

welches sich aus 20 ccm Dioxan umkristallisieren ließ. Ausb. 0.26 g, d. s. 18% von der Ketose VI. Schmp. 248–250°. Ein entsprechendes Vergleichspräparat aus Streptomycin hatte den gleichen Schmelzpunkt und zeigte das gleiche IR-Spektrum (Abbild. 1).

$C_{22}H_{26}O_5N_2$  (466.5) Ber. C 59.18 H 5.87 N 6.27 Gef. C 59.19 H 5.95 N 6.33

*O*-Tetraacetyl-*N,N'*-bis-carbobenzoxy-streptamin: 100 mg *N,N'*-Bis-carbobenzoxy-streptamin (IX) wurden mit 5 ccm Pyridin und 1 ccm Acetanhydrid 24 Stdn. stehengelassen. Es wurde mit 40 ccm Wasser versetzt, der Niederschlag abfiltriert und aus 10 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. 100 mg. Schmp. 232–233°. Ein Vergleichspräparat schmolz ebenfalls bei 233°. O. Wintersteiner<sup>17)</sup> hatte einen Schmp. von 227–228° angegeben. Das IR-Spektrum und das Röntgen-Pulver-Diagramm waren mit dem Vergleichspräparat aus Streptomycin identisch (Röntgen-Reflexe: 6.38; 7.32; 9.82; 11.12; 12.75; 14.83°).

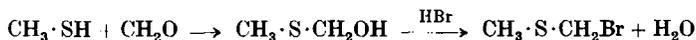
## 170. Friedrich Boberg, Gerhard Winter und Georg Richard Schultze: Über halogenierte Dimethylsulfide, I. Mitteil.: Bromhaltige Dimethylsulfide

[Aus dem Institut für Erdölforschung Hannover]

(Eingegangen am 26. Januar 1956)

Die Darstellung bromhaltiger Dimethylsulfide wird beschrieben. Aus Dimethylsulfid und Brom kann nur Monobrom-dimethylsulfid erhalten werden. Höher bromierte Dimethylsulfide sind, von den chlorierten Thioäthern ausgehend, durch Halogen austausch mit Bromwasserstoff zugänglich; der Reaktionsmechanismus der Austauschreaktion wird diskutiert. Dimethylsulfide, die sowohl Brom als auch Chlor gebunden haben, zeigen in ihrer Wärmebeständigkeit ein unterschiedliches Verhalten.

Während die  $\alpha$ -chlorierten Thioäther, insbesondere die chlorierten Dimethylsulfide, intensiv bearbeitet worden sind<sup>1,2)</sup>, ist über die bromhaltigen Verbindungen dieser Körperklasse wenig bekannt. H. Böhme, H. Fischer und R. Frank<sup>3)</sup> haben aus Aldehyden, Mercaptanen und Bromwasserstoff lediglich einige monobromierte Thioäther aufgebaut; Monobrom-dimethylsulfid entsteht z. B. nach folgender Reaktionsgleichung:



Wir untersuchten zunächst die Umsetzung von Dimethylsulfid mit Brom, um so zu bromierten Thioäthern zu gelangen. Thioäther vermögen mit den Halogenen Addukte zu bilden, die als Sulfoniumsalze zu formulieren sind. Die nur bei niedriger Temperatur beständigen Chloraddukte gehen beim Erwärmen unter Chlorwasserstoffabspaltung in die halogenierten Thioäther über, wie W. E. Lawson und T. P. Dawson<sup>4)</sup> beim  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthylsulfid und H. Böhme und Mitarbb.<sup>3)</sup> bei Chloraddukten nicht halogensubstituierter Thioäther beobachtet haben.

<sup>17)</sup> O. Wintersteiner u. A. Klingsberg, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2917 [1951].

