

58. Herbert Brintzinger, Hermann Schmahl und Hermann Witte: Reaktionen mit Chlormethylschwefelchlorid, II. Mitteilung*)

[Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart]

(Eingegangen am 3. Januar 1952)

Die mannigfaltigen Reaktionsmöglichkeiten von Chlormethylschwefelchlorid, welche die Durchführung zahlreicher neuer Synthesen gestatten, werden an Hand einiger Beispiele gezeigt.

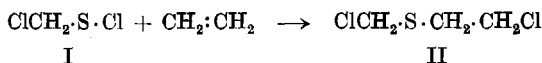
Chlormethylschwefelchlorid (I), die von H. Brintzinger und Mitarbb.*) erstmalig dargestellte Grundverbindung der Chloralkylschwefelchloride, zeichnet sich durch eine außerordentlich große und vielseitige Reaktionsfähigkeit aus, welche ihm durch die am Schwefel sowie an der Methylgruppe stehenden Chloratome verliehen wird.

Da die Beweglichkeit der beiden Chloratome verschieden ist — das Chlor am Schwefel ist reaktionsfähiger als das Chlor an der Methylgruppe — liegt im Chlormethylschwefelchlorid eine bifunktionelle Verbindung vor mit graduell verschiedener Reaktionsfähigkeit der beiden funktionellen Stellen. Je nach der Art des Reaktionspartners und der Reaktionsbedingungen wird das Chlormethylschwefelchlorid daher entweder als monofunktionelle oder als bifunktionelle Verbindung reagieren.

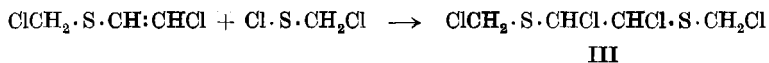
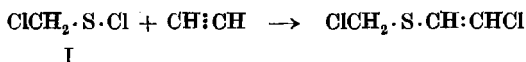
1.) Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen

Chlormethylschwefelchlorid vermag sich mit Hilfe der -S-Cl-Gruppe an Doppel- oder Dreifachbindungen anzulagern, wobei es im Falle der Reaktion mit einer Doppelbindung zur Anlagerung eines Moleküls an die Doppelbindung, im Falle der Umsetzung mit einer Dreifachbindung zur Anlagerung zweier Moleküle an die Dreifachbindung kommt. Das Chlormethylschwefelchlorid betätigt sich hier also als monofunktionelle Verbindung.

So lagert sich Chlormethylschwefelchlorid, wie wir schon früher mitgeteilt haben*), an Äthylen unter Bildung von Chlormethyl- $[\beta\text{-chlor-äthyl}]$ -sulfid (II) an:



Läßt man Acetylen auf Chlormethylschwefelchlorid einwirken, so lagern sich zwei Moleküle Chlormethylschwefelchlorid an ein Molekül Acetylen an:



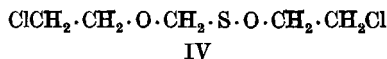
Das so entstandene α,β -Dichlor- α,β -bis-[chlormethyl-mercapto]-äthan (III) ist eine gelbe, ölige Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 42–43°.

*) I. Mittel.: H. Brintzinger, K. Pfannstiel, H. Koddebusch u. K. E. Kling, B. 88, 87 [1950]. Aus kriegs- und nachkriegsbedingten Gründen konnten die in den Jahren 1940/41 durchgeführten Arbeiten nicht früher veröffentlicht werden (siehe auch K. E. Kling, Doktordisserat. Jena, 1945).

Die Reaktion verläuft, wenn man ohne Lösungsmittel arbeitet, nicht ganz einheitlich, denn einerseits ist auch eine geringe Chlorwasserstoff-Abspaltung zu beobachten und andererseits bildet sich als weiteres Reaktionsprodukt noch ein schwarzes Weichharz. Dieses kann durch Polymerisation des bei der Reaktion auftretenden Zwischenprodukts Chlormethyl- β -chlor-vinyl-sulfid entstanden sein. Über die Reaktion von Chlormethylschwefelchlorid mit anderen ungesättigten Verbindungen wird später zusammenhängend berichtet werden.

