

Für alle *N*-acetyl-hexosamin-haltigen Verbindungen wurden die Papiere zunächst mit einer Lösung von 5 ccm 50-proz. wäßr. Kalilauge + 20 ccm Äthanol + 500 ccm *n*-Butanol besprüht und 5 Min. bei 105° getrocknet. Dann besprühte man mit der angegebenen *p*-Dimethylamino-benzaldehyd-Lösung, wobei – ohne neuerliches Erhitzen – die Violettfärbung nach 1–2 Min. auftrat.

Zur Prüfung auf AAG-Bildung wurden 2–10 mg Substanz mit 1 ccm 0.05*n* Na₂CO₃ im siedenden Wasserbad 5 Min. erwärmt, rasch abgekühlt und mit etwas Amberlite geschüttelt, bis die Prüfung mit Lyphan-Papier ergab, daß die Lösung neutral war. Das Filtrat wurde im Exsiccator zur Trockne gebracht und der Rückstand chromatographiert.

46. Herbert Brintzinger und Hans Ellwanger: Synthesen mit α -Chlor-äthylschwefelchlorid (VII. Mitteil.*) über organische Schwefelchloride)

[Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart.]

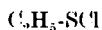
(Eingegangen am 11. August 1953)

Es wird über die Darstellung von α -Chlor-äthylschwefelchlorid sowie über die mannigfaltigen, mit dieser Verbindung durchführbaren Synthesen, die u. a. auch zur Bildung von Makromolekülen durch Polykondensation und Polymerisation führen, berichtet.

Die große und vielfältige Reaktionsfähigkeit der von uns¹⁾ dargestellten Verbindungen Methylschwefelchlorid und Chlormethylschwefelchlorid legte den Gedanken nahe, auch die Homologen dieser Grundverbindungen darzustellen und die Möglichkeiten ihres Einsatzes für weitere Synthesen schwefelhaltiger Verbindungen zu untersuchen. Die Reaktionen des Äthylschwefelchlorids haben wir bereits in der VI. Mitteil.*) beschrieben; im folgenden berichten wir über die Synthese des α -Chlor-äthylschwefelchlorids und seine außerordentlich große Verwendungsmöglichkeit für die verschiedenartigsten Synthesen.

Die Darstellung der Alkyl- und Chloralkylschwefelchloride erfolgt durch Chlorieren der entsprechenden Dialkyldisulfide, die nur gelingt, wenn das Chlor die S–S-Bindung leichter als den Alkylrest angreift. Wie H. Brintzinger und Mitarbb.¹⁾ beim Dimethyldisulfid zeigten, ist dies bei Temperaturen zwischen –15° und –20° der Fall. Durch weitergehende Chlorierung bei höherer Temperatur kann dann leicht am schwefelständigen C-Atom ein weiteres Chloratom eingeführt werden.

Wir haben nach diesem Verfahren das Äthylschwefelchlorid I, das α -Chlor-äthylschwefelchlorid II und das Trimethylen-bis-schwefelchlorid III hergestellt.



I



II



III

*) VI. Mitteil.: H. Brintzinger u. M. Langheck, Chem. Ber. **86**, 557 [1953].

¹⁾ H. Brintzinger, K. Pfannstiel, H. Koddebusch u. K. E. Kling, Chem. Ber. **83**, 87 [1950]; siehe auch K. E. Kling, Dissertat. Jena, 1945; H. Brintzinger, H. Schmahl u. H. Witte, Chem. Ber. **85**, 338 [1952]; H. Brintzinger, H. Koddebusch, K. E. Kling u. G. Jung, Chem. Ber. **85**, 455 [1952]; H. Brintzinger, H. Ellwanger u. H. Schmahl, Angew. Chem. **64**, 398 [1952]; H. Brintzinger, M. Langheck, H. Schmahl u. H. Ellwanger, Angew. Chem. **64**, 398 [1952]; H. Brintzinger u. M. Langheck, Chem. Ber. **86**, 557 [1953].

Das Äthylschwefelchlorid I ist ein leicht bewegliches, orangerotes Öl, welches sich unter geringer Zersetzung beim Sdp.₅₀ 31.5° destillieren läßt. Es spaltet an der Luft Chlorwasserstoff ab und läßt sich nur kurze Zeit bei Raumtemperatur aufbewahren.

Beständiger ist das α -Chlor-äthylschwefelchlorid II, das beim Sdp.₂₇ 38° übergeht und sich daher leicht vom Lösungsmittel trennen läßt. Im Dunkeln unter Luftabschluß aufbewahrt, hält es sich bei Raumtemperatur einige Tage, bei 0° einige Wochen. Seine Farbe ist etwas heller als die des Äthylschwefelchlorids.

Über das Trimethylen-bis-schwefelchlorid III berichten wir an anderer Stelle.

Die vielseitige Reaktionsfähigkeit des α -Chlor-äthylschwefelchlorids ist nicht nur dadurch bedingt, daß es sowohl monofunktionell mit seinem schwefelständigen Chlor allein, als auch bifunktionell mit seinen beiden Chloratomen zu reagieren vermag, sondern auch dadurch, daß aus der durch monofunktionelle Reaktion in andere Verbindungen eingeführten α -Chlor-äthylschwefel-Gruppe leicht Chlorwasserstoff abgespalten werden kann unter Bildung einer reaktionsfreudigen Doppelbindung. Die so eingeführte Vinylthioäther-Gruppe führt bei der Polymerisation zu linear polymerisierten, thermoplastischen, in organischen Lösungsmitteln löslichen Kunstharzen, während zwei oder mehr Vinylthioäther-Gruppen im Molekül unlösliche, nicht mehr thermoplastische Polymerisate ergeben.

Die Einführung des α -Chlor-äthylschwefel-Restes in andere Verbindungen gelingt überall dort, wo entweder durch ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom oder durch eine C-C-Doppelbindung die Möglichkeit zu einer Substitution oder zu einer Anlagerung gegeben ist. Schließt man die vorerwähnte intramolekulare Chlorwasserstoffabspaltung aus, so gelangt man im ersten Falle zu einem einseitig chlorierten Thioäther, bei einer Addition des Schwefelchlorids dagegen zu einem beiderseitig chlorierten Thioäther.

Bei bifunktioneller Reaktionsweise des Schwefelchlorids erhält man mit Verbindungen, die ein bewegliches Wasserstoffatom besitzen, eine Verknüpfung zweier Moleküle durch eine -S-CH(CH₃)-Brücke. Sind in der Verbindung zwei oder mehr bewegliche Wasserstoffatome vorhanden, so bilden sich durch die zwischen den Molekeln entstehenden -S-CH(CH₃)-Brücken entweder linear oder dreidimensional polykondensierte Makromoleküle.

Umsetzungen des α -Chlor-äthylschwefelchlorids (II)

1. Monofunktionelle Reaktionsweise

a) Addition an die C-C-Doppel- und Dreifachbindung. Bildung von Makromolekülen durch HCl-Abspaltung aus der α -Chlor-äthylschwefel-Gruppe und Polymerisation der so entstandenen Vinylthioäther.

Acetylen lagert II leicht an unter Bildung von [α -Chlor-äthyl]-[β -chlorvinyl]-sulfid (IV). Das beim Sdp.₁₄ 75° übergehende Öl ist bei Raumtemperatur recht unbeständig und zersetzt sich unter Chlorwasserstoffabspaltung.

Auch an Cyclohexen erfolgt leicht eine Anlagerung von II, wobei [α -Chlor-äthyl]-[2-chlor-cyclohexyl]-sulfid (V) entsteht.

Erhitzt man diese Verbindung längere Zeit auf etwa 150°, so spaltet sich Chlorwasserstoff aus der α -Chloräthylmercapto-Gruppe ab. Die so entstandene Vinylmercapto-Verbindung (VI) polymerisiert zum Polyvinylmercapto- $[\beta$ -chlor-cyclohexan], einem thermoplastischen, sehr zähen, dunkelbraunen Harz.

