

49. Herbert Brintzinger und Malte Langheck: Synthesen mit Alkylschwefelchloriden (X. Mittel.*) über organische Schwefelchloride)

[Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart]
(Eingegangen am 27. Juli 1953)

Einige weitere Alkylschwefelchloride werden beschrieben und mit diesen sowie mit Methyl- und Äthylschwefelchlorid eine Reihe neuer organischer Schwefelverbindungen dargestellt.

Propyl- (I), Isopropyl- (II) und Butylschwefelchlorid (III) wurden ähnlich wie das Methylschwefelchlorid und das Äthylschwefelchlorid gewonnen, indem aus den entsprechenden Rhodaniden mit methanolischer Kalilauge Cyanid abgespalten und das hierbei jeweils entstehende Dialkyldisulfid bei etwa -15° mit Chlor oder Sulfurylchlorid zum Alkylschwefelchlorid chloriert wurde. Dabei bildeten sich intermediär schwerlösliche Zwischenverbindungen in Form hellgelber, amorpher Niederschläge.

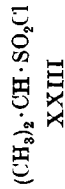
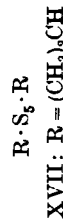
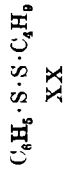
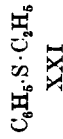
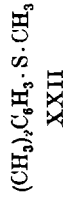
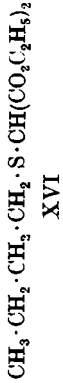
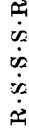
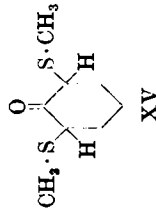
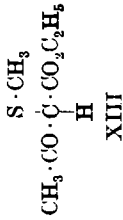
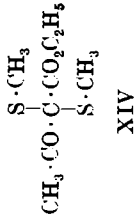
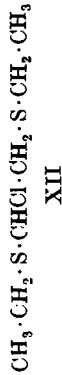
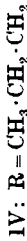
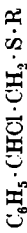
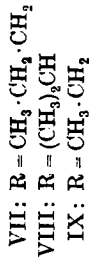
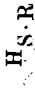
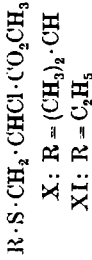
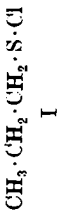
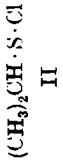
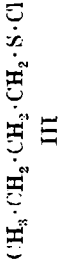
Chloriert man mit der berechneten Menge Chlor oder Sulfurylchlorid weiter, so erhält man die entsprechenden Chloralkylschwefelchloride, über die später ausführlich berichtet werden wird.

I, II und III verhalten sich hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit ähnlich wie Methylschwefelchlorid und Äthylschwefelchlorid: Sie lagern sich an Doppel- und Dreifachbindungen an und reagieren mit Verbindungen, die bewegliche Wasserstoffatome besitzen, unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung der entsprechenden Thioäther. Im Falle der weniger beweglichen Kernwasserstoffatome von Aromaten erfolgt diese Reaktion allerdings nur i. Ggw. von Friedel-Crafts-Katalysatoren. Durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, erhält man die Sulfochloride; durch die Umsetzung mit Kaliumcyanid werden die entsprechenden Alkylrhodanide, mit Kaliumrhodanid die Alkylschwefelrhodanide erhalten usw.

