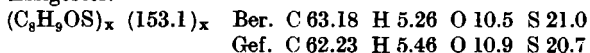


Zu einem nahezu chlorfreien Polykondensat gelangt man durch 5stdg. Erhitzen auf 100°. Das Harz ist hart und in den meisten organ. Lösungsmitteln unlöslich. Mäßig löslich ist es in Essigester.



47. Herbert Brintzinger und Hermann Schmahl: Reaktionen mit Chlormethylschwefelchlorid (VIII. Mittel.) 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.

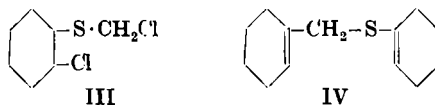
Anlagerungsreaktionen: Chlormethylschwefelchlorid, $ClCH_2 \cdot SCl$ (I), lagert sich, ebenso wie α -Chlor-äthylschwefelchlorid*), bei gewöhnlicher Temperatur mit oder ohne Lösungsmittel an Styrol an. Es entsteht $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2Cl$ (II). Die rasch eintretende Entfärbung 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. Mittel.: H. Brintzinger u. H. Ellwanger, Chem. Ber. 87 [1954], voranstehend.

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

Die Anlagerung von I an Cyclohexen führt zum Chlormethyl-[2-chlor-cyclohexyl]-sulfid (III). Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid reagieren beide Chloratome unter Bildung von Δ^1 -Cyclohexenylmethyl- Δ^1 -cyclohexenyl-sulfid (IV).

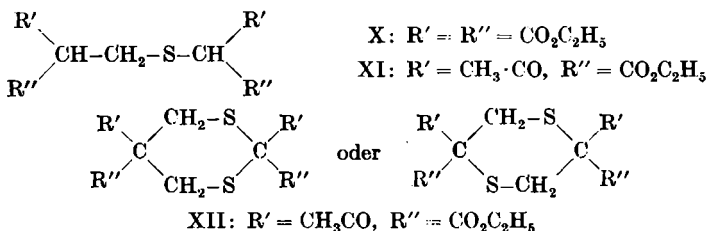


Zunächst war diese Reaktionsfolge dem als Lösungsmittel verwendeten Cyclohexan zugeschrieben worden, dessen Wirkung als Wasserstoffdonator bei Anlagerungen von Säurechloriden an Cyclohexen in der Literatur beschrieben ist. Aber auch mit Schwefelkohlenstoff als indifferentem Lösungsmittel wurden die gleichen Produkte erhalten. Daneben trat eine schwefelhaltigere, tiefer siedende Fraktion auf, deren Analysenergebnis einer Verknüpfung von zwei Cyclohexenmolekülen durch zwei $\text{CH}_2\text{-S}$ -Brücken entsprach. Ein endgültiger Strukturbeweis konnte für diese Verbindung noch nicht erbracht werden.

Oxydation des Chlormethylschwefelchlorids: I kann mit Salpetersäure in heißem Eisessig oder mit Perhydrol in absol. Äther oder Eisessig zum Chlormethylsulfonylchlorid, $\text{ClCH}_2\text{-SO}_2\text{Cl}$ (V), oxydiert werden.

Bildung von Disulfiden aus I: Die Bildung von Disulfiden kann nicht nur durch Ablösung des S-ständigen Chlors, z.B. mit Hg (siehe VII. Mitteil.), sondern auch durch Reaktion mit Mercaptanen herbeigeführt werden. Da in diesem Falle beide Chloratome von I reagieren, besitzen die erhaltenen Verbindungen neben der Disulfidbrücke noch eine Thioäthergruppe: $\text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{R}$.

R kann ein aliphatischer oder aromatischer Rest sein. Besonders in der aromatischen Reihe lassen sich bei Anwendung der Mercaptide bessere Ausbeuten erzielen. Wir haben nach diesen Methoden die Disulfide VI–IX erhalten.

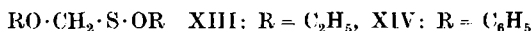


Umsetzung mit einer Grignard-Verbindung: Wie wir schon berichteten, reagiert α -Chlor-äthylschwefelchlorid sehr energisch mit metallorganischen Verbindungen. Es ist uns jetzt gelungen, aus Phenylmagnesiumbromid und I das auf anderem Wege schon gewonnene Phenyl-benzyl-sulfid in guter Ausbeute zu erhalten (siehe auch ²⁾). Wir haben mit dieser Synthese eine weitere brauchbare Methode, um zu asymmetrischen Thioäthern zu gelangen.

