

geschieht im Werte des Brechungsindex selbst. Die Kombination dieser Größe mit dem spezifischem Gewicht in den Refraktionsausdrücken stumpft in Folge des Umstandes, daß Brechungsindex und Dichte durch strukturelle Eigentümlichkeiten angenähert gleichmäßig beeinflusst werden, die Äußerungen der Molekülstruktur nur weitgehend ab und beschränkt deshalb die Anwendung dieser Methode zur Aufklärung des Molekülbaues auf ganz bestimmte Fälle, wie beispielsweise die Systeme mit konjugierten Doppelbindungen.

Königsberg i. Pr., 8. Nov. 1920. Chem. Laboratorium der Albertus-Universität.

37. Emil Fromm und Adolf Kohn: Schwefelhaltige Abkömmlinge aus Äthylenchlorhydrin.

[Mitt. aus dem Chem. Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 6. November 1920.)

I. Abkömmlinge des Thiodiglykols (ω, ω' -Dioxy-diäthylsulfids.)

Das Thiodiglykol, $[\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2]_2\text{S}$, entsteht aus Äthylenchlorhydrin und Schwefelnatrium und ist uns in einem wertvollen Präparat von der Badischen Anilin- und Sodafabrik ebenso wie reiche Mengen von Äthylenchlorhydrin zur Verfügung gestellt worden. Wir danken auch an dieser Stelle für das freundliche Entgegenkommen der Firma.

ω, ω' -Dibenzoyldioxy-diäthylsulfid.

Man schüttelt Thiodiglykol mit Benzoylchlorid und Natronlauge und sorgt dabei sehr sorgfältig dafür, daß sich die Temperatur nicht erhöht und daß die Flüssigkeit nicht aufhört, gut alkalisch zu reagieren. Versäumt man diese Vorsicht, so wird die Reaktion leicht stürmisch, und es entsteht dabei das äußerst giftige ω, ω' -Dichlor-diäthylsulfid, $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2$. Bei richtigem Verlauf der Reaktion erhält man die in der Überschrift genannte Verbindung $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, als bald erstarrendes Öl; farblose Krystalle aus verd. Alkohol, Schmp. 65° ; löslich in Eisessig, Äther, Ligroin, Chloroform, unlöslich in Wasser.

0.1449 g Sbst.: 0.3469 g CO_2 , 0.0721 g H_2O . — 0.1333 g Sbst.: 0.0911 g BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 65.45, H 5.45, S 9.69.
Gef. » 65.31, » 5.56, » 9.38.

ω, ω' -Dibenzoyldioxy-diäthylsulfoxyd.

10 g der eben beschriebenen Verbindung werden in Eisessig-lösung mit 3.5 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd versetzt und nach 12 Stdn. in Wasser gegossen. Man erhält ein dickes gelbes Öl, welches bald erstarrt. Farblose Nadeln aus heißem Alkohol mit heißem Wasser, Schmp. 83—85°; löslich in Eisessig, Äther, Benzol, Chloroform, Essigsäure-anhydrid, unlöslich in Wasser. Die Ausbeute an der Verbindung $\text{SO}(\text{C}_2\text{H}_4.\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$ beträgt etwa 58 %.

0.1043 g Sbst.: 0.2397 g CO_2 , 0.0524 g H_2O . — 0.1206 g Sbst.: 0.0819 g BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$. Ber. C 62.42, H 5.2, S 9.19.

Gef. » 62.69, » 5.62, » 9.33.

 ω, ω' -Dibenzoyldioxy-diäthylsulfon.

Dibenzoyldioxy-diäthylsulfid wird in Eisessig-Lösung mit einer gesättigten Permanganat-Lösung und verd. Schwefelsäure unter Schütteln bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Man entfärbt durch Einleiten von SO_2 und filtriert den gebildeten Niederschlag der neuen Verbindung ab. Silbergänzende Blättchen der Verbindung $\text{SO}_2(\text{C}_2\text{H}_4.\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aus verd. Alkohol, Schmp. 95°; löslich in Eisessig, schwer löslich in Äther. Ausbeute 78 %.