So lagern sich z. B. I, II und III an Styrol an und bilden hierbei [α -Chlor- β -*n*-propylmercapto-äthyl]-benzol (IV)¹⁾ bzw. die entsprechende Isopropyl-(V) bzw. *n*-Butyl-Verbindung (VI). Bei der Anlagerung von I, II bzw. von Äthylschwefelchlorid an Cyclohexen entstehen die entsprechenden Alkyl-[2-chlorcyclohexyl]-sulfide (VII). Aus Acrylsäure-methylester und II bzw. Äthylschwefelchlorid werden α -Chlor- β -isopropylmercapto-propionsäure-methylester (X) bzw. die entsprechende Äthylmercapto-Verbindung (XI) erhalten, während beim Einleiten von Äthylen in Äthylschwefelchlorid Äthyl-[β -chlor-äthyl]-sulfid entsteht, das, wenn nicht gekühlt wird – während der Reaktion – unter HCl-Abspaltung mit noch vorhandenem $C_2H_5 \cdot S \cdot Cl$ reagiert und Äthyl-[β -chlor- β -äthylmercapto-äthyl]-sulfid (XII) bildet. Läßt man Methylschwefelchlorid auf Acetessigeste im Mol.-Verhältnis 1:1 bzw. 2:1 einwirken, so gewinnt man α -Methylmercapto- β -keto-buttersäure-äthylester (XIII) bzw. α,α -Bis-methylmercapto- β -ketobuttersäure-äthylester (XIV). Die Re-

*) IX. Mittel. Chem. Ber. 87, 320 [1954], voranstehend.

¹⁾ Die Stellung des Chlors und der Propylmercapto-Gruppe ist noch nicht sichergestellt; es könnte auch [α -*n*-Propylmercapto- β -chlor-äthyl]-benzol entstanden sein.



aktion von 2 Moll. Methylschwefelchlorid mit 1 Mol. Cyclohexanon liefert 1.3-Bis-methylmercapto-cyclohexanon-(2) (XV). Aus III und Malonsäure-diäthylester wird *n*-Butylmercapto-malonsäure-diäthylester (XVI) erhalten.

II, III und Äthylschwefelchlorid reagieren mit Schwefelwasserstoff, wobei mit II neben überdestillierendem Di-isopropyl-trisulfid auch Di-isopropyl-pentasulfid (XVII) als nicht destillierbares Öl entsteht, während sich mit III bzw. mit Äthylschwefelchlorid Di-*n*-butyl-trisulfid (XVIII) bzw. Diäthyl-trisulfid (XIX), wie erwartet, bilden.

Die Einwirkung von III auf Thiophenol führt zur Bildung von *n*-Butylphenyl-disulfid (XX).

In Gegenwart von Aluminiumchlorid als Katalysator liefert Äthylschwefelchlorid mit Benzol Äthyl-phenyl-sulfid (XXI) und Methylschwefelchlorid mit *m*-Xylol das Methylmercapto-*m*-dimethylbenzol (XXII), wobei die Stellung der Methylmercaptogruppe noch nicht ermittelt ist.

Oxydiert man II mit Salpetersäure, so entsteht Isopropyl-sulfochlorid (XXIII).

Beschreibung der Versuche

Alkylschwefelchloride

n-Propylschwefelchlorid (I): Über 30 g *n*-Dipropyldisulfid wird ein langsame, trockener Chlorstrom bei -50 bis -60° geleitet, bis 14 g Chlor aufgenommen sind, worauf i. Vak. destilliert wird. Orangefarbene, stechend riechende, in den gebräuchlichen indifferenten organischen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeit; Sdp.₃₅ $32-34^\circ$.

C_3H_7SCl (110.6) Ber. C 32.58 H 6.38 S 28.9 Cl 32.0

Gef. C 33.06 H 6.40 S 28.9 Cl 32.1

Analog wurde Isopropylschwefelchlorid (II) erhalten; Sdp.₄₅ 36° .

C_3H_7SCl (110.6) Ber. C 32.58 H 6.38 S 28.9 Cl 32.0

Gef. C 33.02 H 6.38 S 28.7 Cl 32.0

Läßt man zu einer Lösung von 11.0 g Isopropylschwefelchlorid in 50 ccm Äther bei 0° unter Rühren 5 ccm konz. Salpetersäure zutropfen, so entsteht Isopropylsulfochlorid (XXIII). Man trocknet mit Calciumchlorid und destilliert i. Vak. Farbloses, stechend riechendes Öl vom Sdp.₁₁ $59-61^\circ$.

