

fen und erhitze 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)<sub>x</sub> 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)

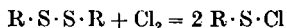
[Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e. V., Stuttgart]

(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  $\alpha$ -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 uns<sup>1)</sup> 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  $-20^\circ$  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.

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

die Reaktion mit Kaliumcyanid<sup>2)</sup>, die zu den entsprechenden bekannten Alkylendirhodaniden führte.

Bevor wir die Reaktionen von I und II beschreiben, berichten wir über die Vorstufen der Alkylendischwefelchloride.

Während L. Hagelberg<sup>3)</sup> nicht entscheiden konnte, ob das bei der Behandlung von Trimethylen-dirhodanid mit alkohol. Kalilauge erhaltene Reaktionsprodukt monomer oder dimer war, konnten wir durch Mol.-Gew.-Bestimmung die dimere Formel III sicherstellen. Tetramethylen-dirhodanid liefert mit Kalilauge dagegen das bisher noch nicht beschriebene monomolekulare Cyclo-tetramethylendisulfid (IV).

Bei der Umsetzung von Dirhodaniden, die mehr als vier Methylengruppen enthalten, z. B. von Hexamethylen-dirhodanid mit Kalilauge kam es nicht mehr zur Bildung ringförmiger Verbindungen, sondern es entstanden polykondensierte Disulfide mit endständigen Rhodangruppen, z. B. Bis- $[\omega$ -rhodano-hexyl-mercapto]-polyhexamethylendisulfid (V) von paraffinähnlicher Konsistenz, wobei x bei etwa 14 liegen dürfte. Chloriert man die Lösung dieser Polydisulfide bei tiefer Temperatur in einem geeigneten Lösungsmittel, so wird die Disulfid-Gruppe chlorierend gesprengt, so daß unter Abbau des großen Moleküls auch in diesem Fall Alkylendischwefelchloride, z. B. Hexamethylen-dischwefelchlorid entstehen. Allerdings sind die aus den Polykondensaten erhaltenen Alkylendischwefelchloride meist nicht ganz rein, da das Polykondensat nicht so rein dargestellt werden kann, wie die durch Destillation erhaltbaren cyclischen Disulfide, und es außerdem noch Rhodanid-Endgruppen besitzt.

Die charakteristischen verschiedenartigen Reaktionsmöglichkeiten der Alkylschwefelchloride (siehe Mitteil. I–VIII) zeigen in vielen Fällen auch die Alkylendischwefelchloride. So erhielten wir aus II durch Oxydation mit Salpetersäure<sup>2)</sup> Tetramethylen-disulfochlorid (VI). Beim Einleiten von Äthylen in die ätherische Lösung von II lagert sich Äthylen an beide Schwefelchlorid-Gruppen an unter Bildung von Tetramethylen-bis- $[\beta$ -chlor-äthylsulfid] (VII).

Auch bei der Einwirkung von Cyclohexen auf II im Mol.-Verhältnis 2:1 entfärbt sich das gelbe Dischwefelchlorid und es entsteht eine Verbindung, die das Tetramethylen-bis-[2-chlor-cyclohexylsulfid] (VIII) sein dürfte.

Wir konnten VIII nicht in reinem Zustand gewinnen, da sich das viskose Öl auch im hohen Vakuum nicht destillieren ließ. Auf Grund analoger Reaktionen mit einfachen Alkylschwefelchloriden kann aber mit einiger Sicherheit auf die Formel VIII geschlossen werden.

Die Alkylendischwefelchloride lassen sich durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff polykondensieren. Unter Abspaltung von Chlorwasserstoff bilden sich nichtdestillierbare, hochviskose Polykondensate, die durch den Einbau von einem oder zwei Schwefelatomen als Brückenglieder zwischen je zwei Alkyldischwefelresten entstanden sind. So erhielten wir aus II und Schwefelwasserstoff ein Polykondensat, welches, wie die Analyse ergibt, vorwiegend ein Poly-[tetramethylen-trisulfid] (IX) vorstellen dürfte\*). Arbeitet man unter anderen Reaktionsbedingungen, so können auch Tetrasulfidbrücken gebildet werden. Während II in verhältnismäßig konzentrierter

<sup>2)</sup> H. Brintzinger u. M. Langheck, VI. Mitteil., Chem. Ber. 86, 557 [1953].

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 1083 [1890]; Beilstein, Bd. XIX, S. 434.

\*) In einer analogen Reaktion entsteht aus Phenylschwefelchlorid und Schwefelwasserstoff das Diphenyl-trisulfid in sehr unreinem Zustand. H. Lecher, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 417 [1925].