2.) Reaktionen mit spannungsreichen Ringverbindungen

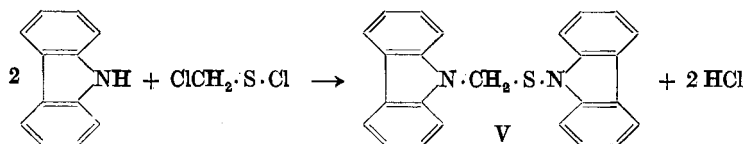
Mit spannungsreichen Ringverbindungen, wie Äthylenoxyd, Äthylenimin u. a. reagiert Chlormethylschwefelchlorid z. Tl. sehr energisch. Hierüber werden wir demnächst zusammenfassend berichten. Als Beispiel sei zunächst nur die Umsetzung mit Äthylenoxyd angeführt: Leitet man Äthylenoxyd in Chlormethylschwefelchlorid ein, so tritt bis zur Aufnahme von einem Mol. Äthylenoxyd eine stark exotherme Reaktion ein. Aus dem Reaktionsprodukt, einem hellgelben Öl, konnte bisher allerdings noch keine einheitlich siedende Verbindung gewonnen werden. Nach längerem Einleiten bis zur Aufnahme eines zweiten Mols. Äthylenoxyd erhält man ein Reaktionsprodukt, aus dem zwei einigermaßen einheitlich siedende Fraktionen zu isolieren sind: ein hellgelbes Öl vom Sdp.₁₁ 72–73°, sowie ein zunächst ebenfalls hellgelbes, nach einigen Tagen dunkelrot werdendes Öl vom Sdp.₁₆ 150°. Beide Fraktionen enthalten C, H, O, S und Cl. Die Analysen geben noch kein ganz sicheres Bild, weisen aber bei der höher siedenden Fraktion auf das Vorliegen des β -Chlor-äthoxy-methyl-sulfensäure- β -chlor-äthyl-esters (IV) hin.



3.) Reaktionen mit Verbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen

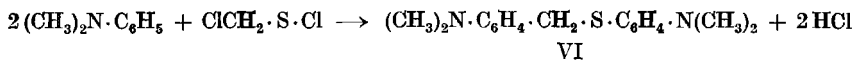
Chlormethylschwefelchlorid vermag ferner mit Verbindungen, die bewegliche Wasserstoffatome besitzen, unter Chlorwasserstoff-Abspaltung zu reagieren. Hierbei kann entweder nur das am Schwefel stehende Chloratom oder es können beide Chloratome des Chlormethylschwefelchlorids zur Reaktion kommen. Besitzt die Reaktionskomponente nur ein bewegliches Wasserstoffatom, kommt es im erstgenannten Fall zur Einführung einer Chlormethylthio-Gruppe, im zweiten Fall zur Verknüpfung zweier Moleküle durch eine $-\text{CH}_2 \cdot \text{S}-$ Brücke. Meistens, insbesondere wenn nicht in verdünnter Lösung und unter Kühlung gearbeitet wird, tritt der zweite Fall ein.

So reagieren z. B. zwei Moleküle Carbazol mit einem Molekül Chlormethylschwefelchlorid folgendermaßen:



Das so entstandene Carbazolyl-carbazolymethyl-sulfid (V) bildet gelbe Kristalle vom Schmp. 205° (Zers.).