$C_3H_7O_2SCl$ (142.6) Ber. S 22.0 Cl 24.8 Gef. S 22.7 Cl 23.7

In derselben Weise entsteht *n*-Butylschwefelchlorid (III) aus Di-*n*-butyldisulfid; Sdp.₁₁ $30-31^\circ$.

C_4H_9SCl (124.6) Ber. C 38.55 H 7.27 S 25.7 Cl 28.4

Gef. C 38.72 H 7.30 S 25.1 Cl 28.4

Umsetzungen mit Styrol

[α -Chlor- β -*n*-propylmercapto-äthyl]-benzol (IV): Zu einer Lösung von 10.4 g Styrol in 50 ccm CCl_4 läßt man unter Rühren bei -5° C 11.0 g *n*-Propylschwefelchlorid langsam zutropfen. Man beläßt dann noch einige Zeit im Wasserbad bei etwa $35-40^\circ$, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert i. Vak.: Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 148° .

$C_{11}H_{16}SCl$ (214.8) Ber. C 61.52 H 7.04 S 14.9 Cl 16.5

Gef. C 61.56 H 6.97 S 14.8 Cl 16.0

Analog wurde [α -Chlor- β -isopropylmercapto-äthyl]-benzol (V) aus Isopropylschwefelchlorid erhalten; Sdp.₁₂ 147° .

$C_{11}H_{16}SCl$ (214.8) Ber. C 61.52 H 7.04 S 14.9 Cl 16.5

Gef. C 61.02 H 7.02 S 14.8 Cl 16.3

Zur Darstellung von [α -Chlor- β -*n*-butylmercapto-äthyl]-benzol (VI) läßt man in eine Lösung von 10.4 g Styrol in 50 ccm Äther unter Rühren bei -5 bis -10° 12.4 g Butylschwefelchlorid eintropfen. Man erwärmt noch einige Zeit auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Sdp.₁₃ 158°.

$C_{11}H_{17}SCl$ (228.8) Ber. C 63.00 H 7.49 S 14.0 Cl 15.5
Gef. C 63.08 H 7.44 S 14.0 Cl 15.1

Umsetzungen mit Cyclohexen

n-Propyl-[2-chlor-cyclohexyl-sulfid (VII): In eine Lösung von 16.4 g Cyclohexen in 30 ccm Äther läßt man unter Rühren bei -10° 22.0 g *n*-Propylschwefelchlorid tropfen. Man erhitzt dann noch einige Zeit am Rückflußkühler. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels destilliert man i. Vak.: farbloses, aromatisch riechendes Öl vom Sdp.₁₂ 119°.

$C_9H_{17}SCl$ (192.7) Ber. C 56.08 H 8.89 S 16.6 Cl 18.3
Gef. C 56.19 H 8.88 S 16.7 Cl 18.3

Isopropyl-[2-chlor-cyclohexyl]-sulfid (VIII): Mit Isopropylschwefelchlorid analog VII. Sdp.₁₂ 112°.

$C_9H_{17}SCl$ (192.7) Ber. C 56.08 H 8.89 S 16.6 Cl 18.3
Gef. C 56.44 H 9.04 S 16.6 Cl 18.2

Äthyl-[2-chlor-cyclohexyl]-sulfid (IX): Unter Verwendung von 19.3 g Äthylschwefelchlorid analog VII. Farbloses, terpeninartig riechendes Öl. Sdp.₁₄ 110°.

$C_8H_{15}SCl$ (178.6) Ber. C 53.74 H 8.46 S 17.9 Cl 19.8
Gef. C 53.96 H 8.67 S 17.9 Cl 19.8

Umsetzungen mit Acrylsäure-methylester

α -Chlor- β -isopropylmercapto-propionsäuremethylester (X): Zu einer Lösung von 8.6 g Acrylsäure-methylester in 30 ccm Äther werden unter Rühren bei -5° 11.0 g Isopropylschwefelchlorid tropfenweise gegeben. Man erwärmt hierauf noch kurz, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert i. Vak.: farbloses, thioesterähnlich riechendes Öl vom Sdp.₁₂ 101°.

