

25. Hermann Richtzenhain und Bo Alfredsson: Über die Chlorierung des Dimethylsulfids*)

[Aus der holzchemischen Abteilung der Schwedischen Holzforschungsanstalt, Stockholm]

(Eingegangen am 1. August 1952)

Die Chlorierung des Dimethylsulfids mit Chlor, Sulfurylchlorid und Dischwefeldichlorid wurde untersucht, wobei eine präparativ einfache Darstellungsmethode für das Monochlordimethylsulfid gefunden wurde. Die Weiterchlorierung der Monochlor-Verbindung verläuft über die Stufen des Di- und Trichlormethyl-methyl-sulfids zum Trichlormethyl-chlormethyl-sulfid. Dichlormethyl-chlormethyl-sulfid wurde aus Bis-chlormethyl-sulfid dargestellt. Die Konstitution dieser Verbindungen wurde durch Isolierung der Hydrolysenprodukte sichergestellt. Bei der Einwirkung von Dischwefeldichlorid oder Sulfurylchlorid auf Dimethylsulfoxyd wurde u. a. Monochlor-dimethylsulfid isoliert. Bei der Einwirkung von Chlor auf Dimethylsulfoxyd entstehen Trichlormethyl-chlormethyl-sulfid, Polyoxy-methylen und Dimethylsulfon.

Die Chlorierung des Dimethylsulfids (I, Formel s. S. 144) ist bereits mehrfach untersucht worden, ohne daß der Reaktionsablauf und die Konstitution der gebildeten Chlor-Verbindungen völlig aufgeklärt wurden.

Nach A. Riche¹⁾ sollen bei der Chlorierung von I im Licht und bei niedriger Temperatur symmetrisches Di- und Tetrachlor-dimethylsulfid sowie Hexachlor-dimethylsulfid gebildet werden, von welchen nur die letztgenannte Verbindung bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar sein sollte. Die Existenz des Hexachlor-dimethylsulfids wurde von B. P. James²⁾ angezweifelt. A. Hallstein³⁾ erhielt dagegen bei der Chlorierung von mercaptanfreiem I in der Kälte im Tageslicht Trimethylsulfoniumchlorid, Perchlormethylmercaptan, Methyl-trichlormethyl-schwefeldichlorid sowie Methylchlorid, Kohlenstoff-tetrachlorid und Schwefeldichlorid, also keine einzige Verbindung, die nur durch Substitution von Wasserstoffatomen aus Dimethylsulfid entstanden ist. Später war von H. Böhme, H. Fischer und R. Frank⁴⁾ aus I bei tiefer Temperatur das Monochlor-dimethylsulfid (II) sowie von H. Feichtinger und J. Moos⁵⁾ ein Tetrachlor-dimethylsulfid dargestellt worden, in welchem die Stellung der Chloratome noch ungewiß war.

Um die Chlorierung von I in Stufen durchführen und definierte Chlor-Verbindungen erhalten zu können, wurde in der vorliegenden Arbeit neben der direkten Chlorierung auch die Umsetzung von I mit Dischwefeldichlorid und mit Sulfurylchlorid untersucht. Hierbei zeigte es sich, daß I mit 1 Mol. Dischwefeldichlorid in Methylenechlorid spontan unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Schwefel mit 73 % Ausbeute in das Mono-

*) Anm. bei der Korrektur (7. 2. 1953): Nach Absendung des Manuskripts erschien im J. Amer. chem. Soc. 74, Heft 14, S. 3594 (Ausgabedatum 25. 7. 1952) eine Arbeit von W. E. Truce, G. H. Birum u. E. T. McBee über das gleiche Thema. Die amerikanischen Autoren kamen bei Verwendung von Thionylchlorid und Sulfurylchlorid als Chlorierungsmittel im wesentlichen zu den gleichen Substitutions-Produkten des Dimethylsulfids, deren Darstellung durch Chlorierung mittels Chlors und Dischwefeldichlorids in der vorliegenden Arbeit beschrieben wird.

¹⁾ Ann. Chimie et Physique 43, 283 [1855]. ²⁾ J. chem. Soc. [London] 51, 273 [1887].

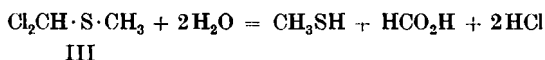
³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 416603, 417970 (C. 1925 II, 1795, 1926 I, 226).