0.1166 g Sbst.: 0.2546 g CO_2 , 0.0583 g H_2O . — 0.1229 g Sbst.: 0.0769 g BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}$. Ber. C 59.66, H 4.97, S 8.83.

Gef. » 59.56, » 5.59, » 8.59.

 ω, ω' -Dibenzoyldioxy-diäthylsulfid-dibromid.

Vereinigt man unter Kühlung eiskalte Lösungen von 2 g dibenzoyliertem Thiodiglykol und 1 g Brom in Ligroin, so wird das Brom addiert unter Bildung der Verbindung $\text{SBr}_2(\text{C}_2\text{H}_4.\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Gelbe Nadeln aus Benzol, Schmp. 81°, welche sich an feuchter Luft langsam zersetzen. Schüttelt man das Dibromid mit Wasser, so zerfällt es unter Bildung des farblosen, eben beschriebenen Sulfoxyds vom Schmp. 85°.

0.104 g Sbst.: 0.0792 g AgBr , 0.0515 g BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{SBr}_2$. Ber. Br 32.65, S 6.53.

Gef. » 32.41, » 6.81.

 ω, ω' -Dibenzoyldioxy-diäthylsulfid-dijodid,

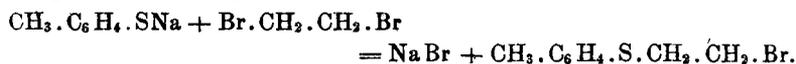
$\text{SJ}_2(\text{C}_2\text{H}_4.\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Die dunkelroten Krystalle des Dijodids entstehen sowohl beim trocknen Zusammenreiben beider Komponenten, als auch bei der Vereinigung eiskalter Lösungen der Addenden in Ligroin. Das Di-

jodid ist auffällig unbeständig und zerfällt nach einiger Zeit in die Komponenten.

II. Abkömmlinge aus Äthylen-chlorhydrin und *p*-Tolylmercaptan.

Fromm und Raiziss¹⁾ haben die Einwirkung von *p*-Tolylmercaptan auf Äthylendibromid studiert. Sie erhielten dabei 2 Stoffe; nämlich in der Hauptsache das Ditolyldithioglykol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, nebenbei aber einen zweiten Stoff von recht giftigen Hautwirkungen nach der Gleichung:



Mit dem wegen seiner Giftwirkungen verwendeten ω, ω' -Dichlordiäthylsulfid, $\text{S}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl})_2$, hat dieser Stoff die Gruppe $\cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hlg}$ gemeinsam, welche auch wohl Trägerin der Giftwirkungen sein dürfte. Es war interessant, einige andere Vertreter dieser Reihe kennen zu lernen.

ω -Oxyäthyl-*p*-tolyl-sulfid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Man gibt zu 40 g *p*-Tolylmercaptan in konz. Natronlauge 25 g Äthylenchlorhydrin und erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbade. Die Reaktion verläuft unter lebhafter Wärmeentwicklung und wird nach Ablauf der letzteren durch 2-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Es scheidet sich ein Öl ab, welches getrocknet wird, unter Zersetzung bei 282–283° und bei 30 mm bei 174° siedet. Ausbeute 83 %; löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroin.

0.1125 g Sbst.: 0.2653 g CO_2 , 0.0758 g H_2O . — 0.2096 g Sbst.: 0.2977 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{OS}$. Ber. C 64.28, H 7.14, S 19.04.

Gef. > 64.31, > 7.53, > 19.50.

ω -Oxyäthyl-*p*-tolyl-sulfoxyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Das Sulfid wird in Eisessig-Lösung mit wenig überschüssigem 30-proz. Wasserstoffsperoxyd versetzt. Nach 24 Stdn. wird das überschüssige Wasserstoffsperoxyd durch Einleiten von H_2S entfernt und die klar filtrierte Lösung bei 40–50° verdunstet. Das zurückbleibende Öl wird in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und der Äther wieder verdunstet. Eine weitere Reinigung durch Destillation ist nicht möglich. Daß jedoch die gesuchte Substanz

¹⁾ A. 374, 98.

vorliegt, geht nicht nur aus der Analyse, sondern auch aus der Bildung des entsprechenden Benzoates hervor.