$C_7H_{13}O_2SCl$ (196.7) Ber. C 42.75 H 6.66 O 16.2 S 16.3 Cl 18.0
Gef. C 42.86 H 6.62 O 15.8 S 16.3 Cl 18.4

α -Chlor- β -äthylmercapto-propionsäure-methylester (XI): Mit Äthylschwefelchlorid analog X. Farbloses, angenehm riechendes Öl vom Sdp.₁₂ 99–100°.

$C_6H_{11}O_2SCl$ (182.7) Ber. C 39.45 H 6.06 O 17.5 S 17.6 Cl 19.4
Gef. C 39.49 H 6.02 O 17.6 S 17.6 Cl 19.3

Äthyl-[β -chlor- β -äthylmercapto-äthyl]-sulfid (XII): Leitet man in 9.6 g Äthylschwefelchlorid—ohne zu kühlen—langsam einen trockenen Äthylenstrom ein, so entsteht zunächst $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, aus dem sich während der Reaktion HCl abspaltet, wobei noch nicht umgesetztes $C_2H_5 \cdot S \cdot Cl$ mit der entstehenden Doppelbindung in Reaktion tritt, so daß $C_2H_5 \cdot S \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$ entsteht. Farbloses, stechend riechendes Öl. Sdp.₁₃ 81°.

$C_6H_{13}S_2Cl$ (184.7) Ber. C 38.99 H 7.08 S 34.7 Cl 19.1
Gef. C 39.10 H 6.17 S 31.9 Cl 18.4

Leitet man bei -5 bis -10° Äthylen in Äthylschwefelchlorid ein bis zur völligen Entfärbung des Reaktionsprodukts, so erhält man Äthyl-[β -chlor-äthyl]-sulfid, $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Umsetzung mit Acetessig- und Malonester sowie mit Cyclohexanon

α -Methylmercapto- β -ketobuttersäure-äthylester (XIII): Läßt man zu Acetessigester im Mol.-Verhältnis 1:1 Methylschwefelchlorid bei Raumtemperatur zutropfen, erwärmt dann das Reaktionsgemisch noch einige Stunden am Rückflußkühler auf etwa 80°, bis keine HCl-Abspaltung mehr zu beobachten ist und destilliert

dann i. Vak., so geht nach nicht umgesetztem Acetessigester α -Methylmercapto- β -ketobuttersäure-äthylester über. Scharf esterartig riechendes, gelbliches Öl. Sdp.₁₄ 140°.

$C_7H_{12}O_3S$ (176.1) Ber. C 47.69 H 6.86 O 27.2 S 18.2
Gef. C 46.89 H 7.01 O 25.9 S 20.3

Führt man die voranstehend beschriebene Reaktion mit 2 Moll. Methylschwefelchlorid auf 1 Mol. Acetessigester durch, so erhält man beim Destillieren i. Vak. nach dem Übergehen von Acetessigester und etwas XIII α - α -Bis-methylmercapto- β -ketobuttersäure-äthylester (XIV). Gelbes, thioesterartig, jedoch nicht unangenehm riechendes Öl. Sdp.₁₄ 154°.

$C_8H_{14}O_3S_2$ (222.2) Ber. C 43.21 H 6.32 O 21.6 S 28.8
Gef. C 43.58 H 6.51 O 22.1 S 28.0

n-Butylmercapto-malonsäure-diäthylester (XVI): 12.4 g Butylschwefelchlorid löst man unter Rühren in 16 g heißem Malonsäure-diäthylester und erwärmt bis zum Aufhören der HCl-Abspaltung unter Rückfluß. Man zieht i. Vak. ab. Der verbleibende Butylmercaptomalonsäure-diäthylester neigt zur Zersetzung beim Versuch, ihn zu destillieren. Gelbliches, unangenehm riechendes Öl.