Cyclopentadien addiert II zu dem unbeständigen $[\alpha$ -Chloräthyl]-4-chlorcyclopenten-(2)-yl]-sulfid (VII), das unter HCl-Abspaltung in die entsprechende Vinylmercapto-Verbindung (VIII) übergeht, welche in der Wärme zum Polyvinylmercapto-[4-chlorcyclopenten-(2)] polymerisiert, einem dunkelbraunen, thermoplastischen, in organischen Lösungsmitteln löslichen Harz. Wir haben der 1,4-Addition von II an Cyclopentadien den Vorzug vor einer 1,2-Anlagerung gegeben, da an Cyclopentadien stets nur 1 Mol. II oder eines anderen organischen Schwefelchlorids angelagert werden konnte.

Bei der Umsetzung von Styrol und II erhält man als erstes faßbares Produkt das $[\beta$ -Chlor- β -phenyl-äthyl]-vinyl-sulfid (IX)*, ein unbeständiges, beim Sdp.₈ 135° siedendes Öl.

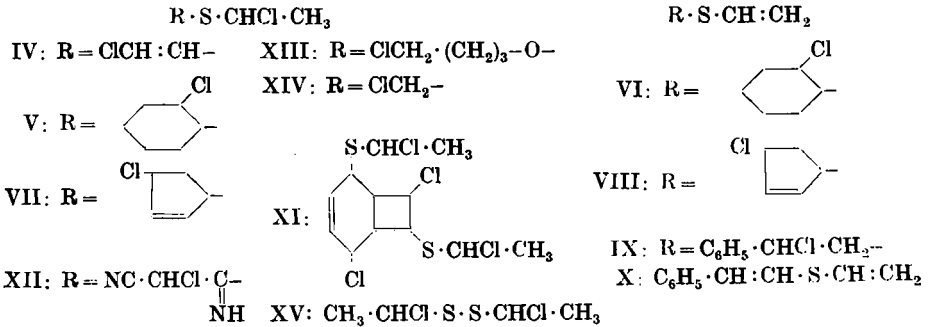
Wird die reine Verbindung IX bei Raumtemperatur aufbewahrt, so sinkt der Chlorgehalt innerhalb von 7 Tagen von 18.01% auf 17.10%; nach 50stdg. Stehenlassen bei 80° beträgt der Chlorgehalt noch 14.6%. Das hierbei entstandene, in chlorierten Kohlenwasserstoffen lösliche, thermoplastische Weichharz muß im wesentlichen als linear polymerisiert aufgefaßt werden, da der Austritt des zum Schwefel β -ständigen Chlors als Chlorwasserstoff unter diesen Bedingungen nur schwer und in geringem Maße erfolgt. Die Analyse ergibt, daß im Durchschnitt auf vier chlorierte Thioäther eine Vinylgruppierung kommt. Diese ist am Polymerisationsvorgang offensichtlich nicht oder nur unwesentlich beteiligt, denn man gelangt ohne Chlorwasserstoffverlust zu einem ähnlichen Weichharz, wenn man die Polymerisation bei Raumtemperatur vor sich gehen läßt, anstatt sie thermisch zu beschleunigen.

Führt man dagegen eine HCl-Abspaltung aus IX durch Erhitzen auf 160° herbei, so ist das entstehende Hartharz, dessen Chlorgehalt nur noch 3% beträgt, in organischen Lösungsmitteln nicht mehr löslich und auch nicht mehr thermoplastisch. Aus den Eigenschaften des Harzes schließen wir, daß die Polymerisation des zwei Doppelbindungen in der Seitenkette enthaltenden Monomeren X zum Aufbau dreidimensionaler Makromoleküle geführt hat.

Cyclooctatetraen, das bekanntlich nach drei verschiedenen Formeln reagieren kann²⁾, setzt sich mit 2 Moll. II um, vermutlich unter Bildung von 2,7-Dichlor-5,8-bis- $[\alpha$ -chloräthylmercapto]-bicyclo-[0,2,4]-octen-(3) (XI). Dieses, ein gelbrotes Öl, spaltet aus beiden α -Chloräthylmercapto-Gruppen bei Raumtemperatur Chlorwasserstoff ab, wodurch sich das Divinylmercapto-Derivat bildet, das in Poly-2,7-dichlor-5,8-bis-[vinylmercapto]-bicyclo-[0,2,4]-octen-(3), ein schwarzes, hartes, nicht thermoplastisches, in chlorierten Kohlenwasserstoffen lösliches Harz übergeht. Bei mehrstündigem Erhitzen von XI auf 160° werden insgesamt 4 Moll. HCl je Mol. XI abgespalten unter Bildung eines neuen, chlorfreien Polymerisats (C₁₂H₁₂S₂)_x, das sich in organischen Lösungsmitteln nicht löst und nicht thermoplastisch ist.

* Der Verbindung IX könnte auch die Konstitution des $[\beta$ -Chlor- α -phenyl-äthyl]-vinyl-sulfids zukommen.

²⁾ W. Reppe, Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1949).



Malonsäure-dinitril, das bekanntlich im Gleichgewicht mit seiner Iminoform steht, addiert II vermutlich unter Bildung von *α*-Chlor-*β*-imino-*β*-[*α*-chloräthyl-mercapto]-propionitril (XII), einem unbeständigen Öl, das unter Abgabe von Chlorwasserstoff die polymerisationsfreudige Vinylmercapto-Verbindung liefert. Nachdem das Reaktionsprodukt, ein rotes, zähes Öl, vom Lösungsmittel befreit ist, kann die Polymerisation unter Umständen schlagartig einsetzen und außerordentlich stürmisch verlaufen. Das dunkelbraune Harz ist in vielen organischen Lösungsmitteln schlecht löslich, es löst sich aber in Aceton und Methanol.

b) Aufspaltung des Tetrahydrofuran-Rings

Tetrahydrofuran setzt sich bei 20° mit II nicht um; es kann deshalb für das Schwefelchlorid als Lösungsmittel dienen, wenn die Reaktionen damit ohne Erwärmung durchgeführt werden. Bei höherer Temperatur ist aber der Tetrahydrofuran-Ring in Gegenwart von II nicht beständig, er spaltet zwischen C und O auf und addiert das Schwefelchlorid zum *α*-Chloräthyl-sulfensäure-*δ*-chlorbutyl-ester (XIII). Der Ester läßt sich bei 88°/12 Torr destillieren und zersetzt sich in wenigen Tagen unter Bildung eines dunkelroten Öls. Wir ordnen diese Reaktion in die Reihe der in ähnlicher Weise verlaufenden Umsetzung eines Schwefelchlorids mit einer spannungsreichen Ringverbindung, wie Äthylenoxyd, ein, denn wenn auch die Ringaufspaltung in diesem Falle thermisch erzwungen werden muß, so verläuft sie doch unter verhältnismäßig milden Bedingungen.

c) Umsetzung mit Diazomethan

Die Umsetzung von II mit Diazomethan führt zu einem beiderseits chlorierten Thioäther, dem Chlormethyl-*α*-chloräthyl-sulfid (XIV).

d) Ablösung des schwefelständigen Chlors

Eine Ablösung des schwefelständigen Chlors kann durch Behandeln des Schwefelchlorids mit Quecksilber erreicht werden. Das so erhältliche Bis-[*α*-chloräthyl]-disulfid (XV), ein gelbes Öl von großem Lichtbrechungsvermögen, läßt sich bei 84°/9 Torr destillieren. Wir haben das Disulfid bei den Umsetzun-

gen der Alkylschwefelchloride häufig als Nebenprodukt erhalten, besonders wenn die entsprechende Reaktion bei höherer Temperatur (etwa 90°) durchgeführt wurde.

e) Substitutionsreaktionen und Bildung von Makromolekeln durch Polymerisation

Mit Aceton und anderen Ketonen setzt sich II sehr energisch um. So lassen sich durch sehr langsames Eintragen von II in Aceton unter Kühlen sämtliche sechs Wasserstoffatome substituieren. Das Hexakis- $[\alpha\text{-chloräthyl-mercapto}]$ -aceton (XVI) ist bei -20° einige Tage beständig und läßt sich im Vakuum der Ölpumpe destillieren. Bei 80° spaltet es heftig Chlorwasserstoff ab und geht in das Poly-hexakis- $[\text{vinyl-mercapto}]$ -aceton über.