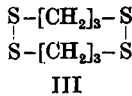
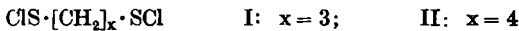
ätherischer Lösung mit Schwefelwasserstoff umgesetzt wurde, haben wir I in sehr verdünnter Chloroform-Lösung zur Reaktion gebracht. Die Analyse ergab für das Polycondensat die Zusammensetzung  $[-(\text{CH}_2)_3\text{-S}_4\text{-}]_x$  (X), wobei das vierte Schwefelatom aus einer Nebenreaktion herrühren kann.

Möglicherweise aber bildet sich zunächst aus 1 Mol. I und 2 Moll.  $\text{H}_2\text{S}$  unter Abspaltung von zwei Chlorwasserstoffmolekülen ein sehr unbeständiges Trimethylen-dithiodimercaptan,  $\text{HS}\cdot\text{S}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{S}\cdot\text{SH}$ , das schon durch Luftsauerstoff zu X oxydiert werden könnte.

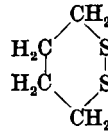
In früheren Arbeiten haben wir über Umsetzungen des Cyclohexanons mit Chloralkyl-schwefelchloriden berichtet: Es werden zahlreiche Cyclohexanongruppen je nach den Mol.-Verhältnissen der Reaktionspartner entweder durch je eine oder durch je zwei Alkyl-Schwefelbrücken verbunden. Die Reaktion verläuft außerordentlich stürmisch unter Bildung thermoplastischer, filmbildender Harze. Auch bei Anwendung der Alkylendischwefelchloride gelangt man mit Cyclohexanon in sehr heftiger Reaktion zu linearpolycondensierten Makromolekülen, wobei nicht nur jeweils die vier zur Ketogruppe  $\alpha$ -ständigen, besonders leicht beweglichen Wasserstoffatome des Cyclohexanons reagieren, sondern, wie die Analyse zeigt, darüber hinaus noch ein weiteres Wasserstoffatom durch eine Schwefelalkylgruppe substituiert wird.

Es erscheint uns möglich, daß es sich dabei um das zur Carbonylgruppe para-ständige H-Atom handelt, welches wohl aus rein sterischen Gründen vor den meta-ständigen H-Atomen bevorzugt substituiert wird.

Interessant ist auch die Reaktion von I mit Acetylen, da hier durch Polyaddition ein hochviskoses Öl gebildet wird; dieses kann in ein gummiartiges Produkt übergeführt werden, welches bei weiterem Erhitzen ein Hartharz ergibt.



III



IV



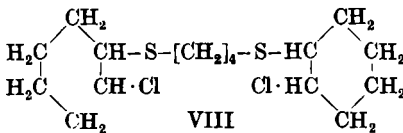
V



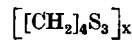
VI



VII



VIII



IX

Über Untersuchungen, die Polyadditionsreaktionen zum Gegenstand hatten, sowie solche, bei denen an Stelle von Acetylen Dichloracetylen,  $\text{CCl}:\text{CCl}$ , sowie am Kohlenstoff chlorierte Alkylendischwefelchloride angewandt wurden, wird besonders berichtet werden.

## Beschreibung der Versuche

Bis-trimethylen-1.2.6.7-tetrasulfid (III): Aus Trimethylen-dirhodanid und Kaliumhydroxyd nach wenig modifizierten Angaben von L. Hagelberg<sup>3)</sup>. Die Mol.-Gew.-Bestimmung ergab für III: 211, danach errechnet sich die Formel  $C_6H_{12}S_4$  (212,5).

Trimethylen-dischwefelchlorid (I): Eine in der Wärme hergestellte Lösung von 10,6 g gepulverter Verbindung III in 150 ccm Chloroform kühlt man schnell auf  $-20^\circ$  ab, wodurch III in sehr feiner Verteilung wieder ausfällt. In diese Suspension läßt man bei  $-20^\circ$  13,5 g Sulfurylchlorid langsam eintropfen, wobei durch kräftiges Rühren für dauernde Durchmischung zu sorgen ist. Die Suspension löst sich im Verlaufe der Umsetzung, zugleich fällt eine gelbe Zwischenverbindung aus, die bei Erhöhung der Temperatur auf  $0^\circ$  unter Bildung von I in Lösung geht. Bei dieser Temperatur ist die Lösung von I einige Zeit, bei tieferer Temperatur dagegen gut beständig; sie zeigt die charakteristische orangefelbe Farbe der Schwefelchloride sowie deren unangenehmen stechenden Geruch.

Die Chlorierung von III kann auch mit Chlor durchgeführt werden, wenn die Gewichtszunahme dauernd kontrolliert wird. Besser arbeitet man aber so, daß man eine Lösung von Chlor in Chloroform oder in Kohlenstofftetrachlorid in die Suspension von III eintropfen läßt.

