

## CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

86. Jahrg. Nr. 5

S. 557 - 668

**88. Herbert Brintzinger und Malte Langheck: Synthesen mit Alkylschwefelchloriden (VI. Mitteil. über organische Schwefelchloride\*)**

[Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart]

(Eingegangen am 27. Dezember 1952)

Die Einführung von Alkylschwefel-Gruppen in organische Verbindungen mit Hilfe der von H. Brintzinger und Mitarbb. erstmalig dargestellten Verbindungen Methylschwefelchlorid und Äthylschwefelchlorid wird beschrieben.

Alkylschwefel-Gruppen lassen sich sehr leicht in organische Verbindungen durch Anwendung der außerordentlich reaktionsfähigen Alkylschwefelchloride einführen, die wir durch ein Dreistufenverfahren darstellen konnten<sup>1)</sup>, indem wir zunächst Dimethyl- bzw. Diäthylsulfat mit Kaliumrhodanid zum entsprechenden Alkylrhodanid umsetzten und dieses mit Natronlauge in Alkyldisulfid überführten, aus dem durch spaltende Chlorierung bei tiefer Temperatur Methyl- bzw. Äthylschwefelchlorid (I bzw. II) als orangefarbene, nur bei tiefer Temperatur beständige Flüssigkeiten von unangenehmem, stechendem Geruch erhalten wurden.

Die ausgezeichneten und mannigfaltigen Anwendungsmöglichkeiten der Alkylschwefelchloride für die Gewinnung neuer Schwefel-Verbindungen sowie für die in vielen Fällen elegantere Synthese schon bekannter Schwefel-Verbindungen sind durch die charakteristischen verschiedenartigen Reaktionsmöglichkeiten der Alkylschwefelchloride bedingt.

Diese reagieren 1. a) mit Verbindungen mit aufgelockerten Wasserstoffatomen, b) mit Verbindungen mit aciden Wasserstoffatomen und c) mit Verbindungen mit weniger beweglichen Wasserstoffatomen in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren,

2.) mit ungesättigten Verbindungen unter Anlagerung an Doppel- und Dreifachbindungen,

3.) mit spannungsreichen Ring-Verbindungen,

4.) mit manchen metallorganischen und anorganischen Metall-Verbindungen,

5.) mit Oxydationsmitteln unter Bildung von Alkylsulfochloriden bzw. im Falle der Thioäther von Dialkyl- oder Alkyl-aryl-sulfoxyden.

Bei der Einwirkung von Alkylschwefelchloriden auf Verbindungen mit leicht beweglichen Wasserstoffatomen erfolgt unter Chlorwasserstoff-Abspaltung eine Kondensation der beiden Reaktionskomponenten. Die Reaktion verläuft meist so stürmisch, daß sie durch Kühlen und durch Verdünnen der Reaktionspartner mit geeigneten Lösungsmitteln gebremst bzw. reguliert werden muß. So reagieren Methyl- und Äthylschwefelchlorid sehr

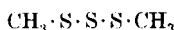
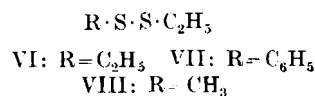
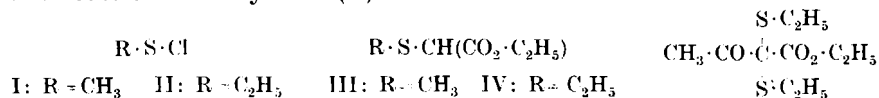
\*) V. Mitteil.: *Angew. Chem.* **64**, 398 [1952].

<sup>1)</sup> H. Brintzinger u. Mitarbb., *Chem. Ber.* **83**, 87 [1950]; *Angew. Chem.* **64**, 398 [1952]; Vortrag anläßl. der Chemiedozententagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Freiburg, Oktober 1952.

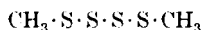
leicht mit Malonsäurediäthylester, der ein aufglockertes Wasserstoffatom besitzt, wobei Methylmercapto-(III) bzw. Äthylmercapto-malonsäurediäthylester (IV) entstehen<sup>2)</sup>.