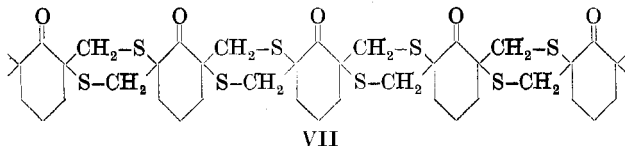
Auch bei der Einwirkung von Chlormethylschwefelchlorid auf *N,N*-Dimethyl-anilin werden zwei Moleküle Dimethylanilin durch eine Methylenschwefelbrücke zum [*p*-Dimethylamino-phenyl]-[*p*-dimethylamino-benzyl]-sulfid (VI) kondensiert, das in grünen Nadeln vom Schmp. 111.5° kristallisiert:



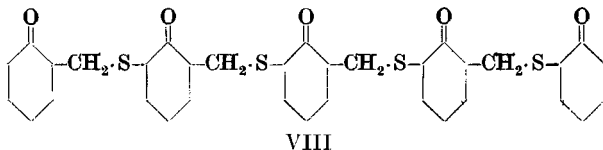
Auf diese Weise lassen sich also leicht Synthesen mehrkerniger stickstoff- und schwefelhaltiger Verbindungen durchführen, die z. B. auch für die Darstellung von Farbstoffen oder von Pharmazeutica von Bedeutung werden können. Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

Verbindungen, die zwei oder mehr bewegliche Wasserstoffatome besitzen, können je nach der Zahl dieser Wasserstoffatome und der Art der Reaktionsführung bei der Umsetzung mit Chlormethylschwefelchlorid verschiedenartige Produkte, u. a. auch Kunstharze, bilden. Damit wurde eine neue Polykondensations-Reaktion, die zur Gewinnung von Makromolekülen der verschiedensten Art führt, gefunden. So reagiert Chlormethylschwefelchlorid mit Phenol, Kresolen und anderen phenolartigen Verbindungen, auch Dioxybenzolen, wobei je nach den Ausgangsverbindungen und Arbeitsbedingungen filmbildende, weiche bis spröde dunkle Harze entstehen. Die Untersuchung der Konstitution der Harze steht noch aus.

Cyclohexanon, das zwei reaktionsfähige Stellen mit vier aktivierten Wasserstoffatomen in *o*-Stellung zur Ketogruppe hat, setzt sich unter stürmischer Chlorwasserstoff-Entwicklung mit Chlormethylschwefelchlorid um, wobei sich stets ein rotes, in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut lösliches, filmbildendes, thermoplastisches Harz bildet. Je nach den Mol.-Verhältnissen der Reaktionspartner entstehen offensichtlich verschiedenartig aufgebaute Harze. Beide Komponenten im Verhältnis 1:1 angewandt, liefern ein aus zahlreichen Cyclohexanon-Gruppen, die durch je eine Methylenschwefel-Brücke verbunden sind, aufgebautes Harz, während bei Anwendung von zwei oder mehr Moll. Chlormethylschwefelchlorid je Mol. Cyclohexanon jeweils zwei Methylenschwefel-Brücken zwei Cyclohexanon-Gruppen miteinander verbinden (VII):

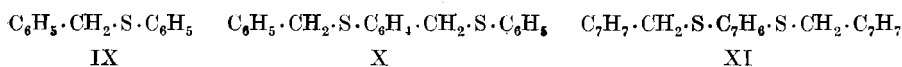


Im ersten Fall (Molverhältnis 1:1) entsteht außerdem eine hellgelbe, ölige, vom Harz abdestillierbare Verbindung vom Sdp.₁₆ 80°, deren Analyse dafür spricht, daß ein Polykondensat VIII entstanden ist:



Die Polykondensation führt hier also sowohl zur Bildung eines nur aus wenigen Gliedern bestehenden als auch zum Aufbau eines makromolekularen, harzartigen Polykondensationsproduktes.

Während sich die bisher beschriebenen Umsetzungen von selbst, auch i. Ggw. von verdünnenden Lösungsmitteln, vollziehen, treten Benzolkohlenwasserstoffe mit Chlormethylschwefelchlorid nur i. Ggw. von Friedel-Crafts-Katalysatoren in Reaktion, wobei ebenfalls beide Chloratome unter Entwicklung von Chlorwasserstoff umgesetzt werden. Die Reaktion wurde in diesem Falle entweder so vorgenommen, daß die aromatische Komponente als Lösungsmittel im Überschuß vorhanden war, oder — um die Ausbeute an niedermolekularen Reaktionsprodukten zu erhöhen — in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel und mit äquivalenten Mengen der reagierenden Verbindungen. In beiden Fällen wurden die gleichen Reaktionsprodukte, nur in verschiedenen Ausbeuten, erhalten.