Verwendet man an Stelle von II das Äthylschwefelchlorid zur Reaktion mit Aceton, so entsteht das beständige Hexakis- $[\text{äthylmercapto}]$ -aceton (XVII).

Als Beispiel für eine Reaktion, in der das Schwefelchlorid mit seinem Partner sowohl mono- als auch bifunktionell reagiert, sei die Umsetzung mit Acetophenon angeführt. Unter Chlorwasserstoff-Abspaltung reagieren drei Moll. II mit zwei Moll. Acetophenon, wobei diese offensichtlich durch eine $-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ Brücke verknüpft werden und außerdem je ein Wasserstoffatom der beiden Methylengruppen durch den α -Chloräthylmercapto-Rest substituiert wird, wodurch XVIII gebildet wird.

In der Wärme spaltet XVIII Chlorwasserstoff ab und liefert unter Polymerisation ein in vielen organischen Lösungsmitteln gut lösliches Harz.

In 1.3-Dicarbonyl-Verbindungen, wie Acetylaceton und Acetessigester, läßt sich eines der durch die beiden Carbonylgruppen stark aufgelockerten Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe leicht substituieren, wenn man II auf einen Überschuß der Dicarbonylverbindungen einwirken läßt.

Das aus Acetylaceton und II erhaltene 3- $[\alpha\text{-Chloräthyl-mercapto}]$ -pentandion-(2.4) (XIX), welches bei $82^\circ/1$ Torr klar übergeht, ist eine bei Raumtemperatur verhältnismäßig beständige Verbindung, es spaltet nur sehr allmählich Chlorwasserstoff ab. Es muß mit alkoholischer Kalilauge behandelt werden, um die entsprechende Vinylverbindung [3-Vinylmercapto]-pentandion-(2.4) (XX) zu erhalten.

Die Einführung von drei Moll. II in Acetylaceton führt zur Bildung eines Tris- $[\alpha\text{-chloräthyl-mercapto}]$ -pentandions-(2.4), das bei $106^\circ/12$ Torr übergeht, dessen Analyse mit etwas zu hohen C- und O-Werten aber zeigt, daß nicht ganz einheitlich drei Wasserstoffatome substituiert wurden.

Viel unbeständiger ist das Reaktionsprodukt aus Acetessigester und II, der $[\alpha\text{-Chloräthyl-mercapto}]$ -acetessigester (XXI), welcher schon bei geringer Erwärmung Chlorwasserstoff abspaltet und in Vinylmercapto-acetessigester (XXII), ein gelbes Öl, übergeht.

Wenn in Verbindungen des Typus R-S-CHCl-CH_3 graduelle Unterschiede in der Beständigkeit des Chlors auftreten, so müssen diese offenbar durch den Rest R verursacht sein. Wie das Beispiel Acetylaceton und Acetessigester zeigt, tritt auch bei sehr ähn-

lichem R unter Umständen die verschiedene Beweglichkeit des Chloratoms deutlich in Erscheinung.

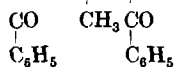
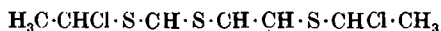
Während die Umsetzung von II mit Aceton und Acetylaceton zu den monomeren Reaktionsprodukten führt, entsteht bei der Reaktion mit Methyläthylketon ein zähes, chlorhaltiges Öl, das durch Erhitzen auf etwa 100° unter weiterer Chlorwasserstoff-Abspaltung in ein chlorfreies Polymerisat übergeführt wird, das nicht thermoplastisch und in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und dessen Analyse darauf hinweist, daß alle acht Wasserstoffatome des Methyläthylketons substituiert wurden.

Bei der Einwirkung von II auf Methylvinylketon kann sowohl eine Anlagerung von II an die Vinylgruppe als auch die Substitution reaktionsfähiger Wasserstoffatome eintreten. Zunächst entsteht ein dunkelrotes, viskoses Öl, das Chlorwasserstoff abspaltet und beim Erwärmen in ein Weichharz, bei längerem Erhitzen auf 100° unter weiterer Abspaltung von HCl in ein chlorfreies, unlösliches, nicht thermoplastisches Harz übergeht, aus dessen Analyse hervorgeht, daß sich 5 Moll. II mit 1 Mol. Methylvinylketon umgesetzt haben.

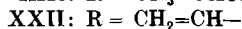
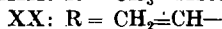
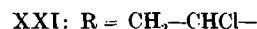
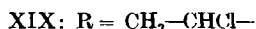


XVI

XVII: H statt Cl



XVIII



2. Bifunktionelle Reaktionsweise

a) Verknüpfung zweier Molekeln durch eine Alkyl-schwefel-Brücke

Häufig beobachtet man bei bifunktionellen Umsetzungen von II noch die konkurrierende Nebenreaktion der intramolekularen Chlorwasserstoff-Abspaltung aus der primär entstandenen α -Chloräthylmercapto-Verbindung. In erster Linie hängt es vom Partner ab, welche Umsetzung hauptsächlich eintritt, doch kann man durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen den einen oder anderen Ablauf der Reaktion begünstigen.

So entsteht aus Carbazol und II, wenn die Reaktion in der Hitze durchgeführt wird, als Hauptprodukt ein braunes, elastisches, filmbildendes Harz, welches durch Chlorwasserstoff-Abspaltung aus der *N*-[α -Chloräthylmercapto]-Verbindung und einer sich anschließenden Polymerisation entstanden ist. Gibt man II dagegen bei nur wenig erhöhter Temperatur in die Lösung des Carbazols, so erreicht man in der Hauptsache eine bifunktionelle Reaktionsweise, indem zwei Molekeln Carbazol durch eine -S-CH(CH₃)-Brücke miteinander verknüpft werden. Das auf diese Weise entstandene [α -*N*-Carbazolyl-äthyl]-[*N*-carbazolyl]-sulfid (XXIII) bildet gelbe, bei 212° unter Zersetzung schmelzende Kristalle.

Auch das Dimethylanilin, das in *p*-Stellung ein aufgelockertes Wasserstoffatom besitzt, reagiert mit II in ähnlicher Weise, wobei zwei Molekeln durch eine $-S-CH(CH_3)$ -Gruppe unter Bildung von $\{\alpha\text{-[4-Dimethylamino-phenyl]}\text{-}\alpha\text{-[4-Dimethylamino-phenyl]}\text{-sulfid (XXIX)}$ verknüpft werden, das in gelben Nadeln vom Schmp. 123° kristallisiert.

Beide zuletzt aufgeführte Reaktionen zeigen, daß die Reaktionsfähigkeit beider Chloratome in gleicher Weise bei einem Homologen des Chlormethylschwefelchlorids vorhanden ist, wenn das C-ständige Chloratom in α -Stellung zum Schwefel steht; doch läuft, wie schon erwähnt, die intramolekulare Chlorwasserstoffabspaltung aus der α -Chloräthylthio-Verbindung zuweilen nebenher.

b) Friedel-Crafts-Reaktion

Oft gelingt die Einführung einer Chloralkylschwefel-Gruppe in eine organische Verbindung durch einen Substitutionsvorgang auch dann, wenn ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom beim Reaktionspartner nicht vorhanden ist. Bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid treten dann beide Chloratome in Reaktion und so erhält man z. B. aus Benzol und II das Phenyl- α -phenäthylsulfid (XXV). Es bildet gelbe Kristalle vom Schmp. 161° , die in organischen Lösungsmitteln unter Bildung stark fluoreszierender Lösungen gut löslich sind.

c) Bildung von Makromolekeln durch Polykondensation

Bei der Umsetzung von Diphenylthioharnstoff mit 1 Mol. II kann das Schwefelchlorid, wenn in konzentrierter Lösung gearbeitet wird, bifunktionell mit beiden funktionellen NH-Gruppen des Diphenylthioharnstoffs unter Bildung eines Makromoleküls reagieren. Der bei dieser Reaktion in Freiheit gesetzte Chlorwasserstoff wird im wesentlichen zum Hydrochlorid gebunden. Das sehr klare, thermoplastische Harz ist goldgelb, bildet einen guten Film und löst sich in vielen organischen Lösungsmitteln.