Cyclo-tetramethylen-disulfid (IV): Einer Lösung von 43 g Tetramethylen-dirhodanid (aus Tetramethylen-1.4-dibromid und Kaliumrhodanid) in 100 ccm Methanol wird unter Kühlen und Rühren eine Lösung von 30 g Kaliumhydroxyd in 150 ccm Methanol langsam zugefügt. Die Mischung wird  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad bei  $40^\circ$  gehalten. Nach dem Erkalten filtriert man vom Niederschlag ab, gießt das Filtrat auf Eiswasser, nimmt die ölige Flüssigkeit (u. U. auch Flocken) in Benzol oder Kohlenstoff-tetrachlorid auf, trennt von der wäßrigen Phase ab, trocknet, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und destilliert i. Vak. Unangenehm dumpf riechende, fettige Nadeln vom Smp.  $29^\circ$  und Sdp.<sub>14</sub>  $80^\circ$ . Leicht löslich in Benzol, löslich in Kohlenstofftetrachlorid und Äther.

$C_4H_8S_2$  (120,2) Ber. C 39,94 H 6,70 S 53,3

Gef. C 40,01 H 6,87 S 53,1 Mol.-Gew. (nach Rast) 120,7, 119,1

Tetramethylen-dischwefelchlorid (II): Man leitet in die Lösung von 24 g Cyclo-tetramethylen-disulfid (IV) in 150 ccm Äther oder Chloroform bei  $-20^\circ$  langsam trockenes Chlor ein bis zu einer Gewichtszunahme von 13,8 g. Auch hier beobachtet man, wie bei der Darstellung von I, ein unlösliches, gelbes Zwischenprodukt, welches bei etwa  $0^\circ$  in Lösung geht. Die Lösung von II muß in der Kälte aufbewahrt werden.

Die Zersetzlichkeit der Substanzen I und II erlaubte ihre Isolierung nicht, so daß physikalische Daten und Analyse nicht angegeben werden können. Die Umsetzungsprodukte bestätigen aber, daß es sich um I bzw. II handelt.

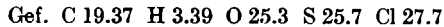
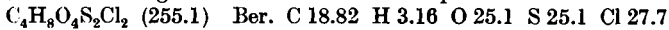
Bis-[ $\omega$ -rhodano-hexyl-mercapto]-poly-hexamethylen-disulfid (V): Eine Lösung von 50 g Hexamethylen-dirhodanid (aus 1,6-Dibromhexan und Kaliumrhodanid) in 200 ccm Methanol versetzt man langsam unter Kühlen und Rühren mit einer Lösung von 40 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Methanol, worauf die Mischung noch längere Zeit unter Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt wird. Den ausgeschiedenen Niederschlag trennt man noch warm durch Filtration ab, gießt das Filtrat in kaltes Wasser, wäscht mit viel warmem Wasser und verd. Methanol und nimmt dann mit Benzol auf. Nach dem Trocknen wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das Reaktionsprodukt noch mehrere Stunden bei  $100$ – $120^\circ$  i. Vak. der Ölpumpe gehalten. Die noch warme Masse wird dann auf eine Tonplatte gegossen, wo sie nach dem Erkalten wachsartig erstarrt. Weiße, undurchsichtige, wachsartige Masse von dumpfem Geruch; in Benzol leicht, in Äther und Chloroform schwerer löslich. Die kryoskop. Mol.-Gew.-Bestimmung ergab 2400. Danach errechnet sich etwa folgende Formel:

$(C_6H_{12}S_2)_{14}(C_7H_{12}NS_2)_2$  (2423,1) Ber. C 48,53 H 7,98 N 1,15 S 42,3

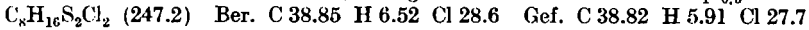
Gef. C 49,15 H 7,80 N 0,56 S 42,8

Tetramethylen-disulfochlorid (VI): Zu der Lösung von II (etwa  $\frac{1}{10}$  Mol) in Äther oder Chloroform gibt man bei  $0^\circ$  unter Rühren tropfenweise 5 ccm konz. Salpetersäure und läßt das Reaktionsgemisch so lange stehen, bis nahezu völlige Aufhellung ein-

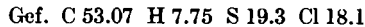
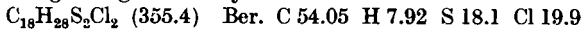
getreten ist. Man trocknet nun mit Calciumchlorid und zieht das Lösungsmittel ab, wobei nadelförmige Prismen auskristallisieren, die aus Äther nochmals umkristallisiert werden. Farblose, in Äther wenig lösliche Nadeln vom Schmp. 78°.