Benzol liefert mit Chlormethylschwefelchlorid dreierlei Reaktionsprodukte: Phenyl-benzyl-sulfid (IX), das auf anderem Wege schon hergestellt worden ist, ferner Phenyl-[benzylmercapto-benzyl]-sulfid (X) eine gelbe, ölige Flüssigkeit vom Sdp.₁₆ 150°, sowie eine zähflüssige Masse, bei welcher es sich um ein höhermolekulares Polykondensat handeln dürfte.

Aus dem Reaktionsprodukt mit Toluol wurde Dixylyl-toluylen-disulfid (XI) als orangerote, ölige Flüssigkeit vom Sdp.₁₅ 175–176° erhalten, außerdem wiederum eine zähflüssige, nicht destillierbare, höhermolekulare Masse.

Xylol und andere, auch substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, reagieren in ähnlicher Weise mit Chlormethylschwefelchlorid. Ferner tritt Chlormethylschwefelchlorid in Reaktion mit heterocyclischen Verbindungen, mit Hydrazinverbindungen, Alkoholen, Säuren, Aminen, zwei- und mehrwertigen Alkoholen bzw. Aminen, mit geeigneten *o*-substituierten Verbindungen u. U. unter Herbeiführung eines Ringschlusses und vielen anderen Verbindungen.

Eine Fülle von Reaktionsmöglichkeiten, welche die Synthese einer großen Zahl neuer Verbindungen durchzuführen gestatten, tut sich hier auf. Diese Synthesen haben nicht nur wissenschaftliche Bedeutung, sondern sie sind auch interessant für Arbeiten aus den verschiedensten Gebieten der angewandten Chemie. Wir werden hierüber in einer Reihe weiterer Veröffentlichungen berichten.

Beschreibung der Versuche

α,β -Dichlor- α,β -bis-[chlormethyl-mercapto]-äthan (III): In 11.6 g Chlormethylschwefelchlorid leitet man bei Raum- oder erhöhter Temperatur (etwa 60°) Acetylen ein. Nach 3–4 Stdn. ist keine Gewichtszunahme mehr festzustellen, worauf das Reaktionsprodukt destilliert wird. Folgende Fraktionen wurden erhalten: 1.) Ölige, hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 42–43°, die noch schwach Chlorwasserstoff abspaltet. 2.) Ölige, rotbraune Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 95–100°. 3.) Als Rückstand blieb ein schwarzes, weiches Harz, das an der Luft noch etwas nachtrocknete.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$ (260.2) Ber. C 18.46 H 2.32 Cl 54.57 S 24.64

Gef. C 16.26 H 2.24 Cl 55.70 S 24.80 (1. Frakt.)

β -Chlor-äthoxymethyl-sulfensäure- β -chlor-äthyl-ester (IV): In 11.6 g Chlormethylschwefelchlorid wurde Äthylenoxyd in langsamer Blasenfolge eingeleitet. Bis zur Aufnahme von einem Äquiv. Äthylenoxyd erfolgte die Reaktion exotherm und rasch, ein zweites Äquiv. Äthylenoxyd wurde nur in langsam verlaufender Reaktion aufgenommen. Die Destillation des Reaktionsprodukts gab zwei Fraktionen: ein hellgelbes, ätherisch riechendes Öl vom Sdp.₁₆ 72–73° und ein zunächst gelbes, nach einigen Tagen dunkelrot werdendes, stechend riechendes Öl vom Sdp.₁₆ 150°.

C₅H₁₀O₂Cl₂S (205.2) Ber. C 29.3 H 4.9 Cl 34.6 S 15.6

Gef. C 29.3 H 5.5 Cl 32.9 S 17.1 (2. Frakt.)