Gibt man II im Überschuß zu einer verdünnten Chloroformlösung von Diphenylthioharnstoff, so erhält man nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels neben einem hellgelben, wasserklaren Harz ein körniges, nahezu farbloses kristallines Produkt, das *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis- $[\alpha\text{-chlor-}\alpha\text{-äthylmercapto}]\text{-thioharnstoff-Dihydrochlorid (XXVI)}$. Hier haben sich zwei Moll. II mit dem Reaktionspartner umgesetzt, wobei das Schwefelchlorid nur mit seinem schwefelständigen Chlor reagierte, während das weniger bewegliche kohlenstoffständige Chlor unter diesen Bedingungen nicht in Reaktion trat.

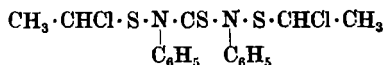
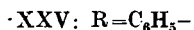
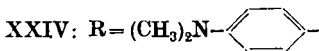
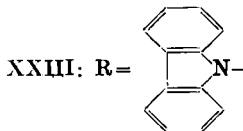
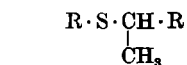
Eigenartigerweise ergab die Umsetzung mit Diphenylharnstoff keine analogen Reaktionsprodukte, während aus Diphenylguanidin und II ein rotes Weichharz erhalten wurde, das in seinen Eigenschaften dem Diphenylthioharnstoffharz ähnlich ist.

Zu filmbildenden, thermoplastischen Harzen kann man auch gelangen, wenn II im Molverhältnis 1 zu 1 mit Phenolen oder mit Cyclohexanon umgesetzt wird. In beiden Fällen werden je zwei der reaktionsfähigen Wasserstoffatome unter Austritt von zwei Moll. Chlorwasserstoff substituiert, so daß durch eine Alkylschwefel-Brücke jeweils zwei Molekeln verknüpft und linearpolykondensierte Makromolekeln gebildet werden.

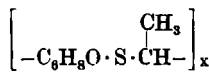
Durch Variation der Reaktionsbedingungen gelangt man zu Weich- oder Hartharzen; oft kann man bei Kenntnis des Chlorgehalts auf die Anzahl der verknüpften Molekeln schließen.

So erhält man bei der Umsetzung mit Cyclohexanon, wenn in Lösung gearbeitet wird, ein dunkelrotes, chlorhaltiges Weichharz, das etwa aus fünf Cyclohexanonmolekeln, die durch $-S-CH(CH_3)-$ Brücken miteinander verbunden sind, aufgebaut ist, worauf der Chlorgehalt hinweist. Wird die Reaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt, und beendet man die Chlorwasserstoffabspaltung auf dem Wasserbad, so resultiert ein in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut lösliches, chlorfreies Hartharz, das seiner thermoplastischen Eigenschaften wegen als linearkondensierte Makromolekel der Formel XXVII aufgefaßt werden muß.

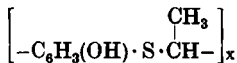
Bei der Reaktion von Phenol mit II hat hauptsächlich die Reaktionstemperatur Einfluß auf die Kettenlänge des Polykondensats. Wird die Chlorwasserstoffabspaltung bei 60° vorgenommen, so erhält man ein Weichharz, während die Polykondensation bei 100° zu einem harten, nahezu chlorfreien Harz führt (XXVIII).



XXVI



XXVII



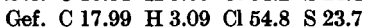
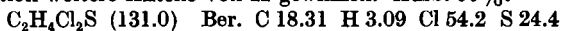
XXVIII

3. Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen

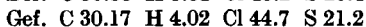
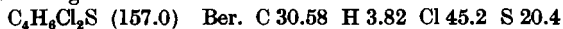
II reagiert mit Phenylmagnesiumchlorid sowie mit Phenyllithium selbst in großer Verdünnung und bei -20° außerordentlich heftig. Die Analysen der aufgearbeiteten Reaktionsprodukte gaben jedoch bis jetzt noch kein einheitliches Bild über diese Reaktionen.

Beschreibung der Versuche

α -Chlor-äthylschwefelchlorid (II): Zu einer Lösung von 61.5 g Diäthylsulfid in 150 ccm Kohlenstofftetrachlorid läßt man bei -20° unter Rühren 68 g Sulfurylchlorid langsamzutropfen. Die Farbe der Lösung wird dabei unter Bildung von Äthylschwefelchlorid tiefrot. Durch weitere allmähliche Zugabe von 123 g Sulfurylchlorid bei -15° und sehr langsames Erwärmenlassen auf Raumtemperatur wird Äthylschwefelchlorid in II übergeführt. Man läßt bis zur vollständigen HCl-Abspaltung über Nacht stehen und destilliert nach Abziehen des Kohlenstofftetrachlorids das orangefarbene Reaktionsprodukt, wobei II konstant bei 38° und 27 Torr übergeht. Durch wiederholte fraktionierte Destillation lassen sich aus dem durch Lösungsmittel verunreinigten Vorlauf der Destillation weitere Anteile von II gewinnen. Ausb. 90%.



[α -Chlor-äthyl]-[β -chlor-vinyl]-sulfid (IV): Man leitet bei Raumtemperatur einen mit konz. Schwefelsäure und Calciumchlorid getrockneten Acetylen-Strom in eine Lösung von 13.1 g II in 50 ccm Kohlenstofftetrachlorid ein. Nach 3 Stdn. wird das gelbe Reaktionsprodukt destilliert, wobei man beim Sdp.₁₄ 75° ein nahezu farbloses Öl erhält, das bei Raumtemperatur nur kurze Zeit aufbewahrt werden kann und sich unter Chlorwasserstoff-Entwicklung zersetzt.



[α -Chlor-äthyl]-[2-chlor-cyclohexyl]-sulfid (V): Zu 13.5 g II gibt man tropfenweise eine Lösung von 10.5 g Cyclohexen in 40 ccm Kohlenstofftetrachlorid. Die Reaktion verläuft bei Zimmertemperatur unter deutlicher Farbaufhellung und mit geringer Wärmetönung. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt das Reaktionsprodukt nahezu farblos und in nicht ganz reinem Zustand, wie die Analysenwerte zeigen. Der Thioäther, ein hellgelbes, bewegliches und stechend riechendes Öl, läßt sich bei 2 Torr nicht unzersetzt destillieren.

$C_8H_{14}Cl_2S$ (213.2) Ber. C 45.00 H 6.59 Cl 33.4 S 15.1
Gef. C 43.39 H 6.18 Cl 33.7 S 16.6

Polyvinylmercapto-[β -chlor-cyclohexan] (VI) erhält man, wenn man den Thioäther einige Stunden bis zur vollständigen Chlorwasserstoff-Abspaltung auf 150° erhitzt. Nach dem Abdestillieren wenig flüchtiger Bestandteile bei 10 Torr gelangt man zu einem dunkelbraunen, thermoplastischen, bei Raumtemperatur sehr zähen Harz.

[4-Chlor-cyclopenten-(2)-yl]-vinyl-sulfid (VIII): Zu 13.1 g II gibt man bei Zimmertemperatur tropfenweise und unter Rühren 6.6 g frisch destilliertes Cyclopentadien in 35 ccm Kohlenstofftetrachlorid. Während der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch so gekühlt, daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Man entfernt nun bei 30° unter vermindertem Druck das Lösungsmittel und evtl. nicht umgesetztes Cyclopentadien durch vorsichtige Destillation im Wasserbad; das zurückgebliebene gelbe Öl liefert bei der Destillation bei 65°/7 Torr die Verbindung VIII als eine nahezu farblose wasserklare Flüssigkeit.