$C_{11}H_{20}O_4S$ (248.3) Ber. C 53.19 H 8.11 O 25.7 S 12.9
Gef. C 52.51 H 8.10 O 23.5 S 13.8

1.3-Bis-methylmercapto-cyclohexanon-(2) (XV): Man gibt 32.8 g Methylschwefelchlorid bei -5° bis 0° tropfenweise unter Rühren zu 19.6 g Cyclohexanon und erwärmt das Reaktionsgemisch noch einige Zeit auf dem siedenden Wasserbad am Rückflußkühler, bis keine HCl-Abspaltung mehr erfolgt, und destilliert hierauf i. Vak.: Gelbliches, kresolähnlich riechendes Öl. Sdp.₁₄ 150°.

$C_8H_{14}OS_2$ (190.3) Ber. C 50.48 H 7.41 O 8.4 S 33.7
Gef. C 50.38 H 5.38 O 10.8 S 32.4

Umsetzungen mit Schwefelwasserstoff und Thiophenol

Di-isopropyl-pentasulfid (XVII): In 11 g Isopropylschwefelchlorid wird im siedenden Wasserbad trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Beendigung der HCl-Abspaltung wird destilliert. Nach Di-isopropyl-disulfid und Di-isopropyltrisulfid, die abdestillieren, verbleibt ein nicht destillierbarer flüssiger Rückstand. Gelbliches, unangenehm riechendes Öl.

$C_6H_{14}S_5$ (246.5) Ber. C 29.24 H 5.72 S 65.0 Gef. C 29.68 H 5.63 S 64.3

Di-*n*-butyl-trisulfid (XVIII): In $1\frac{1}{10}$ Mol Butylschwefelchlorid leitet man bei Raumtemperatur trockenen Schwefelwasserstoff ein, erwärmt gegen Ende der Reaktion unter weiterem Einleiten auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der HCl-Abspaltung und destilliert anschließend i. Vak.: Hellgelbes, unangenehm süßlich riechendes Öl. Sdp.₁₂ 137–140°.

$C_8H_{18}S_3$ (210.4) Ber. C 45.66 H 8.62 S 45.7 Gef. C 45.79 H 8.59 S 45.4

Diäthyl-trisulfid (XIX): In 9.6 g Äthylschwefelchlorid wird bei Raumtemperatur trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man erwärmt gegen Ende der Reaktion unter weiterem Einleiten von H_2S bis zur Beendigung der HCl-Abspaltung und destilliert hierauf i. Vak.: Gelbes, unangenehm riechendes Öl vom Sdp.₂₅ 82°.

Diese Verbindung wurde schon auf anderem Wege gewonnen²⁾.

n-Butyl-phenyl-disulfid (XX): Zu einer Lösung von 11.0 g Thiophenol in 30 ccm Äther läßt man unter Rühren bei 0° 12.4 g *n*-Butylschwefelchlorid eintropfen, erwärmt anschließend am Rückflußkühler und destilliert dann i. Vak.: Farbloses, unangenehm riechendes Öl vom Sdp.₁₂ 140–145°.

$C_{10}H_{14}S_2$ (90.4) Ber. S 32.3 Gef. S 32.2

Umsetzungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen

Äthyl-phenyl-sulfid (XXI): In 50 ccm trockenes Benzol werden nach und nach 26.6 g frisches Aluminiumchlorid eingetragen und unter Rühren und Kühlen auf 0°

²⁾ B. Holmberg, Liebigs Ann. Chem. 359, 90 [1908].