Der Gedanke liegt nahe, durch die Verseifung der Estergruppen dieser Verbindungen und die anschließende Kondensation mit Harnstoff zu pharmakologisch interessanten thioätherhaltigen Barbitursäure-Derivaten zu gelangen. Arbeiten hierüber sind im Gange. Durch Oxydation, z. B. mit Salpetersäure, lassen sich die Thioäther ohne Schwierigkeiten in die entsprechenden Sulfon-Verbindungen überführen.

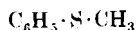
Die Umsetzung von zwei Moll. Äthylschwefelchlorid mit Acetessigester gibt unter Chlorwasserstoff-Abspaltung den erwarteten  $\alpha,\alpha$ -Di-äthylmercapto- $\beta$ -keto-buttersäure-äthylester (V).



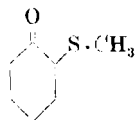
IX



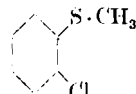
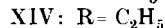
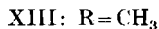
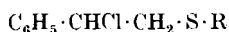
X



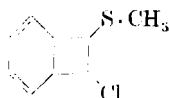
XI



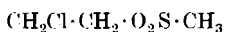
XII



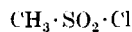
XV



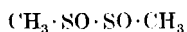
XVI



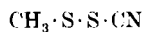
XVII



XVIII



XIX



XX

Außerordentlich energisch erfolgt die Reaktion zwischen Alkylschwefelchloriden und Alkylmercaptanen oder Arylmercaptanen (Thiophenolen). Mit Alkylmercaptanen gelangt man zu einfachen oder gemischten aliphatischen Disulfiden, mit Thiophenolen zu den Alkyl-aryl-disulfiden.

So stellten wir aus Äthylschwefelchlorid und Äthylmercaptan das Diäthyl-disulfid (VI), aus Äthylschwefelchlorid und Thiophenol das Äthyl-phenyl-disulfid (VII) sowie aus Methylschwefelchlorid und Äthylmercaptan das Methyl-äthyl-disulfid (VIII), den Grundkörper der gemischten Disulfide dar<sup>3)</sup>.

<sup>2)</sup> Die Dialkylmercapto-malonsäurediäthylester lassen sich nicht durch die direkte Umsetzung von zwei Moll. Alkylschwefelchlorid mit Malonsäurediäthylester herstellen. Zu ihrer Herstellung ist ein anderer Weg notwendig, worüber später berichtet wird.

<sup>3)</sup> Über Alkyl-aryl-disulfide sowie Alkyl-aryl-thioäther wird besonders berichtet werden.

Schwefelwasserstoff reagiert mit den Alkylschwefelchloriden ebenfalls unter Chlorwasserstoff-Abspaltung und Bildung der zu erwartenden Dialkyltrisulfide, im Falle des Methylschwefelchlorides von Dimethyl-trisulfid (IX). Allerdings verläuft die Reaktion nicht ganz einheitlich, denn neben dem Hauptprodukt Dimethyl-trisulfid kommt es auch noch zur Bildung von elementarem Schwefel sowie von Dimethyl-disulfid und Dimethyl-tetrasulfid (X).

Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen reagieren die Alkylschwefelchloride unter Bildung der entsprechenden Alkylthioäther. Untersuchungen wurden in dieser Richtung mit Benzol, Naphthalin, Anthracen, Toluol, den isomeren Xylole, Mesitylen und Durol durchgeführt, wobei eine oder mehrere Thioäther-Gruppen eingeführt werden können. Mit manchen, insbesondere den substituierten aromatischen Verbindungen reagieren die Alkylschwefelchloride ohne Katalysator-Zugabe, mit anderen, wie z. B. dem Benzol, erst nach Zuzügen von Aluminiumchlorid. So erhält man in Gegenwart von Aluminiumchlorid beim Zusammengeben von Benzol und Methylschwefelchlorid (Mol.-Verhältnis 1:1) unter Chlorwasserstoff-Abspaltung Methyl-phenyl-sulfid (XI). Bei Anwendung größerer Mengen von Alkylschwefelchlorid werden höher substituierte Alkyl-phenyl-thioäther erzielt<sup>3</sup>).

Im Cyclohexanon können alle vier zur Ketogruppe orthoständigen Wasserstoffatome durch Alkylschwefelchlorid substituiert werden. Die Reaktion erfolgt von selbst ohne Katalysator. Je nach den angewandten Molverhältnissen erhält man die entsprechenden Thioäther. So erhielten wir z. B. aus Cyclohexanon und Methylschwefelchlorid (Mol.-Verhältnis 1:1) *o*-Methylmercapto-cyclohexanon (XII).