C_7H_9ClS (160.5) Ber. C 52.17 H 5.73 Cl 22.2 S 19.9
Gef. C 51.24 H 5.75 Cl 22.7 S 20.3

Cyclopentadien-Harz: Die monomere Verbindung VIII polymerisiert leicht, wenn das Abdampfen des Lösungsmittels bei 760 Torr, also bei höherer Temperatur vorgenommen wird. Der Rückstand, ein dickflüssiges, gelbes bis braunes Öl, geht nach 4stdg. Erhitzen auf 120° in ein dunkles, thermoplastisches Harz über, das sich in Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln gut löst. Der gefundene Chlorgehalt von 21.8% liegt nahe am berechneten Wert von 22.2%.

[β -Chlor- β -phenyl-äthyl]-vinyl-sulfid (IX) bzw. [β -Chlor- α -phenyl-äthyl]-vinyl-sulfid: 10.4 g Styrol in 30 ccm Kohlenstofftetrachlorid läßt man bei 20° unter Rühren zu 13.1 g II langsam zutropfen. Die Temperatur soll hierbei nicht über 25° steigen. Nach der Zugabe des gesamten Styrols ist die Reaktionslösung nahezu farblos geworden. Das stechend riechende und fortlaufend Chlorwasserstoff abspaltende primäre Reaktionsprodukt, ein Gemisch der α -Chlor-äthylmercapto-Verbindung und der schon entstandenen Vinylverbindung, gibt während des Abziehens des Lösungsmittels weiter Chlorwasserstoff ab, so daß bei der sich anschließenden Vak.-Destillation nur noch wenig Chlorwasserstoff entweicht. Der Vinylthioäther geht beim Sdp.₈ 135° als farbloses Öl über.

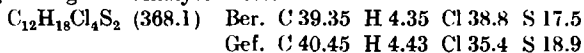
$C_{10}H_{12}ClS$ (198.6) Ber. C 60.33 H 5.57 Cl 18.0 S 16.0
Gef. C 59.71 H 5.59 Cl 18.5 S 15.9

Styrol-Weichharz: Einige g IX werden in einem 50-cm-Rundkolben mit aufgesetztem Chlorealciumrohr 50 Stdn. im Ölbad auf 80° erwärmt. Die zunächst leicht bewegliche Flüssigkeit wird dabei unter Dunkelfärbung viskos und ergibt schließlich ein thermoplastisches Weichharz, das in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut löslich ist.

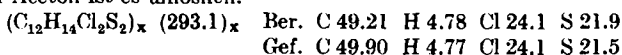
Ber. C 62.41 H 5.74 Cl 14.9 S 17.0 Gef. C 61.68 H 5.50 Cl 14.6 S 16.7

Styrol-Hartharz: Man erhitzt das monomere IX solange im Ölbad auf 160°, bis keine Chlorwasserstoffentwicklung mehr festgestellt werden kann. Dies ist nach etwa 50 Stdn. der Fall. Hier steigt, besonders zu Beginn der Reaktion, in der die Chlorwasserstoffabspaltung noch heftig ist, die Viskosität schnell an, so daß am Ende der Reaktion das Polymerisationsprodukt bei 160° nicht mehr thermoplastisch ist und auch bei Temperaturerhöhung auf 200° nicht mehr erweicht. Das schwarze Harz ist sehr hart und spröde und in organischen Lösungsmitteln unlöslich; sein Chlorgehalt beträgt 3%.

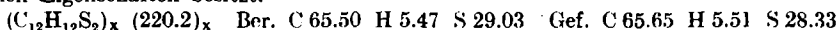
Umsetzungsprodukt von Cyclooctatetraen mit II (vermutlich XI): In eine Lösung von 10.4 g ($1/10$ Mol) Cyclooctatetraen in 20 ccm Tetrahydrofuran läßt man eine Lösung von 26.2 g ($2/10$ Mol) II in 10 ccm Tetrahydrofuran allmählich eintropfen. Die Addition erfolgt unter geringer Wärmetönung bei Zimmertemperatur. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ein gelbrotes, viskoses Öl, das sich infolge einer dauernden Chlorwasserstoff-Abspaltung als sehr unbeständig erweist. Das Rohprodukt gibt folgende Analysenwerte:



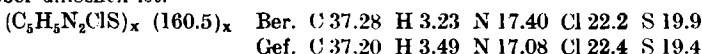
Polymerisat aus XI: a) bei 100°: Das polymere Bis-vinylmercapto-Derivat kann man aus XI gewinnen, wenn man die Chlorwasserstoffabspaltung bei 100° durchführt. Nach 15 Stdn. entweicht nur noch sehr wenig Chlorwasserstoff, nach weiteren 3 Stdn. ist die Abspaltung beendet. Das harte schwarze Polymerisat ist nicht thermoplastisch, löst sich jedoch in Kohlenstofftetrachlorid und anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen. In Alkohol und Aceton ist es unlöslich.



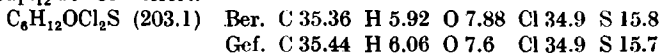
b) bei 160°: Wird die Chlorwasserstoffabspaltung aus XI bei 160° durchgeführt, so entsteht nach etwa 10 Stdn. ein chlorfreies Hartharz, welches in organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist und ebenso wie das bei 100° erhaltene Harz keine thermoplastischen Eigenschaften besitzt.



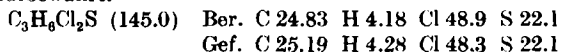
Polymeres α -Chlor- β -imino- β -[vinyl-mercapto]-propionitril XII: Man läßt zu 6.6 g ($1/10$ Mol) Malonsäure-dinitril, gelöst in 10 ccm Tetrahydrofuran bei 35° 13.1 g ($1/10$ Mol) II langsam zutropfen, wobei man durch Kühlen die Temperatur immer bei etwa 35° hält. Während der Reaktion und besonders beim Abdestillieren des Lösungsmittels entweicht viel Chlorwasserstoff. Läßt man das vom Lösungsmittel befreite Reaktionsprodukt, ein rotes Öl, bei Zimmertemperatur stehen, so setzt die Polymerisation meist schon nach wenigen Minuten unter starker Erwärmung und weiterer Chlorwasserstoff-Abspaltung ein. Durch Einstellen des Reaktionsgefäßes in eine Kältemischung kann die mitunter sehr stürmisch verlaufende Reaktion etwas gemildert werden. Sobald die HCl-Abspaltung nachläßt, wird das weiche Harz 24 Stdn. auf 100° erhitzt. Man gelangt so zu einem dunkelbraunen, thermoplastischen Polymerisat, das sich in Methanol und Aceton löst, in Essigester, Kohlenstofftetrachlorid und anderen organischen Lösungsmitteln aber unlöslich ist.



α -Chloräthan-sulfensäure- δ -chlorbutylester (XIII): Durch 28stdg. Kochen von 7.4 g Tetrahydrofuran und 13.1 g II auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhält man ein dunkelrotes Öl, das nach wiederholter Destillation eine schwach gelbliche Fraktion vom Sdp.₁₂ 88--89° liefert.



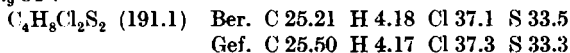
[Chlormethyl]-[α -chlor-äthyl]-sulfid (XIV): Eine aus 10g Nitrosomethylarnstoff bereitete ätherische Diazomethan-Lösung läßt man langsam in 8.5 g II eintropfen. Dann filtriert man von wenig entstandenem Polymethylen ab, zieht den Äther bei vermindertem Druck ab und erhält so ein hellgelbes, stechend riechendes Öl. Bei 80° spaltet dieses heftig Chlorwasserstoff ab, dabei wird es rot und viskos. Ohne Zersetzung läßt es sich bei 1 Torr destillieren, wobei es bei 40° als hellgelbes, bewegliches Öl übergeht. Da sich XIV bei Raumtemperatur allmählich zersetzt, wird es in einer Kohlen säure-kältemischung aufbewahrt.