²⁾ H. Brintzinger, H. Schmahl u. H. Witte, Chem. Ber. 85, 338 [1952].

Umsetzung mit Malonester und Acetessigeste: Eine Verknüpfung zweier Estermoleküle durch eine $-CH_2-S-$ Brücke X und XI kann erreicht werden, wenn man die Natriumverbindungen in absol. Äther mit I umsetzt. Bei der Reaktion mit Natriumacetessigeste ist es überdies möglich, zwei $-CH_2-S-$ Brücken zwischen die Estermoleküle einzubauen (XII).

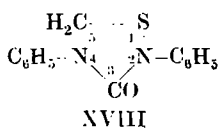
Austauschreaktionen mit Metallalkoholaten und Metallsalzen: Wird I mit Alkoholaten oder Phenolaten umgesetzt, so gelangt man, da beide Chloratome in Reaktion treten, zu teilweise wenig beständigen Alkoxy- bzw. Aryloxy-Sulfensäureestern:



Mit Kaliumcyanid in Eisessig gibt I bei zweimaligem Austritt von Kaliumchlorid unter Bildung einer Nitrilgruppe sowie einer Rhodanidgruppe Cyanomethylrhodanid, $NC \cdot CH_2 \cdot SCN$ (XV). Bei längerem Schütteln von Kaliumrhodanid in Benzol mit I erhält man goldgelbe Kristalle, deren Analyse zeigt, daß auch hier ein doppelter Austausch unter Bildung von Rhodanomethyl-sulfensäure-rhodanid, $NCS \cdot CH_2 \cdot S \cdot SCN$ (XVI), stattfand.

Umsetzungen mit Aminen: Läßt man in die ätherische Lösung eines Amins langsam I zutropfen, so reagiert dieses beidseitig unter Ausbildung einer $S-N$ -Bindung. Anilin z.B. liefert das phenylsubstituierte Sulfensäureamid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot S \cdot NH \cdot C_6H_5$ (XVII).

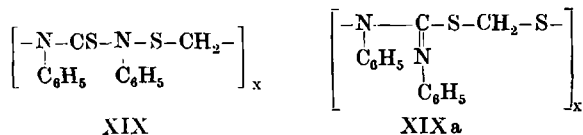
Zu einem interessanten heterocyclischen Ring (XVIII) kann man gelangen, wenn I mit Diphenylharnstoff umgesetzt wird.



Dieses N -phenylierte Sulfensäureamid ist als 3-Oxo-2.4-diphenyl-1.2.4-thiadiazolidin zu bezeichnen. Seine Grundverbindung läßt sich zum 2.6-Piperazin in Beziehung bringen, wenn man $-S-$ durch zwei $-CH_2-$ Gruppen ersetzt. Wir haben dieses

Sulfensäureamid unter analogen Reaktionsbedingungen erhalten, wie sie für die Darstellung von Diphenylbarbitursäure aus Malonylchlorid und Diphenylharnstoff in der Literatur beschrieben sind.

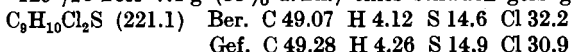
Mit Diphenylthioharnstoff als Reaktionskomponente konnten wir nur ein thermoplastisches Harz isolieren, dem die Konstitution XIX zukommen könnte. Nimmt man dagegen an, daß der Diphenylthioharnstoff in seiner Isoform reagiert, so ergibt sich für das Polykondensat die Struktur XIX a.



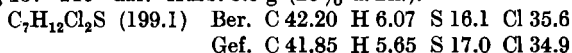
Beschreibung der Versuche

Chlormethyl- $[\beta$ -chlor- β -phenyl-äthyl]-sulfid (II): Zu einer Lösung von 10.5 g Styrol in 30 cm absol. Äther ließ man bei mäßigem Rühren langsam 11.7 g I zutropfen. Die Anlagerungsreaktion ist stark exotherm. Jeder zugesetzte Tropfen wurde sofort entfärbt. Gegen Ende der Zugabe färbte sich die Reaktionslösung schwach gelb. Dann

wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt und der Äther abgedampft. Der Rückstand lieferte bei 127–129°/16 Torr 7.4 g (33% d.Th.) eines schwach gelb gefärbten Öls.