19.2 g Äthylschwefelchlorid tropfenweise zugegeben, wobei lebhaftes HCl-Abspaltung eintritt. Dann wird zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Man gießt nun auf Eiswasser, gibt Salzsäure zu und trennt nach Zugabe von etwas Äther im Scheidetrichter. Man äthert nach, schüttelt mit Natriumhydrogencarbonat, trocknet mit Calciumchlorid, zieht den Äther und nicht umgesetztes Benzol ab und destilliert i. Vak.: Gelbliches, unangenehm riechendes Öl vom Sdp.₁₄ 123°. Diese Verbindung wurde schon auf anderem Wege dargestellt³⁾.

Methylmercapto-*m*-dimethylbenzol (XXII): Man mischt 21.2 g *m*-Xylol mit 16.5 g Methylschwefelchlorid und trägt unter Rühren und Kühlen in kleinen Portionen 13.3 g frisches Aluminiumchlorid ein, wobei starke HCl-Abspaltung erfolgt. Zur Reaktionsbeendigung erwärmt man noch einige Zeit am Rückflußkühler. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei XXI. Hellgelbes, dumpf riechendes Öl vom Sdp.₁₃ 120°. C₉H₁₄S (154.2) Ber. C 70.05 H 9.15 S 20.7 Gef. C 70.36 H 8.03 S 18.8

50. Friedrich Nerdel und Gottfried Bankwitz*): Notiz über die Umsetzung von *p*-Nitro-benzylcyanid mit Säurechloriden

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

(Eingegangen am 1. Dezember 1953)

Bei der Umsetzung des Natriumsalzes von *p*-Nitro-benzylcyanid mit Säurehalogeniden werden beide Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Acylreste ersetzt.

Bei unseren Untersuchungen über die Nitro-hydratropasäuren¹⁾ hatten wir gefunden, daß für die Darstellung des *p*-Isomeren die Methylierung von Benzylcyanid zum Hydratropasäure-nitril und dessen Nitrierung ein brauchbarer Weg ist. In diesem Zusammenhang tauchte die Frage auf, ob nicht auch die Methylierung von *p*-Nitro-benzylcyanid in analoger Weise durchführbar sein könnte.

Bei der Durchsicht der Literatur stießen wir auf die Angabe von J. Lifschitz und F. W. Jenner²⁾, daß aus dem Natriumsalz des *p*-Nitro-benzylcyanids mit Methyljodid ein *aci*-Nitroester zu erhalten sei, der sich beim Stehenlassen oder auch schon bei unvorsichtiger Aufarbeitung in das *m*-Methyl-*p*-nitro-benzylcyanid umlagere. Hierbei ist zu erwähnen, daß nach den Literaturangaben vom *p*-Nitro-benzylcyanid 2 Reihen chromoisomerer Salze existieren, eine rote und eine grüne Reihe. Die roten Salze sind labil, sie entstehen zuerst und lagern sich unter verschiedenartigen Einflüssen in die grünen Salze um. Eine eindeutige Entscheidung über die Struktur dieser Salze gibt es bisher nicht. Ohne auf die Frage einzugehen, ob derartige *aci*-Nitroderivate aromatischer Nitroverbindungen überhaupt existieren, erschien uns die Umlagerung in das *m*-Methylderivat, bei der die Methylgruppe in die *o*-Stellung zur Nitrogruppe wandern soll, außerordentlich unwahrscheinlich, denn sowohl durch induktive als auch durch mesomere Effekte der Nitrogruppe und der Cyangruppe sind nicht die zur Nitrogruppe *o*-ständigen, sondern die *m*-ständigen Wasserstoffatome aktiviert. Falls es sich aber bestätigen sollte, daß diese Umlagerung eintritt, wäre damit ein sehr interessanter Weg zur Darstellung von *m*-Di-

³⁾ E. O. Beckmann, J. prakt. Chem. 17, 457 [1878]; R. Otto, Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 1275 [1880]; O. Stadler, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2078 [1884].

*) G. Bankwitz, Dissertat., Techn. Universität Berlin-Charlottenburg, 1953.

¹⁾ F. Nerdel u. L. Fischer, Chem. Ber. 87, 217 [1954].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1730 [1915].