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 563, 54 [1949].

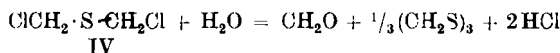
⁵⁾ Chem. Ber. 81, 371 [1948].

chlor-dimethylsulfid verwandelt wird, welches von H. Böhme, H. Fischer und R. Frank⁴⁾ durch direkte Chlorierung von I (ohne Ausbeutenangabe) oder durch Umsetzung von Methylmercaptan mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff (mit 43% Ausbeute) erhalten wurde. Die Umsetzung von I mit Sulfurylchlorid führt mit schlechterer Ausbeute zu der gleichen Verbindung. Das auf diese Weise erhaltene Monochlor-dimethylsulfid wird von Wasser zu Formaldehyd-dimethylmercaptan, Formaldehyd und Salzsäure zersetzt und von Phthalmonopersäure zum Monochlor-dimethylsulfon oxydiert. Es stimmt also in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften (s. die Tafel) mit der von Böhme und Mitarbb.⁴⁾ beschriebenen Verbindung überein.

Aus dem Monochlor-dimethylsulfid entsteht durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Chlor (gelöst in Kohlenstofftetrachlorid) oder mit Dischwefeldichlorid in Gegenwart von Eisen das unsymmetrisch gebaute Dichlormethyl-methyl-sulfid (III). Der Siedepunkt von III liegt niedriger (vergl. die Tafel) als der des symmetrischen Bis-chlormethyl-sulfids (IV), welches von I. Bloch und F. Höhn⁶⁾ aus Trithioformaldehyd und Dischwefeldichlorid bzw. von F. G. Mann und W. J. Pope⁷⁾ aus Trithioformaldehyd und Schwefeldichlorid dargestellt worden war. Bei der Hydrolyse von III entstehen nach der Gleichung

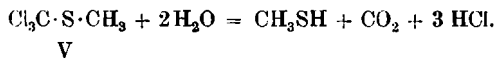


neben Salzsäure Methylmercaptan und Ameisensäure, während aus IV nach der Gleichung

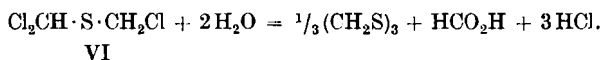


Formaldehyd, Trithioformaldehyd und Salzsäure gebildet werden. Die aus III bzw. IV durch Oxydation mit Phthalmonopersäure erhaltenen Dichlor-dimethylsulfone haben ähnliche Schmelzpunkte (vergl. die Tafel), geben aber im Gemisch eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

Die Weiterchlorierung von III mit Chlor in Kohlenstofftetrachlorid führt zum Trichlormethyl-methyl-sulfid (V), dessen Siedepunkt nur wenig über dem von III liegt. Bei der Hydrolyse dieser Verbindung entsteht nur Methylmercaptan, Kohlendioxyd und Salzsäure nach der folgenden Gleichung:



Zum Vergleich mit V wurde aus dem symmetrischen Bis-chlormethyl-sulfid (IV) mit einem Mol. Chlor in Kohlenstofftetrachlorid Dichlormethyl-chlormethyl-sulfid (VI) dargestellt. Diese Verbindung unterscheidet sich erwartungsgemäß im Siedepunkt deutlich von V und liefert bei der Hydrolyse Trithioformaldehyd, Ameisensäure und Salzsäure nach der Gleichung:

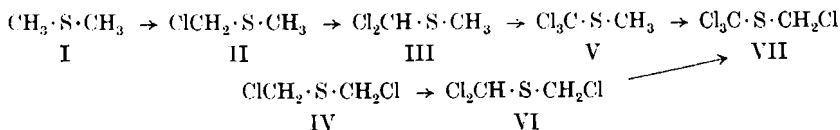


⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 53 [1922]. ⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 123, 1172 [1923].

V läßt sich außerdem mit Phthalmonopersäure zu einem kristallisierten Sulfon oxydieren, während aus VI unter den gleichen Bedingungen nur ein öliges Reaktionsprodukt erhalten wird.

Mit der Sicherstellung der Konstitution von V ist auch die Konstitution des von H. Feichtinger und J. Moos⁵⁾ aus I bzw. IV dargestellten Tetrachlor-dimethylsulfids im Sinne eines Trichlormethyl-chlormethyl-sulfids (VII) entschieden. Die von diesen Autoren gefaßten Hydrolysenprodukte Kohlendioxyd und Trithioformaldehyd stehen damit in bestem Einklang.