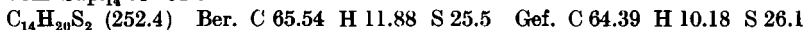


Chlormethyl-[2-chlor-cyclohexyl]-sulfid (III): 9.2 g Cyclohexen wurden in 30 ccm trockenem Chloroform gelöst und unter Rühren mit 11.7 g I versetzt. Unter starker Erwärmung der Reaktionslösung trat Entfärbung ein. Es wurde noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad belassen. Danach wurde mit Wasser gewaschen, die Chloroformlösung mit Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand destilliert. Der Thioäther stellt eine klare, gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₆ 137–140° dar. Ausb. 3.9 g (20% d.Th.).

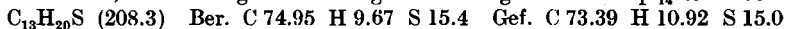


Δ^1 -Cyclohexenylmethyl- Δ^1 -cyclohexenyl-sulfid (IV): Zu einer auf –20° abgekühlten Lösung von 8.2 g Cyclohexen in 50 ccm Cyclohexan ließ man unter Rühren 5.9 g I langsam zutropfen und versetzt im Laufe einer Stunde mit insgesamt 26 g Aluminiumchlorid; dabei war zunächst noch keine Chlorwasserstoff-Abspaltung zu beobachten. Nach der Entfernung des Kältebades ließ man die Temperatur langsam ansteigen. Bei 40° erfolgte plötzlich eine starke Chlorwasserstoff-Entwicklung, die auf dem Wasserbad zu Ende geführt wurde. Die Reaktionslösung hatte sich in eine obere, hellbraune und eine untere, fast schwarze Schicht getrennt. Die untere Schicht wurde unter Rühren auf Eis gegeben und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Äthers destillierte man den Rückstand i. Vak. und erhielt als

1. Fraktion, Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}_2$ als hellgelbe, charakteristisch riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₄ 78–81°.

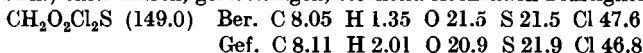


2. Fraktion, Verbindung IV als orangerote Flüssigkeit vom Sdp.₁₄ 155–160°



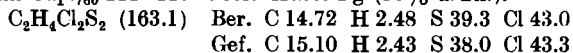
Die gleichen Reaktionsprodukte wurden erhalten, wenn an Stelle von Cyclohexan als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff verwendet wurde.

Chlormethyl-sulfonylchlorid (V): Zu 5.8 g I in 30 ccm Eisessig ließ man 11.4 g Perhydrol zutropfen. Unter Erwärmung erfolgte Entfärbung des Reaktionsgemisches. Dann wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Man schüttelte mehrmals mit Chloroform aus und wusch die vereinigten Chloroformlösungen mit Wasser. Danach wurde mit Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Bei der Destillation wurden beim Sdp.₁₆ 117–120° 2.8 g (35% d.Th.) einer klaren, gelbstichigen, stechend riechenden Flüssigkeit erhalten.



I konnte auch mit Salpetersäure zu Chlormethyl-sulfonylchlorid oxydiert werden.

Bis-chlormethyl-disulfid (VI): 50 g Quecksilber wurden mit 11.7 g I übergossen und 6 Stdn. geschüttelt. Nach kurzer Zeit trat Entfärbung ein. Es entstand eine grauschwarze Masse, aus der das Rohprodukt mit Äther aufgenommen wurde. Die Ätherlösung wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Das Öl ging beim Sdp.₇₆₀ 144–146° über. Ausb. 4 g (50% d.Th.).

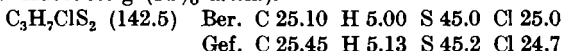


Bis-chlormethyl-disulfid (VI) entstand ebenfalls, wenn man die klassische Verseifungsreaktion der Sulfonylchloridgruppe mit Kaliumjodid auf I anwendete: 5 g I wurden gelöst in 40 ccm Kohlenstofftetrachlorid und 20 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser unter starkem Rühren zugegeben. Die Lösung wurde mehrere Stunden geschüttelt. Schließlich wurde die Kohlenstofftetrachloridschicht im Scheidetrichter abgetrennt und mit Natriumthiosulfatlösung bis zur völligen Entfärbung gewaschen. Nach dem Trocknen

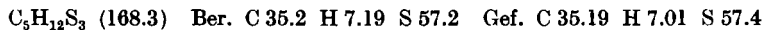
über Calciumchlorid wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand destilliert: Sdp.₇₆₀ 146° (Sdp.₁₆ 45–46°). Ausb. 1.9 g (60% d.Th.).