0.1283 g Sbst.: 0.2731 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.1340 g Sbst.: 0.1609 g BaSO₄.

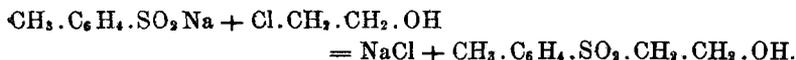
C₉H₁₁O₂S. Ber. C 58.69, H 6.52, S 17.39.

Gef. » 58.05, » 7.09, » 16.49.

Benzoyliert man dieses Rohprodukt nach Schotten-Baumann, so entsteht ein Benzoat vom Schmp. 106°, welches identisch ist mit dem auf anderem Wege gewonnenen und weiter unten beschriebenen [ω -Benzoyloxy-äthyl]-*p*-tolyl-sulfoxyd. Versucht man das Rohprodukt zu destillieren, so zersetzt es sich bereits bei 100°, und es gehen dann bei etwa 192° im Vakuum (12 mm) Stoffe über, welche teilweise fest werden und ω -Oxyäthyl-*p*-tolyl-sulfon enthalten; denn sie liefern bei der Benzoylierung kleine Mengen des unten beschriebenen [ω -Benzoyloxy-äthyl]-*p*-tolyl-sulfons, Schmp. 170°

ω -Oxyäthyl-*p*-tolyl-sulfon.

Es war nicht wahrscheinlich, daß man das Sulfon aus dem entsprechenden Sulfid durch Oxydation würde gewinnen können, ohne die Carbinolgruppe anzugreifen. Daher wurde die gesuchte Verbindung auf einem anderen Wege gewonnen, indem man *p*-toluol-sulfinsaures Natrium auf Äthylenchlorhydrin einwirken ließ:



Die Toluol-sulfinsäure konnte nach der bequemen von Frömm und Erfurt¹⁾ angegebenen Methode gewonnen werden. Man löst 25 g *p*-toluol-sulfinsaures Natrium in wenig Wasser, gibt einige Tropfen verd. Natronlauge zu, erwärmt auf gegen 60°, setzt 15 g Äthylenchlorhydrin hinzu und erhitzt 4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade unter Rückfluß. Dem erkalteten Produkt entzieht Äther ein Öl, welches bei 13 mm Druck einen Siedepunkt von 230° zeigt und in der Kältemischung zu Nadeln, Schmp. 39°, erstarrt. Ausbeute 80 %.

0.1008 g Sbst.: 0.1989 g CO₂, 0.0602 g H₂O. — 0.1131 g Sbst.: 0.1272 g BaSO₄.

C₉H₁₂O₂S. Ber. C 54.00, H 6.00, S 16.00.

Gef. » 53.82, » 6.68, » 15.45.

[ω -Benzoyloxy-äthyl]-*p*-tolyl-sulfid.

Aus dem Oxyäthyl-tolyl-sulfid mit Benzoylchlorid und Natron-

¹⁾ B. 42, 3821 [1909].

lauge. Kleine Nadeln, Schmp. 21°, Sdp.₁₅ 233°, löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Ligroin, Eisessig, unlöslich in Wasser.

0.1475 g Sbst.: 0.3786 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.1847 g Sbst.: 0.1627 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₂S. Ber. C 70.58, H 5.88, S 11.76.
Gef. » 70.01, » 6.16, » 12.09.

[ω -Benzoyloxy-äthyl]-*p*-tolyl-sulfoxyd.