Der Ablauf der Chlorierung von I läßt sich nun im folgenden Schema zusammenfassen:



Die erste Stufe der Chlorierung verläuft mit Sulfurylchlorid oder Dischwefeldichlorid äußerst lebhaft, mit Chlor bei ungenügender Kühlung und ohne Verdünnungsmittel sogar unter Entflammung. Der Übergang von II in III vollzieht sich spontan mit Chlor oder Sulfurylchlorid, während für die Reaktion von II mit Dischwefeldichlorid auch in Gegenwart von Eisen anfänglich gelindes Erwärmen notwendig ist. Die Umsetzung von III zu V verläuft mit Chlor oder Sulfurylchlorid noch spontan, jedoch nur sehr träge mit Dischwefeldichlorid. Das Tetrachlor-dimethylsulfid VII erhält man nur mit Chlor als dem energiereichsten Reagens.

Das von A. Riche¹⁾ erwähnte symmetrische Di- und Tetrachlor-dimethylsulfid wurde von uns nicht aufgefunden, so daß die Vermutung nahe liegt, daß die von Riche als einheitlich angesehenen Verbindungen möglicherweise Gemische waren.

Die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Chlor-Verbindungen des Dimethylsulfids sind in der folgenden Tafel zusammengestellt:

Tafel. Chlor-Verbindungen des Dimethylsulfids

| Verbindung | Siedepunkt | n_D^{20} | Schmelzpunkt des Sulfons |
|---|---|--|--------------------------------|
| $\text{ClCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ (II) | 108–110°/760 Torr 110–112°/760 Torr ⁴⁾ | 1.497 | 55–56° 56–57° ⁴⁾ |
| $\text{Cl}_2\text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ (III) | 27.5–31°/11 Torr | 1.514 | 71–72.5° |
| $\text{ClCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (IV) | 156–156.5°/760 Torr; 51°/11 Torr ⁶⁾ 57–58.5°/18 Torr ⁷⁾ | 1.5313 ³⁾ 1.4144 ⁷⁾ 1.5308 | 70–70.5° |
| $\text{Cl}_2\text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (VI) | 65–67°/16 Torr | 1.538 | nicht rein erhalten |
| $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ (V) | 43–44°/16 Torr | 1.521 | 172–174° |
| $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (VII) | 189°/760 Torr ³⁾ | 1.5313 ³⁾ | nicht erhalten |

Die Chlor-Verbindungen II–VII lassen sich – ebenfalls im Gegensatz zu den Angaben von A. Riche¹⁾ – unter Normaldruck ohne nennenswerte Zersetzung destillieren.

Bei der Darstellung der Sulfone aus den verschiedenen Chlor-Verbindungen wurde – rein qualitativ – beobachtet, daß diejenigen Chlor-Verbindungen wie II, III und V, in

welchen nur eine Methyl-Gruppe halogeniert ist, wesentlich schneller mit Phthalmonopersäure oder mit Kaliumpermanganat in Aceton reagieren als die in beiden Methyl-Gruppen chlorierten Verbindungen IV, VI und VII. Aus der letztgenannten Verbindung wurde unter vergleichbaren Bedingungen mit Persäure kein Sulfon erhalten.

Die von B. Rathke⁸⁾ zum Nachweis von Perchlormethylmercaptan benutzte Bildung von Kristallviolett beim Erwärmen mit Dimethylanilin tritt schwach auch beim Erwärmen von III (vielleicht infolge einer geringen Verunreinigung mit V) und sehr kräftig beim Erwärmen von V mit Dimethylanilin ein. Die anderen Chlor-Verbindungen einschließlich VII geben diese Reaktion nicht.