Chlormethyl-äthyl-disulfid (VII) und [Äthylmercapto-methyl]-äthyl-disulfid (VIII): Zu 12.4 g Äthylmercaptan in 20 ccm Kohlenstofftetrachlorid ließ man unter Kühlung 11.7 g I während 30 Min. zutropfen. Sodann erhitze man bis zur vollständigen Chlorwasserstoff-Abspaltung auf dem Wasserbad, gab die Reaktionslösung auf Wasser, trennte die Kohlenstofftetrachloridschicht ab und trocknete mit Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte die Destillation des Rückstandes 2 Fraktionen:

1. Chlormethyl-äthyl-disulfid (VII), Sdp.₁₆ 93–100°, eine gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Ausb. 1.8 g (14% d.Th.).



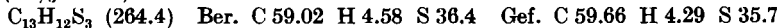
2. Die Verbindung VIII, Sdp.₁₆ 125–127°, ein tiefgelbes Öl. Ausb. 1.8 g (14% d.Th.).



[Äthylmercapto-methyl]-äthyl-disulfid (VIII) erhielten wir in besserer Ausbeute, wenn an Stelle des Äthylmercaptans Äthylmercaptid verwendet wurde.

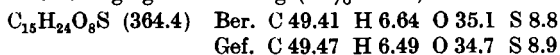
6.2 g Äthylmercaptan in 40 ccm Äthanol wurden mit 2.3 g Natrium versetzt. In die gekühlte Lösung ließ man 5.8 g I zutropfen, wobei sich die Lösung orangerot färbte. Nachdem man noch 1 Stde. gerührt hatte, wurde die Reaktionslösung mit Wasser geschüttelt; dabei setzte sich ein orangefarbenes Öl ab. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels destilliert. Neben Diäthylsulfid erhielten wir beim Sdp.₁₆ 124–125° die Verbindung VIII in einer Ausbeute von 2.5 g (30% d.Th.).

[Phenylmercapto-methyl]-phenyl-disulfid (IX): 11 g Thiophenol in 40 ccm Alkohol wurden unter Kühlung mit 2.3 g Natrium teilweise versetzt. Dann ließ man 5.85 g I langsam zutropfen. Es setzte sich ein weinrotes Öl ab. Man erhitze noch 30 Min. unter gutem Rühren auf dem Wasserbad, goß dann auf Wasser und nahm das sich abscheidende Öl mit Äther auf. Der Äther wurde abgedampft und der ölige Rückstand destilliert. Die Verbindung IX ging beim Sdp.₁₄ 198–200° über. In der Vorlage erstarrte das Destillat zu roten Kristallen, die nach dem Umkristallisieren bei 52° schmolzen. Ausb. 3.1 g (35% d.Th.).



Phenyl-benzyl-sulfid: Zu 2.8 g Magnesiumspänen ließ man nach und nach 17 g Brombenzol in 50 ccm absol. Äther zutropfen und gab unter Kühlung und fortwährendem Rühren 5.85 g I in 10 ccm absol. Äther zu; dann wurde 30 Min. unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und auf Eis gegossen. Das ausgefallene Magnesiumhydroxyd wurde mit 10 ccm konz. Salzsäure gelöst, die Ätherschicht abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers erhielten wir beim Sdp.₁₄ 60–90° einen größeren Vorlauf, beim Sdp.₁₄ 145–155° eine farblose Flüssigkeit, aus der in der Vorlage Phenyl-benzyl-sulfid auskristallisierte. Ausb. 2.4 g (55% d.Th.).

Methylen-mercapto-di-malonester X: Den aus 2.3 g Natrium und 16 g Malonester bereiteten Natriummalonester versetzte man allmählich mit 6 g I und erhitze auf dem Wasserbad unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wurde die rote Ätherlösung mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb eine rote, klare, angenehm riechende Flüssigkeit, die ohne Vorlauf bei Sdp.₁₄ 212° als goldgelbes Öl überging. Ausb. 3.4 g (21% d.Th.).