Dieser Stoff kann wie oben erwähnt durch Benzoylieren von Oxyäthyl-tolyl-sulfoxyd gewonnen werden; man bekommt ihn jedoch besser durch Oxydation von [Benzoyloxy-äthyl]-*p*-tolyl-sulfid mit Wasserstoffsulfoxyd und gewinnt ihn am bequemsten durch Hydrolyse des unten zu beschreibenden Dibromids, CH₃.C₆H₄.SBr₂.CH₂.CH₂.O.CO.C₆H₅.

Man versetzt 5 g [Benzoyloxy-äthyl]-*p*-tolyl-sulfid in Eisessig mit 2.5 g 30-proz. Wasserstoffsulfoxyd, fällt nach 12-stündigem Stehen mit Wasser und krystallisiert aus verd. Alkohol um. Nadeln vom Schmp. 106°.

0.1027 g Sbst.: 0.2493 g CO₂, 0.0546 g H₂O. 0.1119 g Sbst.: 0.0924 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₃S. Ber. C 66.66, H 5.55, S 11.11.
Gef. » 66.20, » 5.95, » 11.35.

Versetzt man [Benzoyloxy-äthyl]-*p*-tolyl-sulfid in Eisessig unter Kühlung mit dem gleichen Gewicht Brom, so fällt ein gelbes Dibromid aus, welches sich schon beim Absaugen zersetzt und mit Wasser völlig in das farblose Sulfoxyd vom Schmp. 106° übergeht.

0.1278 g Sbst.: 0.3121 g CO₂, 0.0709 g H₂O. — 0.1130 g Sbst.: 0.0892 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₃S. Ber. C 66.66, H 5.55, N 11.11.
Gef. » 66.61, » 6.2, 10.85.

[ω -Benzoyloxy-äthyl]-*p*-tolyl-sulfon.

Man oxydiert das Sulfid mit Permanganat und Schwefelsäure in der Kälte bis zur bleibenden Rotfärbung, entfärbt durch Einleiten von SO₂, filtriert ab, wäscht den Rückstand mit Äther und krystallisiert ihn schließlich mehrmals aus absol. Alkohol um. So erhält man als schwerer löslich in Alkohol das in der Überschrift genannte Sulfon — stäbchenförmige Krystalle, Schmp. 171° — und aus der Mutterlauge das vorher beschriebene Sulfoxyd. Besser und reiner erhält man das Sulfon durch Benzoylieren von ω -Oxy-äthyl-*p*-tolyl-sulfon nach Schotten-Baumann.

0.0664 g Sbst.: 0.1531 g CO₂, 0.0309 g H₂O. — 0.0938 g Sbst.: 0.0737 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₄S. Ber. C 63.15, H 5.26, S 10.52.
Gef. » 62.9, » 5.2, » 10.79.

[ω -Benzoyloxy-äthyl]-*p*-tolyl-sulfid-dibromid

entsteht durch Addition von Brom in Eisessig- oder Ligroin-Lösung an das entsprechende Sulfid.

Das Dibromid ist gelb, zersetzt sich aber bei Gegenwart von Wasser rasch unter Ausstoßen von Bromwasserstoff und Weißfärbung. Aus Ligroin-Lösung kann man es rasch trocken saugen und so analyserein vom Schmp. 101° gewinnen. Krystallisationsversuche schädigen die Reinheit.

0.112 g Sbst.: 0.0958 g AgBr, 0.0607 g BaSO₄.
C₁₆H₁₆O₂SBr₂. Ber. Br 37.03, S 7.40.
Gef. » 36.4, » 7.44.

[ω -Benzoyloxy-äthyl]-*p*-tolyl-sulfid-dijodid.

Man erhitzt das Sulfid mit der berechneten Menge Jod in Chloroform-Lösung 4 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß, destilliert das Lösungsmittel und Jod im Vakuum ab und krystallisiert den Rückstand aus Benzol um.

Weinrote Krystalle, welche bei 58—70° schmelzen, sich beim Erhitzen und bei längerem Aufbewahren unter Jodabscheidung zersetzen. Dieselbe Substanz kann man auch durch Zusammenreiben des trocknen Sulfids mit trockenem Jod erhalten.