Bei der Reaktion von I mit Chlor in Kohlenstofftetrachlorid bei -15° war von H. Böhme, H. Fischer und R. Frank⁴⁾ die primäre Entstehung eines kristallisierten „Sulfidhalogenids“ beobachtet worden, welches bei Zimmer-temperatur unter Chlorwasserstoff-Abspaltung in II übergeht. Ob bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid oder Dischwefeldichlorid ähnliche salzartige Zwischenprodukte auftreten, wurde nicht näher untersucht. Daß aber die beiden einsamen Elektronenpaare des Schwefels für die Chlorierung von I von entscheidender Bedeutung sind, dürfte wohl außer Zweifel stehen, denn das Dimethylsulfon, welches keine einsamen Elektronenpaare am Schwefel enthält, wurde von Dischwefeldichlorid, Sulfurylchlorid und Chlor unter vergleichbaren Bedingungen nicht angegriffen. Das Dimethylsulfoxyd dagegen – mit einem einsamen Elektronenpaar am Schwefel – wurde von den gleichen Reagenzien lebhaft angegriffen. Aus Dimethylsulfoxyd und Dischwefeldichlorid in molarem Verhältnis entstanden überraschenderweise 42% Monochlor-dimethylsulfid, während mit Sulfurylchlorid nur etwa 13% dieser Verbindung neben geringen Mengen Formaldehyd und Dimethylsulfon gebildet wurden. Bei der direkten Chlorierung des Sulfoxyds in Kohlenstofftetrachlorid schied sich rasch Polyoxymethylen aus. Als wesentliches Reaktionsprodukt wurde Trichlormethyl-chlormethyl-sulfid neben Phosgen und etwas Dimethylsulfon isoliert. Die Frage, auf welchem Weg aus Dimethylsulfoxyd Chlor-Verbindungen des Dimethylsulfids entstehen, wurde nicht näher untersucht.

Beschreibung der Versuche

Chlormethyl-methyl-sulfid (II)

1.) Aus I mit Dischwefeldichlorid: In eine Mischung von 254 g I (300 ccm) und 300 ccm Methylenchlorid, die sich in einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben befindet, werden unter Kühlung mit Wasser 545 g (325 ccm) Dischwefeldichlorid eingetropft. Nach Abklingen der von Schwefel-Abscheidung und Chlorwasserstoff-Entwicklung begleiteten Reaktion wurde noch einige Stdn. auf dem Wasserbad schwach erwärmt und der gelöste Chlorwasserstoff im trockenen Stickstoffstrom entfernt. Nun wurde die Lösung vom ausgeschiedenen Schwefel (253 g) abgesaugt und der Vak.-Destillation unterworfen. Man erhält 286 g II mit einem Sdp.₇₆₀ 108–111° (Ausb. 73% d. Th.).

C_2H_5ClS (96.6) Ber. C 24.85 H 5.22 Cl 36.73 S 33.20

Gef. C 24.95 H 5.63 Cl 35.63 S 33.05

Bei der Hydrolyse wurde Formaldehyd als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (Schmp. 165°) und Formaldehyd-dimethylmercaptal isoliert.

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 398 [1896].

2.) Aus I mit Sulfurylchlorid: Zu 62.1 g I werden 139 g Sulfurylchlorid zutropft, wobei sich unter schwacher Erwärmung Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd entwickeln. Nach einigen Stdn. wird das Reaktionsprodukt i. Vak. destilliert. Man erhält 29.6 g einer Fraktion vom Sdp.₇₆₀ 109–112° (Ausb. 30% d.Th.).

Aus dieser Fraktion sowie aus dem mit Dischwefeldichlorid hergestellten Präparat wurden durch Oxydation mit Phthalmonopersäure⁹⁾ identische Sulfone vom Schmp. 55–56° erhalten.

Dichlormethyl-methyl-sulfid (III)

1.) Aus II mit Dischwefeldichlorid: Zu 93 g II und 2.2 g Eisenpulver, die sich in einem mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer versehenen Dreihalskolben befinden, werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Verlauf von 1¼ Stdn. 130 g Dischwefeldichlorid zutropft. Die Reaktion muß durch anfängliches Erwärmen auf 45–50° in Gang gebracht werden, verläuft dann jedoch von selbst, wobei die Temperatur bis auf 70° steigt. Nach etwa 2½ Stdn. ist die von beträchtlicher Chlorwasserstoff-Entwicklung und Schwefel-Abscheidung begleitete Reaktion beendet. Nach einigem Stehen wird das mit Methylenchlorid verdünnte Reaktionsprodukt vom Schwefel abgesaugt und i. Vak. destilliert. Man erhält 72.2 g eines Destillats vom Sdp.₁₄ 26.5–33.5°, welches bei nochmaliger Destillation in eine Fraktion a vom Sdp.₁₁ 24.5–27.5° (27.4 g) und eine Fraktion b vom Sdp.₁₁ 27.5–31° (35.8 g) zerlegt wird.

