccm Äther versetzt. Nach dreitägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde von ausgeschiedener Phthalsäure abfiltriert, die äther. Lösung eingedunstet und der Rückstand in kaltem Chloroform aufgenommen. Sdp.₁₁ 107–108°; Ausb. 5 g (70% d.Th.).

$C_4H_8O_2S$ (120.2) Ber. C 39.98 H 6.71 S 26.68 Gef. C 40.13 H 6.62 S 26.41

Äthyl-propenyl-sulfid: Aus 6 g Äthyl- α -chlorpropyl-sulfid und 8 g Dimethylanilin wurden in der beschriebenen Weise 3.3 g (88% d.Th.) vom Sdp.₇₆₀ 120 bis 122° erhalten.

$C_5H_{10}S$ (102.2) Ber. C 58.76 H 9.86 S 31.37 Gef. C 58.86 H 8.75 S 31.26

Vinyl-phenyl-sulfid: 110 g Thiophenol und 44 g Par-aldehyd wurden in der beschriebenen Weise mit Chlorwasserstoff kondensiert. Die obere Phase des Reaktionsproduktes (148 g) wurde mit 156 g Dimethylanilin auf dem Wasserbad erhitzt und durch anschließende Destillation 95 g eines Gemisches von Vinyl-phenyl-sulfid und Dimethylanilin erhalten. Letzteres wurde in Methylenchlorid gelöst, mit 10-proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und über eine Widmer-Kolonnen fraktioniert, wobei 48 g (35% d.Th.) vom Sdp.₁₁ 75–76° erhalten wurden.

C_8H_8S (136.2) Ber. C 70.54 H 5.92 S 23.54 Gef. C 70.66 H 6.11 S 22.80

Sulfon: Aus 5.3 g Sulfid und 15.7 g Phthalmonopersäure⁵⁾ in Äther wurden in beschriebener Weise 4.3 g (66% d.Th.) vom Schmp. 69° erhalten.

$C_8H_8O_2S$ (168.2) Ber. C 57.12 H 4.79 S 19.06 Gef. C 57.27 H 4.77 S 18.66

Äthyl-isobutenyl-sulfid: 72 g zuvor durch kurzes Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlen mit Eis-Kochsalz-Gemisch und anschließendes eintägiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur polymerisierter Isobutyraldehyd und 62 g Äthylmercaptan wurden in der beschriebenen Weise mit Chlorwasserstoff kondensiert. Das Reaktionsprodukt wurde zweimal mit 100 ccm Äther extrahiert, 151 g Dimethylanilin zugefügt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis der Äther verdampft war. Nach dem Erkalten wurde die obere Phase von der unteren, erstarrten abgegossen, über Calciumchlorid getrocknet und über eine Widmer-Kolonne fraktioniert. Sdp.₁₃ 36–38°, Sdp.₇₆₀ 141–142°; Ausb. 41 g (35% d. Th.).

C₆H₁₂S (116.2) Ber. C 62.01 H 10.41 S 27.59 Gef. C 61.96 H 10.40 S 27.35

Sulfon: Aus 2.9 g Sulfid und 10.4 g Phthalmonopersäure in Äther wurden 1.4 g (38% d. Th.) eines farblosen, viscosen Öls vom Sdp.₁₄ 139° erhalten.

C₆H₁₂O₂S (148.2) Ber. C 48.62 H 8.16 S 21.63 Gef. C 48.42 H 7.98 S 21.08

208. Horst Böhme und Helmut Bentler: Zur Darstellung von Enol-äthern aus α -chlorierten Äthern

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)]

(Eingegangen am 29. Februar 1956)

Durch Erhitzen von α -Chloralkyl-äthern mit Dimethylanilin werden α,β -ungesättigte Äther gewonnen.

α -Chlorierte Äther sind durch ein sehr reaktionsfähiges Halogenatom ausgezeichnet und sollten sich daher durch Abspaltung von Halogenwasserstoff leicht in Vinyläther überführen lassen. Seit langem bekannt ist diese Reaktion bei α,β -dichlorierten Äthern¹⁾, während bei monochlorierten Verbindungen positive Ergebnisse erst in letzter Zeit erhalten wurden. C. D. Hurd und D. G. Botteron²⁾ gewannen aus α -Chloräthyl-äthyl-äther beim Erhitzen mit Pyridin Vinyl-äthyl-äther in einer Ausbeute von 43 % d. Th., während mit festem Kalium- oder Natriumhydroxyd, mit Dibutylamin oder Dimethylanilin kein Vinyläther erhalten wurde. Im Gegensatz hierzu stehen Befunde von M. F. Schosstakowski und A. W. Bogdanova³⁾, die aus α -Chloräthyl-äthyl- sowie -butyl-äther durch mehrstündiges Stehenlassen mit Dimethylanilin bei Zimmertemperatur Vinyl-äthyl- bzw. -butyl-äther in Ausbeuten von 40 bzw. 42 % d. Th. gewonnen haben wollen.

Im Zusammenhang mit der in der voranstehenden Abhandlung⁴⁾ beschriebenen Darstellung α,β -ungesättigter Thioäther haben wir uns auch mit der analogen Reaktion der α -chlorierten Äther beschäftigt, und wir können die Angaben der russischen Autoren³⁾ bestätigen. Zunächst fanden wir, daß die Darstellung der α -halogenierten Äther in sehr viel besseren Ausbeuten erfolgt und reinere Produkte liefert, wenn man nicht von den monomeren, sondern den polymeren Aldehyden ausgeht und diese mit Chlorwasserstoff und Alkohol kondensiert⁵⁾. Als Beispiele sind im Versuchsteil die Darstellung

¹⁾ Vergl. L. Summers, Chem. Reviews 55, 302 [1955].

²⁾ J. Amer. Chem. Soc. 68, 1200 [1946].

³⁾ J. allg. Chem. 17, 565 [1947]; C. A. 42, 4519 [1948]; ebenda 20, 1326 [1950]; C. 1951 I, 313. ⁴⁾ H. Böhme u. H. Bentler, Chem. Ber. 89, 1464 [1956], voranstehend.

⁵⁾ Paraldehyd ist früher bereits zur Darstellung von α -Chloralkyl-äthern verwandt worden; z. B. D. Gauthier, Ann. Chimie [8] 16, 289 [1909].