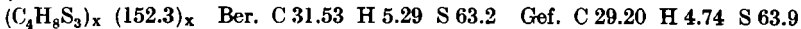
Tetramethylen-bis- $[\beta$ -chlor-äthylsulfid] (VII): In die ätherische Lösung von II leitet man bei Raumtemperatur langsam trockenes Äthylen ein bis die Lösung völlig farblos geworden ist. Nun erwärmt man kurze Zeit unter Rückfluß, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und destilliert i. Vak. Gelbes, unangenehm riechendes Öl vom Sdp.<sub>0.5</sub> 160–170°.



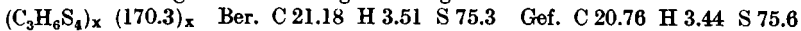
Tetramethylen-bis- $[\alpha$ -chlor-cyclohexylsulfid] (VIII): Zu der ätherischen Lösung von II läßt man unter Rühren bei  $-15^\circ$  soviel Cyclohexen zutropfen bis Entfärbung eingetreten ist. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und überschüss. Cyclohexens verbleibt eine viskose Flüssigkeit, die sich nicht ohne Zersetzung destillieren ließ. Um das Öl von allen flüchtigen Bestandteilen zu befreien, hält man es längere Zeit i. Vak. bei  $120^\circ$ . Das unreine VIII ergab folgende Analyse:



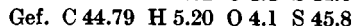
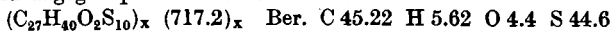
Poly-[tetramethylen-trisulfid] (IX): Zu dem in Äther gelösten II leitet man unter Kühlen langsam trockenen Schwefelwasserstoff, wobei sich Chlorwasserstoff abspaltet. Nach Beendigung der Reaktion wird unter weiterem Durchleiten von Schwefelwasserstoff gelinde erwärmt, dann von etwa ausgefallenem Schwefel abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der nicht destillierbare Rückstand wird noch längere Zeit bei  $100^\circ$  i. Vak. belassen. Rotbraunes harzartig zähes Öl, leicht löslich in Tetrahydrofuran, schwerer löslich in Benzol.



Poly-[trimethylen-tetrasulfid] (X): In eine Lösung von I in 150 ccm Chloroform (aus 10 g III bereit) leitet man bei  $5^\circ$  langsam Schwefelwasserstoff ein, wobei unter Chlorwasserstoff-Abspaltung eine heftige Reaktion stattfindet. Nach Beendigung derselben wird die gelbe Lösung auf die Hälfte eingeeengt und filtriert. Das Filtrat wird bis zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. destilliert, wobei ein bei  $40^\circ$  sehr dickflüssiges Öl, das bei Raumtemperatur zäh und plastisch wird, verbleibt und das sich in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löst.



Polykondensat aus Trimethylen-dischwefelchlorid (I) und Cyclohexanon (XI): Man läßt in eine Lösung von I in 150 ccm Chloroform (aus 10 g von III hergestellt) langsam 9.8 g Cyclohexanon unter Rühren bei  $-15^\circ$  eintropfen. Nach der Entfernung des Kältebades beginnt schon bei  $-8^\circ$  die Chlorwasserstoff-Entwicklung, die bei Raumtemperatur auch nach 5 Stdn. noch anhält. Man erhitzt deshalb bis zur Beendigung der Reaktion unter Rückfluß, destilliert dann das Lösungsmittel ab und erhält ein Weichharz, das in Methylenchlorid und Chloroform gut löslich, in Aceton, Alkohol und Kohlenstofftetrachlorid dagegen praktisch unlöslich ist.



Polyadditionsverbindung aus Trimethylen-dischwefelchlorid (I) und Acetylen: In eine frisch bereitete Lösung von I (aus 10 g III) wird während 5 Stdn. ein mit konz. Schwefelsäure, Natriumhydroxyd und Diphosphorpentoxyd getrockneter Acetylen-Strom eingeleitet. Die Temperatur beträgt zunächst  $-15^\circ$ , erst gegen Ende des Einleitens arbeitet man bei Raumtemperatur. Nach dem Abtreiben des Lösungsmittels hinterbleibt ein hochviskoses Öl, welches in der Wärme Chlorwasserstoff abgibt und nach einiger Zeit plötzlich stark aufschäumt. Nach Beendigung der Reaktion liegt ein elastisches gummiartiges Produkt vor, das in Chloroform gut löslich ist. Durch mehrstündiges Erhitzen auf  $140^\circ$  läßt sich das Produkt in ein schwarzes, glänzendes und sprödes Hartharz überführen, welches nicht thermoplastisch ist und sich in organischen Lösungsmitteln nicht löst.