

**118. Wilhelm Steinkopf, Julius Herold und Joseph Stöhr: Über das Thiodiglykolchlorid und einige Abkömmlinge desselben.**

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für phys. Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem und aus dem Organ.-chem. Institut der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 21. April 1920.)

Das zuerst von V. Meyer<sup>1)</sup> aus Thiodiglykol und Phosphor-trichlorid dargestellte Thiodiglykolchlorid ( $\omega, \omega'$ -Dichlor-diäthylsulfid),  $S(CH_2.CH_2.Cl)_2$ , zeichnet sich durch eine schon von seinem Entdecker beobachtete und näher untersuchte hochgradige, seiner Konstitution nach unerwartete Giftwirkung aus. Diese Giftwirkung steht in engstem Zusammenhange mit der Anwesenheit der beiden Chloratome. Das ebenfalls von V. Meyer<sup>2)</sup> gewonnene  $\omega$ -Chlor-diäthyläthylsulfid,  $C_2H_5.S.CH_2.CH_2Cl$ , ist sehr viel weniger giftig, und das Thiodiglykol,  $S(CH_2.CH_2.OH)_2$ , das keine Halogenatome mehr besitzt, ist ein durchaus harmloser Körper.

Aus pharmakologischen Gründen war uns die Kenntnis einiger weiterer Derivate des Thiodiglykols erwünscht.

Im Gegensatz zu V. Meyer gewinnt Clarke<sup>3)</sup> das Thiodiglykolchlorid durch Umsatz des Thiodiglykols mit konz. Salzsäure. Zweckmäßiger verwendet man aber bei der Darstellung im Laboratorium Thionylchlorid, weil dabei außer dem Thiodiglykolchlorid nur gasförmige Produkte entstehen und es daher möglich ist, Darstellung und Reinigung in derselben Apparatur vorzunehmen und so das Umgießen dieses hochgiftigen Stoffes zu vermeiden. Man erhält es dabei als farblose, bei 108—109° (15 mm) siedende Flüssigkeit. Es schmilzt bei 10—12°

Oxydation des Thiodiglykolchlorids mit Wasserstoffsperoxyd in Eisessig liefert das zugehörige Sulfoxyd als einen bei 109° schmelzenden, bei 110—140° (28 mm) unter teilweiser Zersetzung siedenden Körper. Permanganat in verdünnt-schwefelsaurer Lösung oxydiert zum Sulfon, das bei 48° schmilzt und bei 179—181° (14—15 mm) siedet.

Das von Demuth und V. Meyer<sup>4)</sup> beschriebene  $\omega$ -Oxydiäthylsulfid,  $C_2H_5.S.CH_2.CH_2.OH$ , dessen Darstellungsweise ver-

<sup>1)</sup> V. Meyer, B. 19, 3259 [1886].

<sup>2)</sup> V. Meyer, B. 20, 1729 [1887]; R. Demuth und V. Meyer, A. 240, 310 [1887].

<sup>3)</sup> Clarke, Soc. 101, 1885 [1912].

<sup>4)</sup> Demuth und V. Meyer, a. a. O.

bessert wurde, gibt mit Phosphortribromid des  $\omega$ -Brom-diäthylsulfid,  $C_2H_5.S.CH_2.CH_2.Br$ , als eine bei  $83-86^\circ$  (29 mm) siedende Flüssigkeit. Analog entsteht aus dem Thiodiglykol das  $\omega, \omega'$ -Dibrom-diäthylsulfid,  $S.(CH_2CH_2Br)_2$ , in Form weißer, bei  $31-34^\circ$  schmelzender Krystalle, die bei  $115.5^\circ$  (1 mm) siedend, bei der Destillation im Wasser-Vakuum aber Zersetzung erleiden.

Umsatz des Thiodiglykolechlorids mit Rhodannatrium in acetonischer Lösung gibt das Thiodiglykolrhodanid,  $S(CH_2.CH_2.SCN)_2$ , das bei  $35^\circ$  schmilzt. Die Darstellung von Rhodaniden mit Hilfe von Rhodannatrium in acetonischer Lösung scheint noch nicht beschrieben zu sein. Bei der Leichtigkeit, mit der sich Rhodannatrium in Aceton löst (etwa zu 25%), erlaubt die Methode in vielen Fällen ein ebenso elegantes Arbeiten wie die von Finkelstein<sup>1)</sup> angegebene Darstellung von Jodverbindungen mit Hilfe acetonischer Jodnatrium-Lösung.