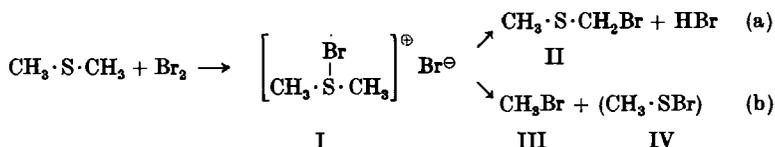
<sup>1)</sup> Zuletzt F. G. Bordwell u. B. M. Pitt, J. Amer. chem. Soc. **77**, 527 [1955]; H. Richtzenhain u. B. Alfredsson, Chem. Ber. **86**, 142 [1953].

<sup>2)</sup> W. E. Truce, G. H. Birum u. E. T. McBee, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3594 [1952].

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. **568**, 54 [1949]. <sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. **49**, 3119 [1927].

Das Sulfoniumsalz aus Brom und Dimethylsulfid (I) ist seit langem bekannt<sup>5)</sup>. Es fällt beim Zusammengeben des Thioäthers und Brom in Äther oder in Chlorkohlenwasserstoffen gelb-kristallin aus. Im Gegensatz zur entsprechenden Chlorverbindung, die bereits bei Zimmertemperatur unbeständig ist und in Monochlor-dimethylsulfid und Chlorwasserstoff zerfällt<sup>3)</sup>, ist das Bromaddukt recht beständig. Die Zersetzung einer Suspension in Tetrachlorkohlenstoff gelang erst nach mehrstündigem Kochen. Das erwartete Monobromdimethylsulfid (II) wird dabei nur in mäßiger Ausbeute erhalten; daneben isolierten wir Methylbromid (III) und geringe Mengen einer noch nicht näher untersuchten orangefarbenen, kristallinen Substanz.

Das Auftreten von Methylbromid im Reaktionsprodukt ist so zu deuten, daß neben dem Zerfall des Addukts I unter HBr-Abspaltung (a) eine zweite Reaktion (b) unter Aufspaltung des Moleküls am Schwefel abläuft; hierfür spricht auch die Tatsache, daß bei der thermischen Behandlung des Addukts I bedeutend weniger Bromwasserstoff frei wird, als nach Gl. (a) zu erwarten ist.



Das nach Reaktionsgleichung (b) entstehende andere Bruchstück – Methylschwefelbromid (IV) – konnte noch nicht nachgewiesen werden.

E. Schneider<sup>6)</sup> hat eine Lösung von Methylschwefelbromid in Tetrachlorkohlenstoff aus Methylmercaptan und Brom bei  $-20^\circ$  erhalten und die Bildung der Verbindung durch Analyse des Reaktionsproduktes mit Äthylen – es entsteht Methyl- $[\beta\text{-brom-äthyl}]$ -sulfid – sichergestellt. Er beschreibt die Alkylschwefelhalogenide als unbeständige Substanzen, die im Licht bereits bei Zimmertemperatur Veränderungen erleiden.

Auf Grund der großen Unbeständigkeit der Alkylschwefelhalogenide ist das Auftreten des Methylschwefelbromids in der Reaktionslösung des Addukts von Brom an Dimethylsulfid auch nicht zu erwarten, da diese 30 Stdn. lang zum Sieden erhitzt worden war. Möglicherweise ist die erwähnte kristalline Verbindung ein Sekundärprodukt des Methylschwefelbromids.

Höher bromierte Dimethylsulfide wurden bei der Bromierung des Dimethylsulfids nicht beobachtet. Sie konnten auch nicht aus Monobromdimethylsulfid und Brom erhalten werden. Im letzteren Falle entsteht ein Addukt, das in der Wärme ein Reaktionsgemisch liefert, aus dem nur Methylbromid rein abgetrennt werden konnte.

Die Aufspaltung des Thioäthers wird auch bei der Chlorierung beobachtet<sup>7)</sup>; sie tritt hier allerdings erst bei der Halogenierung des Tetrachlor-dimethylsulfids zum Pentachlor- und Hexachlor-dimethylsulfid in Erscheinung, die beide in sehr schlechter Ausbeute anfallen<sup>2)</sup>. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes besteht aus Spaltprodukten (Perchlor-methylmercaptan, halogenierten Methanen, Thiophosgen und Dischwefeldichlorid).