Die Anlagerung an reaktionsfähige ungesättigte Verbindungen erfolgt in praktisch quantitativer Ausbeute. Aber auch bei diesen Reaktionen muß der Verlauf der Umsetzung durch Kühlen und Anwendung von Lösungsmitteln reguliert werden.

So erhält man aus Styrol und Methylschwefelchlorid bzw. Äthylschwefelchlorid  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methylmercapto-äthyl-(XIII) bzw.  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -äthylmercapto-äthylbenzol (XIV).

An Cyclohexen lagern sich die Alkylschwefelchloride leicht an unter Bildung von [1-Chlor-cyclohexanyl-(2)]-alkyl-sulfid (XV).

Auch Cyclooctatetraen reagiert mit Alkylschwefelchloriden, wobei sich 7-Methylmercapto-8-chlor-bicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4) (XVI) bildet.

Der Äthylenoxyd-Ring wird durch die Einwirkung von Alkylschwefelchlorid gesprengt; mit Methylschwefelchlorid erhielten wir so über den leicht oxydierbaren Methylsulfensäure- $\beta$ -chlor-äthylester den Methylsulfinsäure- $\beta$ -chlor-äthylester (XVII).

Die Oxydation der Alkylschwefelchloride sowie der Thioäther und der Disulfide führten wir mit konzentrierter Salpetersäure in Äther aus; dabei erhielten wir, je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen im Falle des Methylschwefelchlorids das Methylsulfochlorid (XVIII) sowie das Dimethyl-disulfoxyd (XIX), im Falle der Thioäther und Disulfide Sulfoxyde und Sulfone.

Kaliumcyanid setzt sich mit Alkylschwefelchloriden unter Bildung der entsprechenden Alkyrhodanide um. Diese Reaktion ist wertvoll für den Nachweis und die Identifizierung der Alkylschwefelchloride, insbesondere aber der überaus reaktionsfähigen und nur bei sehr tiefen Temperaturen beständigen, also schwer zu isolierenden Alkyldischwefelchloride. Methylschwefelchlorid z. B. mit alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung umgesetzt, liefert Methylrhodanid.

Das interessante Methylschwefelrhodanid stellten wir dar durch die Einwirkung von Methylschwefelchlorid auf Kaliumrhodanid als schwach gelbliche, dampf stehend riechende Flüssigkeit, deren Analyse infolge der großen Zersetzlichkeit der Verbindung bis jetzt noch nicht durchgeführt werden konnte.

Die Alkylschwefelchloride sind nur wegen ihres häßlichen und scharfen Geruchs unangenehm zu handhabende Verbindungen; auffallende Reizerscheinungen konnten nicht beobachtet werden. Oft verschwand der Geruch bei den aus ihnen dargestellten Verbindungen, in manchen Fällen wurde er auch verstärkt. Manchmal war nur ein in kleiner Menge entstandenes Nebenprodukt Träger des unangenehmen Geruchs.

Auffallend ist der ausgesprochen terpentinartige Geruch von 1-Chlor-cyclohexanyl-(2)-alkylsulfid (XV), das durch Anlagerung von Alkylschwefelchlorid an Cyclohexen erhalten wurde. Einen ebenfalls eigenartigen Geruch hat das Anlagerungsprodukt an Cyclooctatetraen. Die durch die Einwirkung der Alkylschwefelchloride auf Styrol gewonnenen Verbindungen riechen ausgesprochen aromatisch.

Äußerst unangenehme Reizwirkungen zeigten aber die aus den Alkylschwefelchloriden und Cyclopentadien hergestellten Verbindungen. Schon geringe Spuren von ihnen erzeugten auf der Haut einen sehr schmerzhaften, brennenden Hautausschlag, der unter Blasenbildung eigenartig dunkelrotbraune Hautpigmentierungen herbeiführte und nur sehr langsam wieder abheilte. Wir verzichteten deshalb vorerst auf die Aufarbeitung dieser Verbindungen.

### Beschreibung der Versuche

Methylschwefelchlorid (I): Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung wurden früher beschrieben<sup>4</sup>).