Versuche zur Gewinnung von Thiodiglykolfluorid verliefen ergebnislos. Ebensowenig gelang der Umsatz des Chlorids mit Cyankalium zum Thiodiglykolcyanid. Es resultierten dabei Krystalle mit einem wesentlich geringeren Stickstoffgehalt, als ihn das Cyanid verlangt. Die Analyse stimmte annähernd auf das Amid; bei der Leichtigkeit, mit der halogenierte Acetonitrile sich schon durch feuchte Luft zu den entsprechenden Amiden verseifen lassen, wäre es nicht ausgeschlossen, daß auch hier infolge der Anwesenheit des negativen Schwefelatoms eine solche Verseifung sehr leicht einträte. Dieser Annahme widerspricht allerdings die Tatsache, daß das nächst niedere Homologe, das Dicyan-dimethylsulfid,  $S.(CH_2.CN)_2$ , das aus Chloracetonitril und Schwefelkalium sich darstellen ließ, relativ beständig ist, obwohl es infolge der größeren Nähe zwischen Schwefelatom und Cyangruppen eher noch leichter verseift werden sollte.

Schließlich wurde aus Thiophenol-natrium und Äthylen-chlorhydrin das noch unbekanntes  $\omega$ -Chloräthyl-phenyl-sulfid,  $C_6H_5.S.CH_2.CH_2.Cl$ , als eine bei  $144.5^\circ$  (26 mm) siedende Flüssigkeit erhalten.

## Versuche.

### Thiodiglykolechlorid.

Zu einer Lösung von 84 g Thiodiglykol in etwa 100 g Chloroform werden 180 g Thionylchlorid, gelöst in etwa 800 g Chloroform, zuerst langsam unter Eiskühlung, später schneller gegeben. Unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff und Bil-

<sup>1)</sup> Finkelstein, B. 43, 1528 [1910].

dung zweier Schichten scheidet sich ein dunkelbraunes Öl ab. Nach völligem Zugeben wird noch 1 Stde. unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, dann das Chloroform im Wasserbade abdestilliert und der braune Rückstand aus dem gleichen Kolben im Vakuum fraktioniert. Der größte Teil geht konstant bei 108—109° (15 mm) als farbloses Öl über. Ausbeute = 91 g, entspr. 83% der Theorie. Beim Arbeiten ohne Chloroform-Verdünnung erhält man etwa die gleiche Ausbeute, doch ist das Produkt leicht etwas gelb gefärbt.

#### Thiodiglykolchlorid-sulfoxyd.

Zu einer Lösung von 32 g Thiodiglykolchlorid in 100 ccm Eisessig werden unter Kühlung 23 g 30-proz. Wasserstoffsulfoxyd langsam zugegeben. Oxydation erfolgt sehr lebhaft unter starker Wärmeentwicklung. Nach dem Erkalten und Stehenlassen über Nacht fällt das Sulfoxyd beim Verdünnen mit Wasser aus. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 109°. Ausbeute an reinem Produkt = 16 g.

0.2105 g Sbst.: 0.3498 g AgCl. — 0.2116 g Sbst.: 0.2840 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>SOCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 40.57, S 18.29.

Gef. » 41.11, » 18.44.

Der Körper löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig; Wasser löst in der Hitze leicht, in der Kälte schwer.

#### Thiodiglykolchlorid-sulfon.

20 g Thiodiglykolchlorid, in 100 ccm wäßriger Essigsäure 1:1 gelöst, werden mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 30 g Kaliumpermanganat bei Gegenwart von etwa 20 ccm verd. Schwefelsäure geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Nach der Reduktion des ausgeschiedenen Braunsteins und des überschüssigen Permanganats durch Einleiten von schwelliger Säure erhält man das Sulfon in farblosen Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 48° schmelzen. Sie sieden unzersetzt bei 179—181° (14—15 mm). Ausbeute an reinem Produkt = 6 g.

0.1986 g Sbst.: 0.1806 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>SCL<sub>2</sub>. Ber. C 25.13, H 4.19.

Gef. » 25.22, » 4.37.

Die Löslichkeit des Sulfons ist die gleiche wie die des Sulfoxydes.