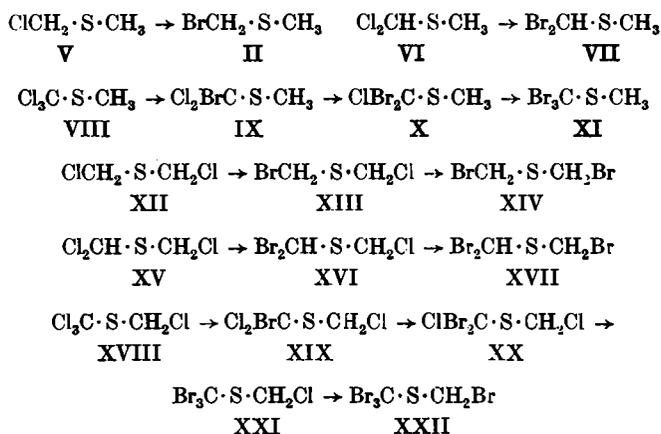
<sup>5)</sup> A. Hantzsch u. H. Hibbert, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 1508 [1907].

<sup>6)</sup> Chem. Ber. 84, 911 [1951].

<sup>7)</sup> H. Feichtinger u. J. Moos, Chem. Ber. 81, 371 [1948].

Nachdem es sich herausgestellt hatte, daß aus Dimethylsulfid und Brom nur der monobromierte Thioäther gewonnen werden kann und auch Versuche mit Phosphorpentabromid als Bromierungsmittel unbefriedigend verlaufen waren, gingen wir von den leicht zugänglichen chlorierten Dimethylsulfiden aus. Der Austausch des Chlors durch Brom gelingt hier mit wasserfreiem Bromwasserstoff.

Folgende bromierte Dimethylsulfide wurden auf diese Weise hergestellt:



Die einseitig chloresubstituierten Dimethylsulfide (V, VI, VIII) reagieren mit wasserfreiem Bromwasserstoff äußerst leicht unter Bildung der entsprechenden bromhaltigen Verbindungen. Beim Zusammenbringen der Reaktionspartner setzt die Reaktion unter Chlorwasserstoffentwicklung und Erwärmen sofort ein, wobei sich eine Temperatur von 40–55° einstellt. Das Ende der quantitativ verlaufenden Umsetzungen ist am Temperaturabfall zu erkennen.

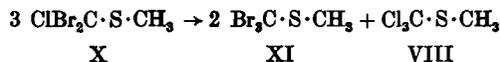
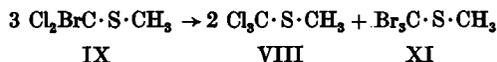
Weniger leicht erfolgt der Austausch des Chlors durch Brom, wenn beide Kohlenstoffatome des Dimethylsulfids Chlor tragen. Auch beim Einleiten von Bromwasserstoff in  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-dimethylsulfid (XII) und  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -Trichlor-dimethylsulfid (XV) wird zunächst geringe Erwärmung beobachtet, die jedoch als Lösungswärme zu deuten ist: Bei 21° lösen sich 8.8 g Bromwasserstoff in 100 ccm XII und bei 23° 8.1 g Bromwasserstoff in 100 ccm XV. Chlorwasserstoffentwicklung und damit Austausch von Chlor durch Brom tritt erst beim Erwärmen auf 70–80° ein.

Noch schwieriger läßt sich unsymmetrisches Tetrachlor-dimethylsulfid (XVIII) in *asymm.* Tetrabrom-dimethylsulfid (XXII) überführen. Unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei XV (80°) wird nur Austausch der am gleichen C-Atom stehenden drei Cl-Atome erreicht und XXI erhalten; das letzte Chloratom läßt sich in brauchbarer Zeitausbeute erst oberhalb von 120° durch Brom ersetzen. Die Reaktionstemperatur kann aber nicht unbedenklich gesteigert werden, da bei 120° infolge Spaltung des Thioäthermoleküls bereits beachtliche Mengen an Nebenprodukten anfallen.