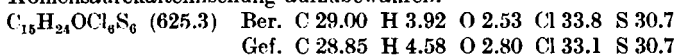
Bis-[α -chlor-äthyl]-disulfid (XV): In einem mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben werden 26 g II mit 25 g Quecksilber kräftig geschüttelt. Es tritt

Erwärmung und geringe Aufhellung des Reaktionsgemisches ein. Nach 3 Stdn. filtriert man und versetzt das Filtrat erneut mit 25 g Quecksilber. Dann erwärmt man auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stde. auf 50° und führt durch häufiges Schütteln die Reaktion zu Ende.

Die filtrierte Lösung liefert bei der Destillation ein gelbes, sehr unangenehm riechendes Öl vom Sdp.₉ 84° .

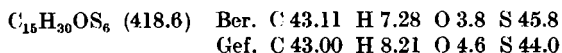


Hexakis- $[\alpha\text{-chlor-}\alpha\text{-thylmercapto}]\text{-aceton}$ (XVI): Zu 40 g trockenem Aceton, die sich in einem mit Rührer, Chlorcalciumrohr und Tropftrichter versehenen Rundkolben befinden, läßt man bei 5° unter lebhaftem Rühren sehr langsam (etwa 5 Tropfen/Min.) 15 g frisch destilliertes II zutropfen und wartet jeweils vor einer weiteren Zugabe bis zur vollständigen Entfärbung. Man beläßt die Lösung nach Beendigung der Reaktion 30 Min. auf dem Wasserbad bei 35° , entfernt unter vermindertem Druck das überschüss. Aceton und setzt dann sofort zur Destillation an, wobei man eine hellgelbe Fraktion erhält, die bei Sdp.₂ 70° übergeht. Das Hexakis- $[\alpha\text{-chlor-}\alpha\text{-thylmercapto}]\text{-aceton}$ ist in einer Kohlensäurekältemischung aufzubewahren.



Poly- $\{\text{hexakis-}[\text{vinyl-mercapto}]\text{-aceton}\}$: Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus XVI, die schon bei Raumtemperatur beträchtlich ist, wird im Wasserbad bei 80° beschleunigt. Nach 10 Stdn. gelangt man auf diese Weise zu einem chlorfreien Produkt, das bei 20° steinhart ist. Das Harz ist in chlorierten Kohlenwasserstoffen mäßig löslich, in Aceton und Alkohol unlöslich.

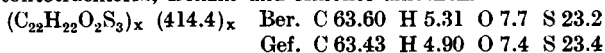
Hexakis- $[\alpha\text{-thyl-mercapto}]\text{-aceton}$ (XVII): Beim allmählichen Zusammengeben etwa gleicher Teile I und Aceton erfolgt bei starker Erwärmung der Reaktionsmischung eine heftige Chlorwasserstoff-Abspaltung, die durch 5stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad bei 80° zu Ende geführt wird. Nach dem Abdestillieren von nicht umgesetztem Aceton erhält man eine ziemlich einheitlich siedende Fraktion vom Sdp.₁₅ 53° als hellgelbes Öl.



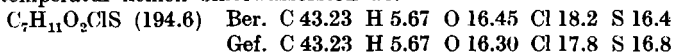
Polymerisat aus Acetophenon und II: Man versetzt unter Kühlung 12 g Acetophenon ($\frac{1}{10}$ Mol) allmählich mit 13.1 g ($\frac{1}{10}$ Mol) II, wobei heftige HCl-Abspaltung eintritt. Nach dem Abdestillieren von flüchtigen Bestandteilen i. Vak. erhält man ein bei Raumtemperatur unbeständiges Öl, dessen Chlorgehalt dem des Produktes XVIII entspricht.



Das gelbe Öl wird nun bis zur vollständigen Chlorwasserstoff-Abspaltung auf dem Ölbad auf 100° erhitzt. Man erhält dabei ein hartes, aber nicht sprödes Harz, welches sich in Methylenchlorid, Chloroform, Tetrahydrofuran und Benzol löst. Das Polymerisat ist in Kohlenstofftetrachlorid, Benzin und Alkohol unlöslich.

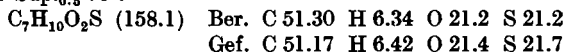


3- $[\alpha\text{-Chlor-}\alpha\text{-thylmercapto}]\text{-pentan-dion-}(2.4)$ (XIX): Man läßt 13.1 g II unter Rühren in 20 g Acetylaceton so langsam zutropfen, daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Zu Beginn der Zugabe wird jeder Tropfen rasch entfärbt, dann bleibt die Reaktionslösung gelb und ist nach dem Abdestillieren von überschüss. Acetylaceton dunkelrot gefärbt. Man destilliert nun i. Vak. der Ölpumpe, wobei beim Sdp.₁ 82° eine nahezu farblose Flüssigkeit übergeht. Das Öl ist verhältnismäßig beständig und spaltet bei Zimmertemperatur keinen Chlorwasserstoff ab.

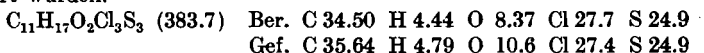


$[\text{3-Vinylmercapto}]\text{-pentan-dion-}(2.4)$ (XX): 8g XIX werden mit einem kleinen Überschuß 10-proz. alkoholischer Kalilauge 10 Min. geschüttelt und mit 150 ccm Wasser

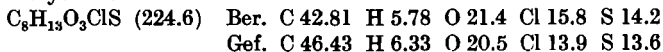
versetzt. Man trennt die ölige Schicht ab und erhält nach dem Trocknen ein farbloses bewegliches Öl vom Sdp._{0,5} 70°.



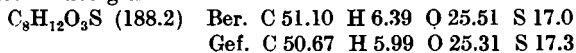
Tris- $[\alpha$ -chlor-äthylmercapto]-pentan-dion-(2.4): Gibt man zu 10 g Acetylaceton 39.3 g II in drei Portionen, so beobachtet man eine kräftige Chlorwasserstoff-Abspaltung. Man läßt nun bei Zimmertemperatur mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr einige Stunden stehen. Dann wird die dunkelrote Reaktionsflüssigkeit destilliert, wobei man zwischen 104° und 107°/12 Torr eine hellgelbe Fraktion erhält. Die zu hoch gefundenen C- und O-Werte weisen darauf hin, daß nicht ganz einheitlich 3 Wasserstoffatome substituiert wurden.



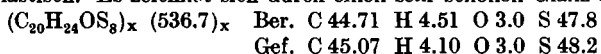
α - $[\alpha'$ -Chlor-äthylmercapto]-acetessigester (XXI): Bei molarer Umsetzung von II mit Acetessigester erhält man als primäres Reaktionsprodukt α - $[\alpha'$ -Chlor-äthylmercapto]-acetessigester, welcher infolge seiner Unbeständigkeit nur sehr ungenaue Analysenwerte liefert.



α -[Vinylmercapto]-acetessigester (XXII): Wird XXI 15 Stdn. auf 65° erwärmt, so ist das erhaltene dunkelrote Öl chlorfrei. Bei der Destillation erhält man nach einem geringen Vorlauf eine einheitlich siedende Fraktion, die bei 115°/18 Torr als ein gelbes bewegliches Öl übergeht.

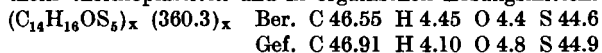


Methyläthylketon-Harz: Zu 7.2 g Methyläthylketon läßt man bei 30° 39.3 g II langsam zutropfen. Die Lösung färbt sich bei starker HCl-Abspaltung bald dunkel, so daß man am Ende der Reaktion ein dunkelbraunes, schon etwas viskoses Öl erhält. Beim Abdestillieren der flüchtigen schwefelhaltigen Bestandteile kann keine einheitlich siedende Fraktion gewonnen werden, doch läßt sich das verbliebene zähe, chlorhaltige Öl durch Erhitzen im Ölbad auf etwa 100° nach einigen Stunden in ein chlorfreies Polymerisat überführen, dessen Analyse dafür spricht, daß sämtliche Wasserstoffatome substituiert wurden. Das schwarze Harz ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln und nicht thermoplastisch. Es zeichnet sich durch einen sehr schönen Glanz aus.