2.5-Diacetyl-1.3(bzw. 1.4)-dithian-dicarbonensäure-(2.5)-diäthylester XII und Methylen-mercapto-bis-acetessigester XI: 2.3 g Natrium wurden in 80 ccm absol. Äther eingepreßt und 13 g Acetessigester zugegeben. Nach beendigter Reaktion ließ man langsam unter Rühren 5.8 g I zutropfen und erhitze 30 Min. unter Rückfluß

auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionslösung auf Wasser gegossen, die Ätherschicht abgetrennt, gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abgedampft und der Rückstand destilliert. Wir erhielten zwei Fraktionen:

1. Verbindung XII, Sdp.₁₄ 100–110°.

$C_{14}H_{20}O_6S_2$ (348.4) Ber. C 47.96 H 6.33 O 27.4 S 18.3
Gef. C 47.94 H 6.97 O 28.1 S 16.8

2. Verbindung XI, Sdp.₁₄ 145–150°, eine ölige, orangefarbene Flüssigkeit.

$C_{13}H_{20}O_6S$ (304.4) Ber. C 51.28 H 6.63 O 31.5 S 10.5
Gef. C 50.94 H 6.91 O 31.1 S 11.0

Äthoxymethyl-sulfensäure-äthylester (XIII): In 60 ccm absol. Alkohol wurden 2.3 g Natrium gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung ließ man 5.9 g I langsam zutropfen. Nach 12stdg. Stehenlassen wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers erhielten wir beim Sdp.₇₆₀ 138–139° 1.4 g (24% d.Th.) eines farblosen Destillats.

$C_5H_{12}O_2S$ (136.2) Ber. C 44.06 H 8.89 O 23.5 S 23.5
Gef. C 44.42 H 9.35 O 23.3 S 21.0

Phenoxymethyl-sulfensäure-phenylester (XIV): Zu einer Lösung von 5.85 g I in 50 ccm absol. Äther wurden 11.6 g Natriumphenolat in kleinen Portionen zugegeben und die Mischung 2 Stdn. geschüttelt. Man filtrierte und ließ den Äther rasch abdunsten. Im Filtrat und vor allem im Filtrationsrückstand waren Harzanteile vorhanden. Der Rückstand wurde mit Hexan ausgezogen und umkristallisiert. Schmp. 168°. Ausb. 1 g (10% d.Th.).

$C_{13}H_{12}O_2S$ (232.3) Ber. C 67.20 H 5.21 O 13.8 S 13.8
Gef. C 66.91 H 4.89 O 13.1 S 14.4

Ließ man die unreinen Kristalle einige Zeit an der Luft stehen, so erfolgte Zersetzung und es trat Geruch nach Phenol auf.

Cyanomethylrhodanid (XV): Zu einer Lösung von 6 g I in 60 ccm Eisessig wurden unter Rühren innerhalb von 30 Min. 7 g gepulvertes Kaliumcyanid in kleinen Anteilen zugegeben. Die Lösung entfärbte sich unter starker Erwärmung, wurde aber bei weiterer Zugabe orangefarbig; sie wurde noch 30 Min. auf 80° gehalten, dann mit Wasser versetzt. Nach einigen Stunden hatte sich ein rotbraunes Öl abgesetzt. Es wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser nachgewaschen und die Ätherlösung mit Calciumchlorid getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb ein grauer krist. Rückstand, der auf Ton gestrichen und umkristallisiert wurde. Schmp. 96–98°.

$C_3H_2N_2S$ (98.1) Ber. C 36.70 H 2.05 N 28.56 S 32.7
Gef. C 37.10 H 2.08 N 27.80 S 32.9

Rhodanomethyl-sulfensäure-rhodanid (XVI): 6 g I wurden in 40 ccm Benzol gelöst und 9.7 g feingepulvertes Kaliumrhodanid zugegeben. Das Gemisch wurde 12 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, der Niederschlag abfiltriert und das Benzol i. Vak. abgezogen. Der zurückgebliebene Kristallbrei hinterließ auf Ton goldgelbe, in Wasser unlösliche Kristalle. Sie enthielten noch etwas Asche, so daß das Ergebnis der Analyse erst nach Berücksichtigung des Aschoanteils den berechneten Prozentanteilen nahekam.

Anilino-methyl-sulfensäureanilid (XVII): Zu 18.6 g Anilin in 40 ccm absol. Äther ließ man unter gutem Rühren 5.9 g I langsam zutropfen. Die Lösung färbte sich grün und Anilin-Hydrochlorid fiel aus. Es wurde noch einige Zeit unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt, die Reaktionslösung in Wasser gegossen, mehrmals nachgewaschen, die Ätherschicht abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand i. Vak. destilliert. Beim Sdp.₁₆ 74–75° erhielten wir 3.9 g (30% d.Th.) einer farblosen, unangenehm riechenden Flüssigkeit.