Äthylschwefelchlorid (II): In 24.4 g Diäthylsulfid leitet man bei  $-15$  bis  $-20^\circ$  einen trockenen Chlorstrom bis zu einer Gewichtszunahme von 14 g ein. Dann läßt man auf Raumtemperatur kommen und destilliert das entstandene Äthylschwefelchlorid bei etwa 50–60 Torr ab. Wegen seiner Flüchtigkeit werden nach dem Kühler noch zwei Kondensationsgefäße vorgelegt. In der ersten, mit Wasser gekühlten Vorlage sammeln sich neben wenig Äthylschwefelchlorid geringe Mengen höher siedender Produkte, wie Chloräthylschwefelchlorid und Diäthylsulfid. In der zweiten, mit einer Kältemischung gekühlten Vorlage scheidet sich reines Äthylschwefelchlorid ab. Leicht flüchtige, an der Luft rauchende, orangefarbene, zersetzliche, nur bei tiefer Temperatur länger haltbare Flüssigkeit vom Sdp.<sub>58</sub>  $39^\circ$  und unangenehmem Geruch; löslich in allen gebräuchlichen, indifferenten organ. Lösungsmitteln.

$C_2H_5ClS$  (96.5) Ber. C 24.86 H 5.22 S 33.2 Cl 36.7

Gef. C 25.24 H 5.46 S 33.3 Cl 36.1

Das für die Darstellung von Äthylschwefelchlorid erforderliche Diäthylsulfid gewinnt man dadurch, daß man zunächst durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Kaliumrhodanid Äthylrhodanid herstellt, das durch alkohol. Kalilauge unter Abspaltung von Kaliumcyanid, Kaliumcyanat und Wasser in Diäthylsulfid übergeführt wird.

<sup>4</sup>) K. E. Kling, Doktordissertat. Jena, 1945; H. Brintzinger, K. Pfannstiel, H. Koddebusch u. K. E. Kling, B. 83, 87 [1950].

Methylmercapto-malonsäurediäthylester (III): Zu 16 g Malonsäurediäthylester werden bei Raumtemperatur unter Rühren langsam 8.2 g Methylschwefelchlorid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird dann längere Zeit gelinde unter Rückfluß erwärmt und nach Beendigung der HCl-Abspaltung destilliert. Hellgelbe, esterartig, scharfrichende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>14</sub> 155°.

$C_8H_{14}O_4S$  (206.2) Ber. C 46.57 H 6.84 O 31.0 S 15.5  
Gef. C 46.34 H 7.01 O 30.7 S 15.5

Äthylmercapto-malonsäurediäthylester (IV): 9.6 g Äthylschwefelchlorid läßt man bei Raumtemperatur langsam zu 16 g Malonsäurediäthylester unter Rühren tropfen, worauf man das Reaktionsgemisch bis zur Beendigung der HCl-Abspaltung unter Rückfluß erwärmt und anschließend i. Vak. destilliert. Hellgelbe, scharf esterartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>13</sub> 166°.

$C_9H_{16}O_4S$  (220.2) Ber. C 49.06 H 7.32 S 14.58 Gef. C 48.71 H 6.70 S 14.40

$\alpha,\alpha$ -Di-äthylmercapto- $\beta$ -keto-buttersäure-äthylester (V): Bei Raumtemperatur läßt man unter Rühren 19.2 g Äthylschwefelchlorid zu 13 g Acetessigester langsam zutropfen. Dann erwärmt man schwach, bis die HCl-Abspaltung praktisch beendet ist. Bei der Vak.-Destillation des Reaktionsprodukts geht neben wenig Diäthyl-disulfid und Acetessigester der Ester V als gelbliches, sehr unangenehm riechendes Öl vom Sdp.<sub>14</sub> 164° über.

$C_{10}H_{18}O_3S_2$  (250.3) Ber. C 47.95 H 7.24 O 19.1 S 25.6  
Gef. C 48.89 H 7.16 O 18.8 S 25.3

Diäthyl-disulfid (VI): Diese von uns sonst durch Behandlung von Äthylrhodanid mit Kaliumhydroxyd erhaltene Verbindung läßt sich auch durch Zutropfen von Äthylschwefelchlorid (9.65 g) zu einer Lösung von 6.2 g Äthylmercaptan in 30 ccm Äther bei  $-10^\circ$  und unter Rühren darstellen. Das Reaktionsgemisch läßt man auf Raumtemperatur kommen und erwärmt es noch kurze Zeit unter Rückfluß, bis keine HCl-Abspaltung mehr wahrnehmbar ist. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels geht das Diäthyl-disulfid bei Sdp.<sub>11</sub> 46° über.