Carbazolyl-carbazolymethyl-sulfid (V): Zu einer angewärmten Lösung von 16.7 g Carbazol in 180 ccm Xylol ließ man 11.6 g Chlormethylschwefelchlorid langsam zutropfen, wobei unter Erwärmung Chlorwasserstoff-Abspaltung eintrat. Um die Reaktion zu Ende zu führen, wurde nach 15 Min. weiter unter Rückfluß erhitzt, wobei noch schwache Chlorwasserstoff-Abspaltung zu beobachten war. Beim Erkalten kristallisierte eine braungelbe Masse aus. Aus dem Filtrat wurden durch mehrmaliges Einengen i. Vak. und anschließendes Kühlstellen gelbe Kristalle gewonnen. Auch dem zuerst aus der Reaktionslösung ausgefallenen braungelben Produkt konnte durch Ausziehen mit Äther ein weiterer Anteil gelber Kristalle gewonnen werden.

Die gelben Kristalle vom Schmp. 205° (Zers.) sind in Äther, Benzol, Xylol, Alkohol, Methylenchlorid mit leuchtend gelber Farbe gut löslich.

C₂₅H₁₈N₂S (378.6) Ber. C 79.39 H 4.74 N 7.44 S 8.46

Gef. C 79.04 H 4.82 N 7.05 S 8.60

Als Rückstand blieb ein graubraunes, sehr hochschmelzendes Produkt.

[*p*-Dimethylamino-phenyl]-[*p*-dimethylamino-benzyl]-sulfid (VI): Zu 12.1 g *N,N*-Dimethyl-anilin in 10 ccm Eisessig wurde eine Lösung von 5.8 g Chlormethylschwefelchlorid in 5 ccm Eisessig gegeben, wobei sich die Lösung unter stark exothermer Reaktion blaugrün-rotfluoreszierend färbte. Die Lösung wurde noch 30 Min. auf 125° unter Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen 1:1 mit Wasser verdünnt, mit Ammoniumhydroxyd versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abziehen des Äthers wurde überschüss. *N,N*-Dimethyl-anilin i. Vak. abdestilliert.

Das verbleibende dickflüssige, in der Durchsicht tiefrote, in der Aufsicht blaugrüne Öl wurde zur Kristallisation in eine Essigatmosphäre gebracht. Nach 2 Tagen war Kristallisation eingetreten. Auf Ton wurde der Kristallbrei von einem anhaftenden blauen Öl befreit, über das noch berichtet werden wird; hellgrüne Nadeln vom Schmp. 111.5°.

C₁₇H₂₂N₂S (286.6) Ber. C 71.24 H 7.74 N 9.82 S 11.82

Gef. C 70.78 H 7.79 N 9.92 S 10.96

Die Phenolharze wurden durch Zusammengeben äquiv. Mengen von Phenol bzw. Kresol und Chlormethylschwefelchlorid erhalten. Unter Chlorwasserstoff-Abspaltung entstanden so chlorfreie, C₂H₄S und O enthaltende, weiche bis spröde dunkle Harze, die in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut löslich sind und Filme bilden.

Die Cyclohexanonharze: Läßt man zu 9.8 g Cyclohexanon 11.6 g Chlormethylschwefelchlorid langsam zutropfen, so erfolgt unter Chlorwasserstoff-Abspaltung eine stürmische Reaktion, die nach dem Abklingen durch Erwärmen auf dem Ölbad bei 120° vollends zu Ende geführt wird. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile i. Vak. verbleibt als Rückstand ein dunkelbraunes, in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut lösliches, thermoplastisches, filmbildendes Harz, dessen Analyse (19% S) darauf hinweist, daß eine größere Zahl von Cyclohexanon-Molekülen durch jeweils eine -CH₂-S-Brücke zu einem kettenförmigen Polykondensat vereinigt wurden.