Etwa ab 100° verfärben sich beim Einleiten von Bromwasserstoff die Reaktionslösung und das Abgas tief braun, was auf freies Brom hindeutet. Diese Tatsache legt die Vermutung nahe, daß das letzte Chloratom in XXI mit elementarem Brom ausgetauscht wird. So werden dann auch die weitaus besten Ausbeuten an *asymm.* Tetrabrom-dimethylsulfid (XXII) beim Kochen von XXI mit elementarem Brom erhalten.

Zum Austausch aller Cl-Atome des *asymm.* Tetrachlor-dimethylsulfids ist dagegen Brom nicht geeignet, denn unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei XXI entsteht aus *asymm.* Tetrachlor-dimethylsulfid (XVIII) ein schwer auftrennbares Reaktionsgemisch, das zum großen Teil aus Spaltprodukten des Thioäthers besteht.

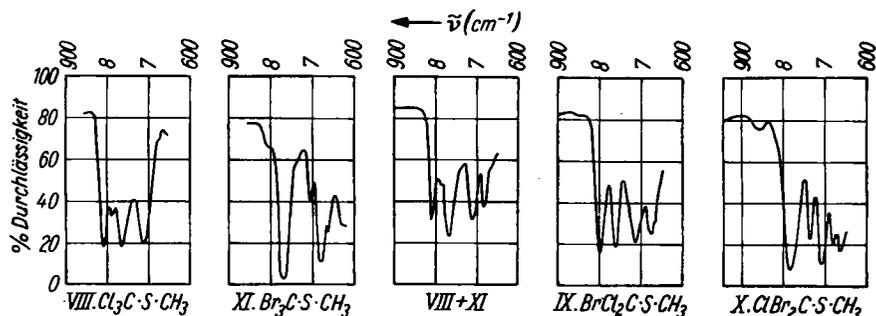
Bei allen untersuchten, mehrfach chlorierten Thioäthern (VIII, XII, XV und XVIII) kann durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen (verkürzte Reaktionszeiten, Temperaturregulierung) auch ein stufenweiser Austausch des Chlors gegen Brom erreicht werden. Die so gewinnbaren gemischt chlor- und bromhaltigen Dimethylsulfide unterscheiden sich in ihrer Wärmebeständigkeit, je nachdem ob beide C-Atome durch Halogen substituiert sind, oder ob nur ein C-Atom Halogen trägt: Alle Substanzen mit Halogen an beiden C-Atomen (XIII, XVI, XIX, XX, XXI) können beliebig oft und ohne Veränderung im Vakuum destilliert werden. Dagegen lassen sich die Verbindungen mit Chlor und Brom an einem C-Atom (IX und X) nur dann fassen, wenn die Vakuumdestillation der Reaktionslösung sehr schnell durchgeführt wird. Versucht man jedoch, die erhaltenen Fraktionen durch erneute, langsame Destillation im Vakuum weiter zu reinigen, so werden keine einheitlichen Produkte mehr erhalten; das Destillat besteht in diesem Falle zum größten Teil aus einem Gemisch von  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trichlor- (VIII) und  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Tribrom-dimethylsulfid (XI).



Die Existenz der Verbindungen IX und X ist durch Analyse sichergestellt. Außerdem ergibt die Auswertung der IR-Spektren im Gebiet von 1000 bis 650  $\text{cm}^{-1}$  eindeutig, daß nach dem Einleiten von Bromwasserstoff in  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trichlor-dimethylsulfid zunächst kein Gemisch von VIII und XI vorliegt (s. Abbild. 1). Ein solches Gemisch zeigt nämlich die Banden beider Komponenten, wobei Verschiebungen der Banden um höchstens 3 Wellenzahlen auftreten. Die gemischt chlor- und bromhaltigen Substanzen IX und X haben aber mit dem Trichlor- (VIII) und Tribrom-dimethylsulfid (XI) nur die bei 707  $\text{cm}^{-1}$  liegende Bande gemeinsam.