$C_4H_{10}S_2$  (122.2) Ber. C 39.27 H 8.24 S 52.40 Gef. C 39.68 H 8.26 S 52.08

Äthyl-phenyl-disulfid (VII): Zu einer Lösung von 11.0 g Thiophenol in 50 ccm Äther läßt man unter Rühren bei 0° 9.6 g Äthylschwefelchlorid tropfen. Dann erwärmt man gelinde auf dem Wasserbad, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert im Vakuum. Farblose, stark lichtbrechende, mercaptanähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>15</sub> 126°.

$C_8H_{10}S_2$  (170.3) Ber. C 56.38 H 5.93 S 37.70 Gef. C 56.08 H 5.56 S 38.30

Methyl-äthyl-disulfid (VIII): 16.4 g Methylschwefelchlorid läßt man bei  $-10^\circ$  langsam in eine Lösung von 12.4 g Äthylmercaptan in 30 ccm Äther eintropfen, worauf man noch einige Zeit unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels geht Methyl-äthyl-disulfid bei 135° als klares, farbloses, leicht bewegliches Öl von mercaptanähnlichem Geruch über.

$C_3H_8S_2$  (108.2) Ber. C 33.28 H 7.45 S 59.2 Gef. C 33.41 H 7.53 S 59.0

Dimethyl-trisulfid (IX): In 16.4 g Methylschwefelchlorid wird bei Raumtemperatur ein langsamer, trockener Schwefelwasserstoff-Strom eingeleitet. Sobald keine HCl-Abspaltung mehr zu beobachten ist, wird das Reaktionsgemisch unter weiterem Einleiten von  $H_2S$  gelinde erwärmt und nach kurzer Zeit destilliert, wobei das Trisulfid IX als gelbe Flüssigkeit vom Sdp.<sub>14</sub> 70° erhalten wird.

$C_2H_6S_3$  (126.2) Ber. C 19.01 H 4.78 S 76.1 Gef. C 19.41 H 4.93 S 75.6

Dimethyl-tetrasulfid (X): Bei der Darstellung von Dimethyl-trisulfid (IX) nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren bleibt als nicht destillierbarer Rückstand nach der Abdestillation des Dimethyl-trisulfids i. Vak. Dimethyl-tetrasulfid als gelbes Öl von unangenehmem Geruch zurück, das beim Versuch der weiteren Destillation sich zersetzt.

$C_2H_6S_4$  (158.3) Ber. C 15.16 H 3.81 S 81.0 Gef. C 14.82 H 4.00 S 81.5

Methyl-phenyl-sulfid (XI): In 50 ccm trockenes Benzol werden nach und nach 26.6 g frisches Aluminiumchlorid eingetragen, worauf man unter Kühlung und gutem Rühren 16.4 g Methylschwefelchlorid zutropfen läßt. Das Reaktionsprodukt hält man dann auf dem Wasserbad unter Rückfluß bei schwachem Sieden, bis keine HCl-Abspaltung mehr stattfindet, was etwa 3 bis 4 Stdn. dauert.

Die erkaltete Lösung wird vorsichtig auf Eiswasser gegossen, das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd mit Salzsäure in Lösung gebracht. Nach Zugabe von etwas Äther wird die Benzol-Äther-Schicht von der wäßrigen Phase getrennt. Diese wird nochmals ausgeäthert, worauf die vereinigten Ätherauszüge mit Natriumcarbonat geschüttelt und dann mit Chlorcalcium getrocknet werden. Der Äther sowie nicht umgesetztes Benzol werden i. Vak. abgezogen und schließlich das Methyl-phenyl-sulfid (XI) abdestilliert; Sdp.<sub>14</sub> 86–87°.