Methyl-vinylketon-Harz: Bei der Zugabe von 39.3 g II zu 7 g Methylvinylketon erhält man ein dunkelrotes, viskoses Öl, welches Chlorwasserstoff abspaltet und dabei in zunehmendem Maße dickflüssig wird. Aus diesem Gemisch schwefelhaltiger Verbindungen läßt sich neben anderen flüchtigen Bestandteilen in reinem Zustand nur das schon bekannte Methyl- $[\alpha$ -chlor-äthyl]-keton gewinnen, welches durch Anlagerung des aus der Reaktion stammenden Chlorwasserstoffs gebildet wurde und beim Sdp.₂₈ 40° übergeht.

Im Kolben bleibt ein Weichharz zurück, welches beim Erhitzen auf 100° unter Abgabe von Chlorwasserstoff weiterpolymerisiert und nach 4 Stdn. chlorfrei ist. Das Harz ist jetzt nicht mehr thermoplastisch und in organischen Lösungsmitteln unlöslich.



$[\alpha$ -N-Carbazolyl-äthyl]-[N-carbazolyl]-sulfid (XXIII): 8 g Carbazol werden in 125 cm Xylol in der Wärme gelöst. Dann gibt man unter Rühren 6.5 g II hinzu und erhitzt anschließend 1 Stde. auf dem Wasserbad auf 60°; ist dann noch Chlorwasserstoff-Entwicklung wahrzunehmen, so beläßt man die Reaktionsmischung noch weitere 30 Min. bei dieser Temperatur. Die zunächst hellrote Lösung wird dabei nahezu schwarz. Man kühlt nun ab, filtriert von nicht umgesetztem Carbazol ab und engt die Lösung

i. Vak. der Wasserstrahlpumpe ein. Dann läßt man einige Tage in der Kälte stehen, wobei sich aus der Lösung gelbe Kristalle ausscheiden, die aber noch nicht frei von Carbazol sind. Durch sehr häufiges Umlösen aus Äther erhält man schließlich das reine Produkt. Schmp. 212° (Zers.).

$C_{26}H_{20}N_2S$ (392.3) Ber. C 79.61 H 5.09 N 7.14 S 8.15
Gef. C 77.20 H 5.65 N 7.44 S 8.1

Polymeres [*N*-Carbazoly]-vinyl-sulfid: Bei der Umsetzung von Carbazol mit II entsteht neben XXIII ein Polymerisat, welches man als Hauptprodukt erhält, wenn man die Lösung von 8 g Carbazol in 125 ccm Xylol mit 6.5 g II 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß kocht. Man kühlt ab, filtriert, engt ein, filtriert nötigenfalls nochmals und destilliert dann das Lösungsmittel ab. Der schwarze Destillationsrückstand wird einige Male mit je 10 ccm Kohlenstofftetrachlorid ausgezogen; dann destilliert man das Lösungsmittel ab und beläßt das bei Raumtemperatur harte Harz noch 1 Stde. unter 12 Torr bei 80°, wodurch alle Lösungsmittelreste vollständig entfernt werden. Das Fortschreiten der Polymerisation läßt sich durch den Anstieg des Erweichungspunktes beobachten. Das auf diese Weise erhaltene braune Hartharz ist thermoplastisch und filmbildend, es löst sich gut in chlorierten Kohlenwasserstoffen und vielen anderen organischen Lösungsmitteln.

Ber. N 6.23 S 14.2 Gef. N 6.18 S 14.1

(α -[4-Dimethylamino-phenyl]-äthyl)-[4-dimethylamino-phenyl]-sulfid (XXIV): Zu einer Lösung von 12.1 g *N*-Dimethylanilin in 15 ccm Eisessig läßt man unter Rühren eine Lösung von 6.5 g II in 10 ccm Eisessig langsam zutropfen. Dabei tritt Farbänderung von Gelb über Grün nach Tiefdunkelgrün ein. Man rührt noch 1 Stde. bei 35° weiter und erhält nach der allmählichen Zugabe einer Lösung von 22.5 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Wasser ein rotes Öl, welches man in Äther aufnimmt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wird der Äther abgedampft und die nicht umgesetzten Anteile von *N*-Dimethylanilin i. Vak. abdestilliert. Schon während der Destillation scheiden sich die ersten gelben Kriställchen ab, und nachdem alles *N*-Dimethylanilin entfernt ist, erhält man einen dicken Brei gelbroter Kristalle, der durch ein schwarzes zähflüssiges Öl sehr verunreinigt ist. Man saugt scharf ab, trocknet auf Ton und kristallisiert dreimal aus Äthanol um. Man erhält so gelbe Nadeln vom Schmp. 123°, die sich in organischen Lösungsmitteln gut lösen.

$C_{18}H_{24}N_2S$ (300.5) Ber. C 71.78 H 8.06 N 9.5 S 10.7
Gef. C 71.62 H 7.74 N 9.87 S 10.8

Phenyl- α -phenäthyl-sulfid (XXV): In eine Lösung von 13.1 g II in 100 ccm Benzol gibt man in kleinen Anteilen unter Kühlung und häufigem Umschütteln 30 g Aluminiumchlorid. Unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung färbt sich das Reaktionsgemisch nach kurzer Zeit tief braun. Nach der Zugabe des gesamten Aluminiumchlorids läßt man mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr über Nacht stehen, destilliert dann etwa 50 ccm Benzol ab und gießt den braunen Rückstand auf Eiswasser. Das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd bringt man mit konz. Salzsäure in Lösung, setzt 20 ccm Äther hinzu, trennt die Benzol-Äther-Schicht ab, schüttelt mit verd. Natronlauge, trennt wieder ab und trocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers und der flüchtigen Bestandteile geht bei 30°/10 Torr ein gelbes Öl über, welches bisher nicht identifiziert werden konnte. Der Rückstand, eine dunkle, zähe Flüssigkeit, wird mit heißem Alkohol extrahiert. In der Kälte fallen gelbe Kristalle aus, die man aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 161°. Der Thioäther ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich, seine Lösungen fluorescieren stark.

$C_{14}H_{14}S$ (214.2) Ber. C 78.49 H 6.54 S 15.0 Gef. C 79.02 H 6.43 S 14.5

N,N'-Diphenyl-*N,N'*-bis-[α -chlor-äthylmercapto]-thioharnstoff-Dihydrochlorid (XXVI): 11.4 g ($\frac{1}{20}$ Mol) *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff, gelöst in 250 ccm Chloroform, werden mit 13.1 g II versetzt. Die Reaktionslösung wird dann 10 Min. kräftig geschüttelt, wobei sie sich auf etwa 40° erwärmt. Man läßt einige Stunden bei Raumtemperatur stehen und destilliert dann das Lösungsmittel ab. Es hinterbleibt ein hellgelbes, weiches Harz, aus dem nach einigen Stunden ein körniges Produkt auskristallisiert, das auf Ton ein nahezu weißes trockenes Pulver liefert. Der Versuch,

es aus Aceton umzukristallisieren, gelingt nicht immer, oft verzögert sich die Kristallisation hartnäckig und nach einigen Tagen ist es dann überhaupt nicht mehr möglich, ein krist. Produkt zu erhalten. Die Substanz ist löslich in Aceton, Methylenchlorid, Chloroform und Alkohol. Schmp. 132°.