Während die chlor- und bromhaltigen Verbindungen IX und X analysenrein abgetrennt werden konnten, verliefen alle Bemühungen negativ, das aus *asymm.*-Dichlor-dimethylsulfid (VI) und Bromwasserstoff zu erwartende  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -brom-dimethylsulfid nachzuweisen. Wir erklären unsere erfolglosen Versuche zur Isolierung dieser Substanz

damit, daß sie noch unbeständiger ist als die Verbindungen IX und X und als einseitig chlor- und bromsubstituierter Thioäther nach ihrer Bildung sofort in das Ausgangsmaterial (VI) und  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-dimethylsulfid (VII) „disproportioniert“



Abbild. 1. IR-Spektren chlor- und bromhaltiger Dimethylsulfide  
Aufnahmedaten: Perkin-Elmer, Mod. 21; VIII, IX, X, VIII+XI als Film, XI aufgeschmolzen aufgenommen

Substanz	Banden (cm <sup>-1</sup> )				
$\alpha,\alpha,\alpha$ -Trichlor-dimethylsulfid (VIII) . . . . .	807	788	765	708	
$\alpha,\alpha,\alpha$ -Tribrom-dimethylsulfid (XI) . . . . .			766	705	676
Gemisch aus VIII und XI . . . . .	805	785	762	706	677
$\alpha,\alpha$ -Dichlor- $\alpha$ -brom-dimethylsulfid (IX) .		795	756	707	670
$\alpha$ -Chlor- $\alpha,\alpha$ -dibrom-dimethylsulfid (X) ..		782	735	707	680 663

Die Konstitution der Verbindungen XVI, XIX, XX und XXI wurde mit Hilfe der IR-Spektren bewiesen. Alle Thioäther mit einer  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe (V, XII, XIII, XV, XVI, XVIII bis XXI) zeigen bei  $1234\text{ cm}^{-1}$  eine charakteristische Bande; die  $\text{CH}_2\text{Br}$ -Gruppierung (II, XIII, XIV, XVII, XXII) wird dagegen an dem Auftreten einer Bande bei  $1190\text{ cm}^{-1}$  erkannt<sup>8)</sup>.

Man kann daher sagen, daß bei der Behandlung beiderseitig chlorierter Dimethylsulfide mit Bromwasserstoff zunächst alles Chlor am halogenreicheren C-Atom ausgetauscht wird, bevor Ersatz an dem andern C-Atom eintritt.

Pentachlor-dimethylsulfid reagiert auch bei höherer Temperatur ( $150^\circ$ ) nur langsam mit Bromwasserstoff. Das Reaktionsprodukt hat einen höheren Brechungsindex als das Ausgangsmaterial, was auf Austausch von Chlor durch Brom hinweist. Definierte Substanzen wurden jedoch nicht isoliert. Hexachlor-dimethylsulfid bleibt auch nach stundenlangem Einleiten von Bromwasserstoff bei  $150^\circ$  unverändert.

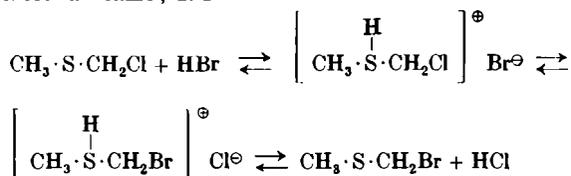
Die Bromierung des in größeren Mengen nur schwierig erhältlichen *symm.* Tetrachlor-dimethylsulfids wurde noch nicht untersucht. *symm.* Tetrabrom-dimethylsulfid haben wir trotzdem bereits in den Händen gehabt: Es war bei der Umsetzung eines Gemisches von *symm.* und *asymm.* Tetrachlor-dimethylsulfid mit Bromwasserstoff entstanden und konnte analysenrein abgetrennt werden.