Läßt man zu 9.8 g Cyclohexanon 23.2 g bzw. 34.8 g oder 46.4 g Chlormethylschwefelchlorid zutropfen und beendet ebenfalls die zunächst sehr stürmische Reaktion durch Weitererhitzen auf dem Ölbad, so erhält man wiederum nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile i. Vak. ein dunkelbraunes, thermoplastisches, in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut lösliches, filmbildendes Harz (VII), dessen Analyse (S: 30

bis 34%) darauf hinweist, daß eine größere Zahl von Cyclohexanon-Molekülen im wesentlichen durch jeweils zwei $-\text{CH}_2-\text{S}-$ Brücken miteinander verbunden sind.

Bei den Reaktionen mit größeren Chlormethylschwefelchlorid-Zusätzen entstand stets ein bei Sdp.₁₆ 90–98° abdestillierbares, gelbes Öl mit einem Schwefelgehalt von etwa 50%, dessen Struktur noch nicht aufgeklärt ist.

Polykondensat VIII: Bei der Reaktion zwischen Cyclohexanon und Chlormethylschwefelchlorid im Molverhältnis 1:1 erhält man durch das Abdestillieren vom mitentstandenen Harz eine hellgelbe, ölige, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp.₁₆ 80°, deren Analyse für das Vorliegen eines Polykondensats VIII spricht:

$\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_5\text{S}_4$ (667.0) Ber. C 61.22 H 7.55 S 19.22 Gef. C 61.87 H 7.37 S 19.90

Phenyl-benzyl-sulfid (IX) und Phenyl-[benzylmercapto-benzyl]-sulfid (X): Zu einer Lösung von 16 g Benzol und 11.6 g Chlormethylschwefelchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 26 g Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen gegeben, wobei unter starker Erwärmung Chlorwasserstoff-Abspaltung eintrat. Nach Abklingen der Reaktion wurde bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Abspaltung unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der braun gewordenen Flüssigkeit wurde der Schwefelkohlenstoff und das überschüss. Benzol abdestilliert, der Rückstand auf Eis gegossen. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde mit Benzol extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde mit Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit verd. wäbr. Kalilauge geschüttelt, abgetrennt und getrocknet. Der Äther wurde nun abgedampft und der Rückstand destilliert, wobei ein farbloses Destillat vom Sdp.₁₆ 64° und ein gelbes Öl vom Sdp.₁₆ 150° erhalten wurden. Als Rückstand blieb eine zähflüssige Masse, aus der durch Extraktion mit heißem Alkohol eine bei 40° schmelzende, kristallisierte Verbindung erhalten werden konnte, die als das auf anderem Wege schon gewonnene Phenyl-benzyl-sulfid identifiziert wurde.

Das gelbe Öl vom Sdp.₁₆ 150° ist auf Grund der Analyse als Phenyl-[benzylmercapto-benzyl]-sulfid (X) anzusprechen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (322.5) Ber. C 74.49 H 5.62 S 19.89 Gef. C 74.39 H 5.44 S 20.00

Dixylyl-toluylen-disulfid (XI): Zu einer Lsg. von 20 g Toluol und 11.6 g Chlormethylschwefelchlorid in 40 ccm Schwefelkohlenstoff wurden in kleinen Anteilen 21 g Aluminiumchlorid gegeben. Unter starker Erwärmung spaltete sich Chlorwasserstoff ab. Die Abspaltung wurde durch Erwärmen unter Rückfluß auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Aus der schwarzbraunen Flüssigkeit wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand auf Eis gegeben, dieser mit Äther ausgeschüttelt und die abgetrennte äther. Lösung mit verd. wäbr. Kalilauge geschüttelt, wieder abgetrennt und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde i. Vak. destilliert, wobei ein farbloses Destillat vom Sdp.₁₅ 64–65° und eine orangefarbene, ölige Flüssigkeit vom Sdp.₁₅ 175–176° erhalten wurden.

Dieses orangefarbene Öl ist nach der Analyse Dixylyl-toluylen-disulfid.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{S}_2$ (365.5) Ber. C 75.56 H 6.89 S 17.54 Gef. C 75.39 H 6.47 S 16.99