$\omega$ -Oxy-diäthylsulfid,  $C_2H_5.S.CH_2.CH_2.OH$ .

Nach Demuth und V. Meyer<sup>1)</sup> wird der Körper in der Weise gewonnen, daß zu einer konz. wäßrigen Lösung von Kalium-äthylmercaptid unter Kühlung Äthylen-chlorhydrin gegeben wird, wobei aber nach einiger Zeit trotz guter Kühlung sehr stürmische Reaktion eintritt. Die Ausbeute, die nicht angegeben ist, betrug bei einem Versuch mit 20 g Mercaptan 55.5% der Theorie.

Sehr viel ruhiger und gleichmäßiger verläuft die Reaktion, wenn man in folgender Weise arbeitet: Zu einer Lösung von 7.4 g Natrium in 125 ccm Alkohol werden unter Kühlung 20 g Äthylmercaptan und dann ziemlich rasch 26 g Äthylen-chlorhydrin gegeben. Erst allmählich tritt unter ziemlicher Erwärmung, die von Zeit zu Zeit durch Kühlen gemildert wird, Reaktion unter Trübung und Abscheidung von Kochsalz ein. Nach Aufhören der Selbsterwärmung läßt man noch mehrere Stunden, am besten über Nacht, stehen, saugt vom Kochsalz ab und wäscht mit wenig Alkohol nach. Die Mutterlauge wird auf dem Wasserbade nach Möglichkeit vom Alkohol befreit, der Rückstand zur Trennung von einer geringen Trübung filtriert und rektifiziert. Bei 179—186° gehen 24 g = 70% der Theorie über. Die Hauptmenge siedet bei 182—184° (unkorr.). Angegebener Siedepunkt = 184° (korr.).

Bei einem Versuch mit 60 g Mercaptan verlief die Reaktion ebenfalls glatt und ruhig. Die Ausbeute dabei betrug 76 g = 74% der Theorie. Das modifizierte Verfahren ermöglicht also nicht nur die bequeme Verarbeitung größerer Mengen, sondern ergibt auch eine wesentlich höhere Ausbeute.

 $\omega$ -Brom-diäthylsulfid,  $C_2H_5.S.CH_2.CH_2.Br$ .

80 g  $\omega$ -Oxy-diäthylsulfid läßt man unter guter Kühlung allmählich zu 150 g Phosphortribromid tropfen. Nach völligem Zugeben wird etwa 30 Min. auf fast siedendem Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt nach dem Abkühlen auf Eis gegossen und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit verd. Sodaauslösung gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand, der sich beim Erhitzen unter Atmosphärendruck bei etwa 150° unter Ausscheidung fester Produkte zersetzt, wird durch zweimaliges Rektifizieren im luftverdünnten Raume gereinigt. Sdp. 83—86° (29 mm). Ausbeute = 44 g.

0.2112 g Sbst.: 0.2331 g AgBr. — 0.2979 g Sbst.: 0.4011 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_4H_9BrS$ . Ber. Br 47.34, S 18.93.

Gef. > 46.97, > 18.50.

<sup>1)</sup> Demuth und V. Meyer, a. a. O.

$\alpha, \omega'$ -Dibrom-diäthylsulfid (Thiodiglykolbromid),  
 $S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br)_2$ .

Wird, entsprechend der Darstellung des Chlorids nach Clarke<sup>1)</sup>, Thiodiglykol mit Bromwasserstoffsäure (1.49) auf dem Wasserbade erwärmt, so bildet sich bald eine Trübung unter Abscheidung einer schweren, bräunlichen Flüssigkeit. Nach dem Trennen und Trocknen geht der größte Teil ziemlich konstant bei 139—142° (17 mm) als gelbliche, nicht erstarrende Flüssigkeit über. Dann steigt die Temperatur bis auf 148°, das dabei übergehende Produkt wird nur zum Teil fest. Krystallisiertes Produkt in größerer Menge zu bekommen, gelingt auf diese Weise nicht.

Zu dem reinen Dibromid kommt man auf folgendem Wege: Zu 50 g in 200 ccm Chloroform gelöstem Thiodiglykol werden 200 g Phosphortribromid gegeben. Man erwärmt auf dem Wasserbade unter Rückfluß bis zum Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung, etwa 3 Stdn. Das Chloroform wird im Vakuum abgedunstet, der Rückstand in Eiswasser gegossen, das Thiodiglykolbromid mit Äther aufgenommen, die Lösung getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Sdp. 115.5° (1 mm). Der Körper erstarrt zu weißen Krystallen, die bei 31—34° schmelzen.