$C_{17}H_{20}N_2Cl_4S_3$ (490.2) Ber. C 41.81 H 4.08 N 5.70 Cl 29.0 S 19.4
Gef. C 42.46 H 3.86 N 6.52 Cl 29.7 S 19.3

Polykondensat aus Diphenylthioharnstoff und II: Zu 22.8 g Diphenylthioharnstoff, gelöst in 120 ccm Tetrahydrofuran, gibt man 13.1 g II. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein goldgelbes, sehr klares, zähes Weichharz im Kolben zurück, welches durch 1stdg. Erwärmen auf 60°/12 Torr vollständig von letzten Anteilen Tetrahydrofuran befreit werden kann. Das Polykondensat ist bei Raumtemperatur fest, es erweicht bei etwa 60° und löst sich in Chloroform, Methylenchlorid, Äthylalkohol und Aceton. Wenig löslich ist es in Benzol, unlöslich in Kohlenstofftetrachlorid und Äther. Das Harz bildet einen sehr klaren und festen Film.

$(C_{15}H_{16}N_2Cl_2S_2)_x$ (359.2)_x Ber. C 50.13 H 4.46 N 7.80 Cl 19.8 S 17.8
Gef. C 51.84 H 5.16 N 7.50 Cl 14.7 S 17.4

Der zu niedrig gefundene Chlorwert erklärt sich vermutlich daraus, daß der bei der Umsetzung entstehende Chlorwasserstoff in geringem Maße entweicht, während der größere Teil als Hydrochlorid gebunden wird.

Polykondensat aus Diphenylguanidin und II: Man löst 21.1 g Diphenylguanidin in 200 ccm Chloroform und gibt zu dieser Lösung tropfenweise 13.1 g II. Die Reaktionsmischung erwärmt sich und wird dabei tief rot. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt ein sehr zähes, thermoplastisches, filmbildendes rotes Harz, das in Methylenchlorid und Chloroform leicht löslich, in Äther dagegen unlöslich ist. Mit Wasser quillt es sehr langsam und wird dabei undurchsichtig.

$(C_{15}H_{17}N_3Cl_2S)_x$ (342.1)_x Ber. C 52.63 H 4.98 N 12.29 Cl 20.7 S 9.3
Gef. C 52.29 H 5.27 N 12.33 Cl 20.4 S 9.1

Cyclohexanonharze (XXVII). – a) Weichharz: Zu einer Lösung von 9.8 g Cyclohexanon in 50 ccm Kohlenstofftetrachlorid läßt man 13.1 g II so langsam zutropfen, daß die Temperatur immer unter 40° bleibt. Dann läßt man die Reaktionsmischung 48 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Während dieser Zeit spaltet sich laufend Chlorwasserstoff ab. Die zunächst schwach gelbliche Lösung ist nach 6 Stdn. blutrot geworden, nach 48 Stdn. ist sie schwarz. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. geht beim Sdp.₄₅° ein farbloses Öl über, das chlorhaltig und sehr zersetzlich ist und bei Raumtemperatur in wenigen Minuten rot wird. Das Öl zersetzte sich bis zur Analyse vollkommen, obwohl es in einer Kohlensäure-Kältemischung aufbewahrt wurde.

Nach der vollständigen Abtrennung aller flüchtigen Bestandteile hinterbleibt ein dunkelrotes, chlorhaltiges Weichharz. Auf Grund des Chlorgehaltes von 6.6% dürfte das Polykondensat aus 5 Cyclohexanonresten aufgebaut sein. Die dafür berechneten und die gefundenen Werte sind:

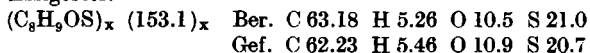
Ber. C 55.53 H 6.87 O 8.7 Cl 7.8 S 21.1 Gef. C 57.74 H 7.07 O 7.8 Cl 6.6 S 21.0

b) Hartharz: Man läßt zu 9.8 g Cyclohexanon 13.1 g II langsam ohne Kühlung zutropfen. Es tritt starke Erwärmung und heftige Chlorwasserstoff-Abspaltung ein, die durch Erhitzen auf dem kochenden Wasserbad in 20 Stdn. zu Ende geführt wird. Man erhält ein dunkles, sehr viskoses Öl, destilliert i. Vak. von wenig flüchtigen Bestandteilen ab, nimmt den Rückstand in Kohlenstofftetrachlorid auf, filtriert, dampft das Lösungsmittel ab und erhält so ein dunkelrotes, chlorfreies Hartharz, das in organischen Lösungsmitteln, besonders in chlorierten Kohlenwasserstoffen, gut löslich ist und thermoplastische Eigenschaften aufweist.

$(C_8H_{12}OS)_x$ (156.2)_x Ber. S 20.5 Gef. S 20.2

Phenol-Harze (XXVIII): Man gibt in eine auf 35° erwärmte Lösung von 9.4 g Phenol in 50 ccm Chloroform 13.1 g II. Es tritt heftige Reaktion ein unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Man destilliert nun vom Lösungsmittel ab und erwärmt das Reaktionsprodukt auf 60°. Dabei erhält man nach 5 Stdn. ein Weichharz von noch beträchtlichem Chlorgehalt (12.4%).

Zu einem nahezu chlorfreien Polykondensat gelangt man durch 5stdg. Erhitzen auf 100°. Das Harz ist hart und in den meisten organ. Lösungsmitteln unlöslich. Mäßig löslich ist es in Essigester.



47. Herbert Brintzinger und Hermann Schmahl: Reaktionen mit Chlormethylschwefelchlorid (VIII. Mitteil.*) über organische Schwefelchloride)

[Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V., Stuttgart]

(Eingegangen am 20. November 1953)

Es wird über Substitutions- und Additionsreaktionen des Chlormethylschwefelchlorids, über seine Oxydation, seine Umsetzung mit Mercaptanen, Grignard-Verbindungen und Estern sowie über Austauschreaktionen mit Metallalkoholaten und Metallsalzen berichtet.

In der VII. Mitteilung*) haben wir über Synthesen mit α -Chlor-äthylschwefelchlorid berichtet. Beim Arbeiten mit Chlormethylschwefelchlorid(I) fanden wir, wie wir z.Tl. schon früher¹⁾ mitgeteilt haben, neben analogen Reaktionsmechanismen eine Reihe weiterer Reaktionsmöglichkeiten, die zu neuen, interessanten Verbindungen geführt haben. Während beide Chloralkylschwefelchloride sowohl mono- als auch bifunktionell reagieren können, treten im Reaktionsverlauf doch zuweilen Unterschiede auf, die darin ihre Ursache haben, daß nach der Einführung des Chloralkylmercapto-Restes bei Anwendung des α -Chlor-äthylschwefelchlorids das C-ständige Chlor intramolekular mit dem Wasserstoff der benachbarten CH_3 -Gruppe unter Chlorwasserstoff-Abspaltung in Reaktion treten kann, bei Anwendung von Chlormethylschwefelchlorid dagegen das C-ständige Chlor einer weiteren Kondensation zur Verfügung steht. Da die Grundverbindung der chlorierten aliphatischen Schwefelchloride eine intramolekulare Reaktionsweise nicht zuläßt, können auch solche Reaktionspartner durch eine $-CH_2-S-$ Brücke miteinander verknüpft werden, die mit der homologen Verbindung einen Vinyl-thioäther ergeben.

Anlagerungsreaktionen: Chlormethylschwefelchlorid, $ClCH_2 \cdot SCl$ (I), lagert sich, ebenso wie α -Chlor-äthylschwefelchlorid*), bei gewöhnlicher Temperatur mit oder ohne Lösungsmittel an Styrol an. Es entsteht $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2Cl$ (II). Die rasch eintretende Entfärbung zeigt die Aufhebung der $-S-Cl$ -Bindung an.

Dabei bleibt noch zu klären, ob das erhaltene Produkt entspr. II geradkettig ist, oder ob die Thioäthergruppe sich an dem Kohlenstoffatom bildet, das dem aromatischen Kern benachbart ist.

*) VII. Mitteil.: H. Brintzinger u. H. Ellwanger, Chem. Ber. 87 [1954], voranstehend.

¹⁾ H. Brintzinger, K. Pfannstiel u. H. Koddebusch, Chem. Ber. 85, 389 [1949].