Der Austausch von Chlor durch Brom mittels Bromwasserstoffs ist bei den chlorierten Sauerstoffäthern seit langem bekannt; dabei wird eine Oxoniumverbindung als Zwischenprodukt angenommen<sup>9)</sup>. In Analogie dazu formu-

<sup>8)</sup> Die Spektren der halogenierten Dimethylsulfide werden in einer nachfolgenden Mitt. veröffentlicht.

<sup>9)</sup> Siehe dazu L. Summers, Chem. Reviews 55, 328 [1955].

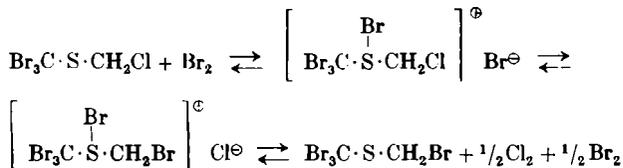
lieren wir die von uns untersuchten Umsetzungen mit halogenierten Thioäthern über Sulfoniumsalze; z. B.



Beim Einleiten von Bromwasserstoff wird der im Gleichgewicht stehende Chlorwasserstoff laufend entfernt, da dieser in der Reaktionslösung nur wenig löslich ist. Die Gleichgewichte verschieben sich also andauernd zur rechten Seite, wodurch die guten Ausbeuten an bromierten Thioäthern zu erklären sind.

Umgekehrt tauscht erwartungsgemäß der bromierte Thioäther sein Brom mit Chlorwasserstoff wieder aus: So kann beispielsweise Monobrom-dimethylsulfid schon bei Zimmertemperatur mit Chlorwasserstoff in Monochlor-dimethylsulfid übergeführt werden. Da aber Bromwasserstoff im Reaktionsgemisch besser löslich ist als Chlorwasserstoff, kommt es zur Gleichgewichtseinstellung, und die Ausbeute an dem chlorierten Thioäther ist weniger gut.

Auch der beim  $\alpha$ -Chlor- $\alpha'$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tribrom-dimethylsulfid (XXI) beobachtete Austausch von Chlor mit elementarem Brom ist über ein Sulfoniumsalz zu formulieren:



Auch hier ist der umgekehrte Weg – nämlich Austausch von Brom mit elementarem Chlor – möglich: So reagiert *asymm.*-Tetrabrom-dimethylsulfid (XXII) beim Einleiten von Chlor spontan unter Erwärmung und Bromentwicklung. Das Reaktionsprodukt ist jedoch in diesem Falle nicht einheitlich, weil beim Tetrabrom-dimethylsulfid neben dem Austausch eine chlorierende Spaltung des Thioäthers abläuft, wie die außer *asymm.*-Tetrachlor-dimethylsulfid isolierten Zersetzungsprodukte Perchlormethylmercaptan und Tetrachlorkohlenstoff zeigen.

Da die bromierten Thioäther ihr Halogen mit Chlor austauschen, können sie auch nicht durch direkte Chlorierung stufenweise in höher substituierte, gemischt chlor- und bromhaltige Verbindungen übergeführt werden.

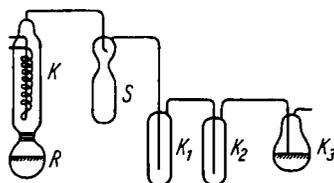
Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Aufnahme dieser Untersuchungen durch die Bereitstellung eines Stipendiums (an G. Winter) und durch eine Sachbeihilfe ermöglicht. Wir möchten ihr dafür auch an dieser Stelle unsern Dank aussprechen.

#### Beschreibung der Versuche

Die Reinigung der Substanzen erfolgte mittels zweier heizbarer Kolonnen: Kol. A mit 20 theoret. Böden, 800 mm lang, 10 mm  $\varnothing$ , mit Glaswendeln von 4.5 mm  $\varnothing$  gefüllt; Kol. B mit 10 theoret. Böden, 500 mm lang, 10 mm  $\varnothing$ , mit angesintertem Glasstaub (beide Kolonnen mit Methylcyclohexan/*n*-Heptan bei Atmosphärendruck getestet).