$C_7H_8S$  (124.1) Ber. C 67.67 H 6.49 S 25.8 Gef. C 67.75 H 6.74 S 25.2

*o*-Methylmercapto-cyclohexanon (XII): 16.4 g Methylschwefelchlorid werden unter Rühren bei 0° langsam zu 19.6 g Cyclohexanon getropft. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und erwärmt dann längere Zeit in siedenden Wasserbad, bis die HCl-Abspaltung praktisch beendet ist. Nicht umgesetztes Cyclohexanon und als Nebenprodukt entstandenes Dimethyl-disulfid werden i. Vak. abdestilliert. Nach diesen geht das Methylmercapto-cyclohexanon (XII) als gelbes Öl von unangenehem Geruch über; Sdp.<sub>14</sub> 109–112°.

$C_7H_{12}OS$  (144.2) Ber. C 58.28 H 8.39 O 11.1 S 22.2  
Gef. C 59.82 H 7.52 O 11.0 S 21.8

[*z*-Chlor- $\beta$ -methylmercapto-äthyl]-benzol (XIII): Zu einer Lösung von 10.4 g Styrol in 50 ccm Kohlenstofftetrachlorid werden unter Rühren bei –5° 8.2 g Methylschwefelchlorid tropfenweise zugefügt. Nachdem das Reaktionsprodukt auf Raumtemperatur gekommen ist, wird es noch kurze Zeit im Wasserbad erwärmt, worauf das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen wird. Die Verbindung XIII geht bei 137°/13 Torr als wasserklare, aromatisch riechende Flüssigkeit über.

$C_9H_{11}ClS$  (186.5) Ber. C 57.88 H 5.93 S 17.1 Cl 18.9  
Gef. C 58.43 H 6.08 S 17.1 Cl 18.7

[*z*-Chlor- $\beta$ -äthylmercapto-äthyl]-benzol (XIV): Die Darstellung erfolgt in gleicher Weise wie bei XIII unter Anwendung von 9.6 g Äthylschwefelchlorid. Die Verbindung XIV geht bei 146°/14 Torr als wasserklare, aromatisch riechende Flüssigkeit über.

$C_{10}H_{13}ClS$  (200.5) Ber. C 59.82 H 6.53 S 16.00 Cl 17.65  
Gef. C 60.60 H 6.53 S 15.80 Cl 17.20

Methyl-[1-chlor-cyclohexanyl-(2)]-sulfid (XV): 16.4 g Methylschwefelchlorid läßt man unter Rühren bei 0° in eine Lösung von 16.4 g Cyclohexen in 25 ccm Kohlenstofftetrachlorid tropfen, wobei nach jeder Zugabe die Entfärbung des Methylschwefelchlorids abgewartet wird. Anschließend erwärmt man das Reaktionsprodukt noch einige Zeit auf 35° auf dem Wasserbad, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und destilliert das Rohprodukt der Verbindung XV. In organ. Lösungsmitteln lösliche, farblose, terpeninähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>15</sub> 105°.

$C_7H_{13}ClS$  (164.6) Ber. C 51.04 H 7.82 S 19.4 Cl 21.5  
Gef. C 51.02 H 7.95 S 18.8 Cl 20.8

8-Chlor-7-methylmercapto-bicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4) (XVI): In eine Mischung von 10.4 g Cyclooctatetraen und 30 ccm Chloroform werden unter Rühren bei –10° 16.0 g Methylschwefelchlorid eingetropt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert man die entstandene Verbindung XVI, die als gelbes Öl von eigenartigem Geruch bei 185°/15 Torr übergeht.

$C_9H_{11}ClS$  (186.6) Ber. C 57.87 H 5.93 S 17.2 Cl 18.9  
Gef. C 56.31 H 5.25 S 17.8 Cl 18.5

Methylsulfinsäure- $\beta$ -chlor-äthylester (XVII): Leitet man Äthylenoxyd bei etwa –5° beginnend unter allmählicher Erwärmung in Methylschwefelchlorid ein,

bis 1 Mol. Äthylenoxyd auf 1 Mol. Methylschwefelchlorid aufgenommen ist, und destilliert anschließend i. Vak., so geht bei 95°/13 Torr ein hellgelbes Öl über.