$C_2H_4Cl_2S$ (131.0) Ber. C 18.31 H 3.08 Cl 54.14 S 24.47

Gef. C 19.45 H 3.52 Cl 52.14 S 26.36 (Frakt. a)

Gef. C 17.53 H 2.84 Cl 54.64 S 24.52 (Frakt. b)

Fraktion b ist ziemlich reines III; gelbliche Flüssigkeit von stechendem Geruch.

Hydrolyse: 190 mg III werden mit 100 ccm Wasser 5 Stdn. im Wasserbad erhitzt und die entstehende Lösung mit Lauge titriert.

2 Moll. HCl + 1 Mol. HCO₂H: Ber. 43.51 ccm 0.1 n NaOH Gef. 40.90 ccm 0.1 n NaOH

Die Ameisensäure wurde im Hydrolysat durch Reduktion von Quecksilber(II)-chlorid nachgewiesen. In einem Parallelversuch wurde das bei der Hydrolyse gebildete Methylmercaptan im N₂-Strom entfernt und als Quecksilbermercaptid gefällt. Das Hydrolysat von Fraktion b enthielt nur Spuren von Formaldehyd, das von Fraktion a gab dagegen noch eine Fällung mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung. Aus der Menge der Fällung errechnet sich, daß die Fraktion a noch etwa 10% II enthielt.

Sulfon: Dargestellt aus 1.93 g III und 6.3 g Phthalmonopersäure in 200 ccm Äther. Nach mehrtägigem Stehen der Lösung wird der Äther abdestilliert und das Sulfon mit Chloroform extrahiert. Ausb. 2.02 g (84% d.Th.) vom Schmp. 71–72.5° (aus Chloroform + Petroläther oder Benzol + Cyclohexan).

$C_2H_4O_2Cl_2S$ (163.0) Ber. C 14.72 H 2.47 S 19.66 Gef. C 14.76 H 2.48 S 19.96

2.) Aus II mit Chlor-Lösung: Zu 37 g II wird unter Kühlung mit Kältemischung und unter Ausschluß von Feuchtigkeit eine Lösung von 27 g Chlor in 200 ccm Kohlenstofftetrachlorid zutropft. Nach mehrstdg. Stehen wird das Reaktionsprodukt i. Vak. destilliert, wobei man 28.9 g (etwa 57% d.Th.) ziemlich reines III vom Sdp.₁₆ 34–37° erhält. Durch Destillation unter etwas höherem Druck mit einer wirksamen Kolonne kann die Ausbeute wahrscheinlich verbessert werden.

$C_2H_4Cl_2S$ (131.0) Ber. C 18.31 H 3.08 Cl 54.14 S 24.47

Gef. C 17.62, 17.49 H 2.87, 2.84 Cl 54.51, 53.95 S 24.66, 24.05

Mit Phthalmonopersäure erhält man das gleiche Sulfon vom Schmp. 71–72.5° wie aus dem vorstehenden Präparat.

$C_2H_4O_2Cl_2S$ (163.0) Ber. C 14.72 H 2.47 S 19.66 Gef. C 15.17 H 2.45 S 19.75

Bis-chlormethyl-sulfon: Zu 1.9 g Bis-chlormethyl-sulfid (IV) gibt man eine Lösung von 6.3 g Phthalmonopersäure in 200 ccm Äther. Nach 6 Tagen wird wie beschrieben aufgearbeitet. Aus 2.17 g Rohsulfon erhält man nach Umkristallisieren aus Chloroform + Petroläther 1.13 g reines Sulfon vom Schmp. 70–70.5°.

$C_2H_4O_2Cl_2S$ (163.0) Ber. S 19.66 Gef. S 19.67

⁹⁾ H. Böhme, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 379 [1937].

Der Misch-Schmelzpunkt dieses Sulfons mit vorstehend beschriebenem Sulfon aus III lag bei 41–42°, zeigte also eine Schmp.-Erniedrigung von etwa 30°.