0.3246 g Sbst.: 0.4919 g AgBr. — 0.2219 g Sbst.: 0.2148 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>S. Ber. Br 64.47, S 12.93.

Gef. » 64.49, » 13.29.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Statt durch Destillation kann die Reinigung des Rohproduktes auch durch Abkühlen der getrockneten, konz. ätherischen Lösung in einer Kältemischung geschehen, wobei schöne, weiße Krystalle ausfallen, die rasch abgesaugt und mit wenig kaltem Äther gewaschen werden. Durch teilweises Eindunsten der Mutterlauge kann man weitere Mengen erhalten.

Thiodiglykol-rhodanid,  $S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot SCN)_2$ .

5 g Thiodiglykolchlorid werden mit 25 ccm 20-proz. acetonischer Rhodannatrium-Lösung mehrere Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Filtrieren wird das Aceton auf dem Wasserbade verjagt; es hinterbleibt ein gelbliches Öl, das nach dem Lösen in Äther und Verdampfen desselben zu hellgelben Krystallen erstarrt. Schmp. 35°. Ausbeute etwa 4 g.

0.1904 g Sbst.: 20.8 ccm N (21°, 757 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. N 13.72. Gef. N 12.63.

Der Körper ist leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol. Methyl- und Äthylalkohol lösen in der Kälte schwer, in der Wärme

<sup>1)</sup> Clarke, a. a. O.

leicht. Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin lösen nicht, Wasser auch in der Hitze nur schwer.

*symm.*-Dicyan-dimethylsulfid,  $S(CH_2.CN)_2$ .

Eine Lösung von 15 g Chlor-acetonitril in 25 ccm absolutem Äther wird mit 12 g Kaliumsulfid portionsweise versetzt. Jeder Zusatz ruft lebhaftige Reaktion unter Aufsieden des Äthers hervor. Nach völligem Eintragen wird kurze Zeit unter Rückfluß gekocht, von festen, dunklen Produkten abfiltriert, und der Äther auf dem Wasserbade verjagt. Beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt der Rückstand zu einem dicken Krystallbrei, der auf Ton getrocknet wird. Es hinterbleiben 3.2 g eines Produktes vom Schmp.  $46^\circ$ , der durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser auf  $47.5^\circ$  steigt. Durch Ausziehen des Tontellers mit Äther und Destillation des Ätherrückstandes im Vakuum lassen sich noch 1.4 g des gleichen Körpers gewinnen. Sdp.  $177-178^\circ$  (22 mm). Ausbeute an Dicyan-dimethylsulfid im ganzen = 40% der Theorie.

0.1868 g Sbst.: 40.2 ccm N ( $14^\circ$ , 735.5 mm).

$C_4H_4N_2S$ . Ber. N 25.0. Gef. N 24.77.

Der Körper ist in siedendem Benzol leicht, in Äther verhältnismäßig schwer und in Ligroin sehr schwer löslich.

$\omega$ -Chloräthyl-phenyl-sulfid,  $C_6H_5.S.CH_2.CH_2.Cl$ .

Zu einer Lösung von 21 g Natrium in 300 ccm Alkohol werden 100 g Thiophenol unter Kühlung eingetragen und zu dem Thiophenolat 73 g Äthylen-chlorhydrin gegeben. Dabei und noch etwa 1 Stde. nachher wird die Temperatur auf etwa  $50^\circ$  gehalten. Ohne zu filtrieren leitet man dann bei Wasserbad-Temperatur 4 Stdn. Salzsäuregas ein und destilliert darauf im Chlorwasserstoffstrome den Alkohol so weit wie möglich ab. Man wäscht mit Wasser, nimmt mit Äther auf, trocknet und fraktioniert nach dem Verdampfen des Äthers, zweckmäßig im Vakuum. Siedepunkt des Thioäthers  $144.5^\circ$  (26 mm) bezw.  $245^\circ$  bei Atmosphärendruck. Die Ausbeute beträgt 120 g = 76% der Theorie.

0.1272 g Sbst.: 0.1738 g  $BaSO_4$ .

$C_8H_9ClS$ . Ber. S 18.55. Gef. S 18.77.