$C_{13}H_{14}N_2S$ (230.3) Ber. C 67.77 H 6.13 N 12.17 S 13.9
Gef. C 67.18 H 7.14 N 12.23 S 13.1

3-Oxo-2.4-diphenyl-1.2.4-thiodiazolidin (XVIII): 10.6 g Diphenylharnstoff wurden in der Hitze in 150 ccm Chloroform gelöst. Dazu ließ man 5.85 g I zutropfen

fen und erhitzte 4 Stdn. unter Rückfluß, wobei dauernd Chlorwasserstoff abgespalten wurde. Nach dem Erkalten der Lösung wurden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert, gewaschen und aus Tetrahydrofuran umgelöst. Sie waren in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Schmp. 298–299°. Ausb. 4 g (25% d.Th.).

$C_{14}H_{12}ON_2S$ (256.3) Ber. C 65.57 H 4.72 O 6.2 N 10.93 S 12.5
Gef. C 62.96 H 4.41 O 8.0 N 10.37 S 13.9

Diphenylthioharnstoff-Harz (XIX oder XIXa): 12.2 g Diphenylthioharnstoff, gelöst in 100 ccm Chloroform, wurden mit 5.9 g I tropfenweise versetzt. Dann wurde 4 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, wobei starke Chlorwasserstoff-Abspaltung auftrat. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein Weichharz zurück, dessen Analysenwerte auf die im theoret. Teil beschriebenen Formeln schließen lassen.

$(C_{14}H_{12}N_2S_2)_x$ (272.4)_x Ber. C 61.71 H 4.44 N 10.29 S 23.6
Gef. C 60.17 H 4.22 N 9.90 S 22.5

48. Herbert Brintzinger, Malte Langheck und Hans Ellwanger: Alkylendischwefelchloride (IX. Mittel.*) über organische Schwefelchloride)

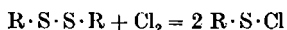
[Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e. V., Stuttgart]

(Eingegangen am 16. Juni 1953)

Alkylendischwefelchloride, Cl-S-R-S-Cl, außerordentlich reaktionsfähige, bifunktionelle Verbindungen, konnten durch chlorierende Spaltung cyclischer aliphatischer Disulfide erhalten werden. Sie eignen sich für zahlreiche Kondensations- und Polykondensations- sowie Additions- und Polyadditionsreaktionen.

Die sehr große Reaktionsfähigkeit der Schwefelchloridgruppe im Methyl- und Äthylschwefelchlorid sowie im Chlormethyl- und α -Chlor-äthylschwefelchlorid legte den Gedanken nahe, die Synthese von Verbindungen mit zwei endständigen Schwefelchloridgruppen zu versuchen, da von diesen aus sich die Darstellung zahlreicher neuer schwefelhaltiger, insbesondere makromolekularer Verbindungen ermöglichen lassen mußte.

Durch die sinngemäße Übertragung des von uns¹⁾ entwickelten Verfahrens zur Darstellung von Alkylschwefelchloriden durch Chlorierung von Dialkyl-disulfiden bei tiefer Temperatur:



auf die Tieftemperaturchlorierung von cyclischen Disulfiden gelang die Synthese von Alkylendischwefelchloriden, wie Trimethylen-dischwefelchlorid (I) und Tetramethylen-dischwefelchlorid (II).

Beide Alkylendischwefelchloride sind sehr leicht zersetzlich; schon beim Versuch ihrer Isolierung tritt bei Raumtemperatur nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum Zersetzung ein. Wir stellten daher beide Verbindungen in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Chloroform, bei -20° her, bewahrten sie gelöst auf und verwendeten sie in dieser Lösung. Zur Identifizierung von I und II dienten uns zahlreiche Umsetzungen, u. a.

*) VIII. Mittel.: H. Brintzinger u. H. Schmahl, Chem. Ber. 87, 314 [1954], voranstehend.

¹⁾ H. Brintzinger und Mitarbb., Dissertat. K. E. Kling, Jena, 1945. Chem. Ber. 83, 87 [1950]; 85, 338, 455 [1952]; Angew. Chem. 64, 393 [1952].