0.1034 g Sbst.: 0.0929 g AgJ, 0.0482 g BaSO₄.
C₁₆H₁₆O₂SJ₂. Ber. C 48.28, S 6.08.
Gef. » 48.61, » 6.41.

Beim Erhitzen mit Silberacetat in Eisessig-Lösung gelingt es, das Dijodid in das entsprechende Sulfoxyd, Schmp. 106°, überzuführen.
CH₃.C₆H₄.SJ₂.CH₂.CH₂.O.CO.C₆H₅ + H₂O + 2 CH₃.COOAg
= 2 AgJ + 2 CH₃.COOH + CH₃.C₆H₄.SO.CH₂.CH₂.O.CO.C₆H₅.

ω -Chloräthyl-*p*-tolyl-sulfid, CH₃.C₆H₄.S.CH₂.CH₂.Cl.

In eine siedende Lösung von Oxyäthyltolylsulfid wird 4 Stdn. Chlorwasserstoff eingeleitet und hierauf der Alkohol im HCl-Strom so weit wie möglich abdestilliert. Man nimmt mit Äther auf, wäscht mit Wasser und verjagt den Äther. Ausbeute 75 %. Gelbliche Flüssigkeit, Sdp.₂₂ 150°, Sdp. 255—257°.

Der sehr giftige Stoff kann auch durch Kochen des Oxyäthylsulfids mit Salzsäure unter Rückfluß, weniger gut durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, erhalten werden.

0.1196 g Sbst.: 0.1504 g BaSO₄. — 0.1125 g Sbst.: 0.0848 g AgCl.

C₉H₁₁SCl. Ber. Cl 18.81, S 17.2.

Gef. » 18.66, » 17.27.

ω-Chloräthyl-*p*-tolyl-sulfoxyd.

Man behandelt die vorgenannte Substanz mit Wasserstoffsperoxyd in Eisessig-Lösung und gießt nach 12 Stdn. in Wasser. So wird eine dunkle Flüssigkeit erhalten, welche nur durch Aufnehmen in Äther, Trocknen mit Chlorcalcium und Adestillieren des Äthers gereinigt werden könnte. Bei dem Versuch, in vacuo zu destillieren, wird die neue Verbindung zersetzt.

0.1821 g Sbst.: 0.1268 g AgCl, 0.2115 g BaSO₄.

C₉H₁₁OSCl. Ber. Cl 17.32, S 15.84.

Gef. » 17.22, » 15.95.

ω-Chloräthyl-*p*-tolyl-sulfon.

3 g Chloräthyl-*p*-tolyl-sulfid werden in Eisessig unter Schütteln allmählich mit einer Lösung von 2 g Permanganat und 20 ccm verd. Schwefelsäure versetzt. Man läßt über Nacht stehen, gießt nochmals 0.5 g Permanganat hinzu, entfärbt mit SO₂ und krystallisiert die dabei ausgeschiedenen weißen Krystalle aus 50-proz. Alkohol um. Schmp. 71°.

0.1546 g Sbst.: 0.0973 g AgCl, 0.1677 g BaSO₄.

C₉H₁₁O₂SCl. Ber. Cl 16.05, S 14.67.

Gef. » 15.57, » 14.9.

ω-Jodäthyl-*p*-tolyl-sulfid.

Man erhitzt Chloräthyl-*p*-tolyl-sulfid mit Jodkalium in absolutem Alkohol unter Rückfluß, destilliert den Alkohol größtenteils ab, filtriert von ausgeschiedenem Chlorkalium, wäscht mit Wasser und nimmt mit Äther auf. Die getrocknete Ätherlösung hinterläßt ein rötliches Öl von der Zusammensetzung CH₃.C₆H₄.S.CH₂.CH₂.J.

0.0820 g Sbst.: 0.0650 g AgJ, 0.0725 g BaSO₄.

C₉H₁₁SJ. Ber. J 45.68, S 11.53.

Gef. » 42.85, » 12.14.