Trichlormethyl-methyl-sulfid (V)

Zu 22.1 g III wird unter Kühlung mit Kältemischung und unter Ausschluß von Feuchtigkeit eine Lösung von 12 g Chlor in 91 ccm Kohlenstofftetrachlorid zugetropft. Nach mehrstdg. Stehen wird das Reaktionsprodukt i. Vak. destilliert, wobei man 16.8 g eines farblosen Destillats (V) vom Sdp.₁₆ 43–44° erhält. Die hier erzielte Ausbeute von 60% d. Th. kann durch weitere Fraktionierung von Vor- und Nachlauf gesteigert werden.

$C_2H_3Cl_3S$ (165.5) Ber. C 14.51 H 1.83 Cl 64.29 S 19.38
Gef. C 14.40 H 1.88 Cl 64.57 S 20.65

V kristallisiert beim Abkühlen in Äther-Kohlensäure. Beim Aufbewahren entwickeln sich etwas Chlorwasserstoff und Phosgen.

Hydrolyse: 305 mg V wurden mit 75 ccm Wasser im Wasserbad 8 Stdn. erhitzt, wobei sich reichlich Methylmercaptan entwickelte, welches als Quecksilbermercaptid isoliert wurde. Die wäßr. Lösung wurde mit Lauge titriert.

3 Moll. HCl: Ber. 55.29 ccm 0.1 n NaOH Gef. 54.90 ccm 0.1 n NaOH

Das Hydrolysat enthielt keinen Formaldehyd.

Sulfon: 2.05 g V wurden mit einer Lösung von 8.9 g Phthalmonopersäure in 290 ccm Äther 9 Tage stehengelassen. Nach Aufarbeitung wie oben beschrieben wurden 1.85 g Rohsulfon erhalten, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol+ Cyclohexan (1:1) bei 172–174° schmolz.

$C_2H_3O_2Cl_3S$ (197.5) Ber. C 12.15 H 1.53 S 16.24 Gef. C 12.41 H 1.62 S 15.93, 16.54

Dichlormethyl-chlormethyl-sulfid (VI)

Zu 12.3 g IV wird unter Kühlung mit Kältemischung und unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 6.66 g Chlor in 60 ccm Kohlenstofftetrachlorid zugetropft. Nach mehrstdg. Stehen wird das Reaktionsprodukt i. Vak. destilliert, wobei man ohne Aufarbeitung des Vorlaufs 9.3 g IV vom Sdp.₁₆ 65–67° als farblose Flüssigkeit erhält.

$C_2H_3Cl_3S$ (165.5) Ber. C 14.51 H 1.83 S 19.38 Gef. C 15.11 H 2.06 S 20.03

VI kristallisiert beim Abkühlen in Äther-Kohlensäure nicht.

Hydrolyse: 237 mg VI wurden mit 75 ccm Wasser 10 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Hierbei schieden sich 53.3 mg krist. Trithioformaldehyd vom Schmp. 220° (etwa 85% d. Th.) ab. Im Filtrat wurde nach Entfernung von Schwefelwasserstoffspuren durch Einleiten von Stickstoff die äquiv. Menge Ameisensäure bestimmt.

Oxydation mit Phthalmonopersäure: 2.05 g VI wurden mit einer Lösung von 8.9 g Phthalmonopersäure in 290 ccm Äther 9 Tage stehengelassen. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Oxydationsprodukt kristallisierte nicht und wurde daher i. Vak. (1 Torr) destilliert (Badtemp. 110°). Schwachgefärbter Sirup, dessen Analyse weder auf Dichlormethyl-chlormethyl-sulfoxyd noch auf Dichlormethyl-chlormethyl-sulfon stimmt.

$C_2H_3O_2Cl_3S$ (197.5) Ber. C 12.15 H 1.53 Cl 53.87 S 16.24
 $C_2H_3OCl_3S$ (181.5) Ber. C 13.23 H 1.67 Cl 58.62 S 17.67
Gef. C 14.47 H 1.81 Cl 51.61 S 16.18

Chlorierung von Dimethylsulfoxyd

1.) Mit Dischwefeldichlorid: Zu 30 g Dimethylsulfoxyd, die sich in einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben befinden, wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Verlauf von 1½ Stdn. 68 g Dischwefeldichlorid zugetropft. Nach Stehen über Nacht wurde noch 1½ Stdn. im Wasserbad erwärmt. Nach Absaugen vom abgeschiedenen Schwefel (8.5 g) wog das aus 3 Schichten bestehende Reaktionsprodukt 68 g. Es kann ohne Berücksichtigung der Schichtbildung i. Vak. destilliert werden, wobei 20 g II (41% d. Th.) erhalten werden.