$C_3H_7O_2ClS$  (142.6) Ber. C 25.26 H 5.95 O 22.4 Cl 24.8 S 22.0

Gef. C 24.97 H 5.10 O 22.2 Cl 24.3 S 22.1

Methylsulfochlorid (XVIII): 16.4 g Methylschwefelchlorid läßt man bei -15° in eine Lösung von 5 ccm konz. Salpetersäure in 50 ccm Äther tropfen. Nun trocknet man mit Calciumchlorid, zieht Äther und nicht umgesetztes Methylschwefelchlorid i. Vak. ab, worauf bei 57°/11 Torr Methylsulfochlorid (XVIII) überdestilliert. Klares, farbloses, stechend riechendes Öl.

$CH_3O_2ClS$  (114.5) Ber. C 10.48 H 2.63 O 27.94 Cl 30.9 S 28.0

Gef. C 11.09 H 2.76 O 26.90 Cl 30.0 S 28.7

Dimethyl-disulfoxyd (XIX): Zu einer Lösung von 16.4 g Methylschwefelchlorid in 10 ccm Äther tropft man bei -20° 10 ccm konz. Salpetersäure langsam zu. Das Reaktionsgemisch läßt man auf Raumtemperatur kommen, wobei sich zwei Schichten bilden. Nach Zufügen von 30 ccm Wasser und etwas Äther trennt man diese, schüttelt die äther. Schicht mit Soda, trocknet mit Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel und etwa noch vorhandene Nitrose Gase i. Vak. ab, worauf das Dimethyl-disulfoxyd (XIX) als wasserklare Flüssigkeit von scharfem Geruch bei 119°/16 Torr überdestilliert wird.

$C_2H_6O_2S_2$  (126.2) Ber. C 19.03 H 4.78 O 25.3 S 50.8

Gef. C 19.27 H 4.92 O 25.3 S 50.7

Methylschwefelrhodanid (XX): Man läßt 16.4 g Methylschwefelchlorid unter Rühren und guter Kühlung in eine methanol. Lösung von 19.4 g Kaliumrhodanid tropfen. Das Reaktionsgemisch gießt man in Eiswasser, trennt das sich abscheidende Öl von der wäßr. Phase, trocknet gut bei tiefer Temperatur mit Calciumchlorid und destilliert bei hohem Vakuum. Das Methylschwefelrhodanid (XX) vom Sdp.<sub>0.2</sub> 33° ist eine schwach gelbliche, dampf stechend riechende Flüssigkeit, die sich bald, auch beim Aufbewahren in Trockeneis, zersetzt.

## 89. Bruno Blaser: Über eine neue Säure des Phosphors\*)

[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf]

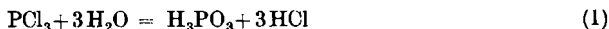
(Eingegangen am 31. Dezember 1952)

Aus Hydrolysaten von Phosphortribromid in Natriumhydrogencarbonat-Lösungen wurde das Natriumsalz einer Säure des Phosphors isoliert, deren durch Säure katalysierte Hydrolyse 2 Moll. Phosphorige Säure liefert und für die der Name „Diphosphorige Säure“ vorgeschlagen wird.

Diphosphorige Säure ( $H_4P_2O_5$ ) bzw. ihr Natriumsalz kann durch Halogene quantitativ entweder zu Unterphosphorsäure ( $H_4P_2O_6$ ) oder zu Pyrophosphorsäure ( $H_4P_2O_7$ ) bzw. den Salzen dieser Säuren oxidiert werden.

Von der Pyrophosphorigen Säure Amats, die ebenfalls die Zusammensetzung  $H_4P_2O_5$  hat, ist die neue Verbindung durch ihre Reaktionen scharf unterschieden.

Vor längerer Zeit wurde mitgeteilt<sup>1)</sup>, daß durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Wasser oder Puffer-Lösungen Hydrolysate gewonnen werden können, die in bicarbonatalkalischer Lösung erheblich weniger Jod verbrauchen als der nach der Gleichung 1



zu erwartenden Phosphorigen Säure entspricht. Es wurde damals festgestellt, daß sich der Jodverbrauch neutraler oder schwach alkalischer Hydrolysate auch bei längerem

\*) Vorgetragen auf der Chemie-Dozenten-Tagung in Bonn, April 1950; vergl. Angew. Chem. 62, 338 [1950]. <sup>1)</sup> B. Blaser, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1670 [1935].