2.) Mit Sulfurylchlorid: Zu 39 g Dimethylsulfoxyd wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit 67 g Sulfurylchlorid zugetropft. Durch Vak.-Destillation konnten aus dem Reaktionsprodukt 6.1 g II (13% d.Th.) abgetrennt werden. In der höher siedenden Fraktion wurden Polyoxymethylen und Dimethylsulfon aufgefunden.

3.) Mit Chlor: In eine Lösung von 27.5 g Dimethylsulfoxyd in 60 cem Kohlenstofftetrachlorid wurde unter Kühlung mit Leitungswasser 14 Stdn. Chlor eingeleitet. Es bildeten sich zwei Schichten und es schied sich ein farbloser Stoff ab, der abgesaugt und als Polyoxymethylen identifiziert wurde. Nach Abbruch der Chlorierung enthielt die Lösung reichlich Phosgen (identifiziert als Diphenylharnstoff). Das gesamte Reaktionsprodukt wurde i. Vak. in 3 Fraktionen mit dem Sdp.₂₀ 34–72° (2.95 g), Sdp.₂₀ 72–78° (3.65 g) und Sdp.₁₈ 78–83° (4.7 g) zerlegt. Die letzte Fraktion erwies sich nach nochmaliger Fraktionierung auf Grund der Analyse und der Hydrolyse zu Trithioformaldehyd als Trichlormethyl-chlormethyl-sulfid. Aus dem Destillationsrückstand konnte durch Sublimation i. Vak. noch Dimethylsulfon isoliert werden.

26. Horst Baganz, Karl-Heinz Dossow und Wolfgang Hohmann: Über 1.2-Dialkoxy-äthene, I. Mittel.: Darstellung und Charakterisierung von 1.2-Diäthoxy-äthen und 1.2-Dipropoxy-äthen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 2. August 1952)

Die Darstellung von 1.2-Diäthoxy-äthen durch katalytische Alkohol-Abspaltung aus Äthoxyacetaldehyd-diäthylacetal mit Hilfe von Silicagel und *sek.* Natriumphosphat und die Darstellung von 1.2-Dipropoxy-äthen aus Propoxyacetaldehyd-dipropylacetal in Gegenwart von Cerdioxid werden beschrieben.

Auf Grund der unbefriedigenden Ergebnisse der Untersuchungen über 1.2-Diäthoxy-äthen von H. Scheibler und H. Baganz¹⁾ war der Wunsch entstanden, die Gruppe der 1.2-Dialkoxy-äthene näher zu untersuchen. In der erwähnten Arbeit war eine Flüssigkeit als 1.2-Diäthoxy-äthen angesprochen worden, die sich später als Gemisch von Alkohol und etwa 5% 1.2-Diäthoxy-äthen erwies, das sich mit den üblichen im Laboratorium zur Verfügung stehenden Mitteln nicht trennen ließ.

Die Darstellung der mit den Ketencetalen isomeren ungesättigten Äther sollte durch katalytische Alkohol-Abspaltung aus den entsprechenden Alkoxyacetaldehyd-dialkylacetalen erreicht werden. Diese waren aus den Bromacetaldehyd-dialkylacetalen zugänglich.

Bromacetaldehyd-diäthylacetal und Bromacetaldehyd-dipropylacetal wurden durch Bromierung von Paraldehyd in Gegenwart eines Überschusses des entsprechenden Alkohols erhalten. Die Ausbeute betrug 72.5% Bromacetaldehyd-diäthylacetal und 65% Bromacetaldehyd-dipropylacetal gegenüber etwa 40% Ausbeute nach den bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren^{2,3)}, bei denen nacheinander bromiert und acetalisiert wurde. Die verbesserte Umsetzung ist darauf zurückzuführen, daß der intermediär gebildete Bromacetaldehyd augenblicklich acetalisiert und somit eine Aldol-Kondensation verhindert wird.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **565**, 157 [1950].

²⁾ P. Freundler u. Ledru, C. R. hebdomadaire Séances Acad. **140**, 794 [1905].

³⁾ M. Rotbart, Ann. Chimie [11] **1**, 439 [1934].