**Bromierung des Dimethylsulfids. Addukt von Brom an Dimethylsulfid:** In einem durch ein Calciumchlorid-Rohr abgeschlossenen Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rührer gibt man zu 63 g Dimethylsulfid in 250 ccm Chloroform unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise 165 g Brom. Das gelbe Addukt I fällt sofort aus.

**Zersetzung von I:** Die erhaltene Suspension von I wird in der Apparatur nach Abbild. 2 auf dem Ölbad (110°) am Rückflußkühler erhitzt. Der Reaktionskolben R steht über den Kühler K und die Sicherheitsflasche S mit den beiden auf -35° bis -40° gehaltenen Kühltaschen K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> in Verbindung. Der entstehende Bromwasserstoff wird in der Flasche K<sub>3</sub> von 5*N* KOH absorbiert. Nach 30stdg. Kochen ist eine homogene Lösung entstanden.



Abbild. 2. Apparatur zur Zersetzung des Adduktes I

**Monobrom-dimethylsulfid (II):** Der Kühler wird durch eine kurze, mit Raschig-Ringen gefüllte Kolonne (35 cm Länge) ersetzt, die mit der Sicherheitsflasche S verbunden wird, damit beim Abdestillieren des Lösungsmittels keine Gase verlorengehen. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt das ölige Reaktionsprodukt, aus dem über Nacht eine orangegelbe Verbindung auskristallisiert (3 g), die abgesaugt (Filtrat F) und mit Äther gewaschen wird. Nach dem Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hat die Substanz den Zers.-P. 105° (ab 90° Dunkelfärbung).

Das Filtrat (F) wird bei 13 Torr über Kolonne A destilliert:

1. 22–29°, $n_D^{20}$ 1.5392, rotorange .....	17 g (12% d. Th.)
2. 29–32°, $n_D^{20}$ 1.5481, schwach gelb .....	23 g (16%)
3. 32–35°, $n_D^{20}$ 1.5470, schwach gelb .....	2 g (1.4%)
Kolbenrückstand: schwarzes Öl .....	4 g

Frakt. 2 ist praktisch reines Monobrom-dimethylsulfid; die Fraktionen 1 und 3 sind geringfügig verunreinigt.

**Methylbromid (III):** Der vereinigte Inhalt der Kühlfallen K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> wird durch Destillation weiter gereinigt, indem man den Dampf durch 20-proz. Kalilauge leitet, bevor man ihn wieder bei -30° kondensiert; das Kondensat siedet dann bei erneuter Destillation von 5–6°. Ausbeute an reinem Methylbromid 48% d. Theorie.

**Bromwasserstoff:** Die Titration der eingestellten Absorptionslauge K<sub>3</sub> ergibt, daß 54 g Bromwasserstoff entstanden sind, das sind 65% der zu erwartenden Menge bei 100-proz. Ausbeute an Monobrom-dimethylsulfid.

#### Umsetzungen der chlorierten Thioäther mit Bromwasserstoff

Die folgenden Umsetzungen mit Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff werden in dem Reaktionsgefäß Abbild. 3, mit Thermometer, Gaseinleitungsrohr mit angeschmolzener Glasfritte G2 und Gasaustrittsrohr durchgeführt. Bromwasserstoff wird aus Tetralin und Brom hergestellt.

**Monochlor-dimethylsulfid (V) und Bromwasserstoff:** In 100 ccm frisch destilliertes V (117 g) wird Bromwasserstoff in mäßigem Strom eingeleitet, wobei sich das Reaktionsgemisch auf etwa 70° erwärmt. Sobald die Temperatur absinkt (10 Min.), unterbricht man das Einleiten. Die Flüssigkeit bleibt bis zum Schluß wasserhell und färbt sich erst bei fallender Temperatur mit überschüss. Bromwasserstoff leicht gelb. Ausbeute nach der Vak.-Destillation (Kolonne A): 160 g (94% d. Th.) Monobrom-dimethylsulfid (II); Sdp.<sub>19</sub> 37°,  $n_D^{20}$  1.5504,  $d_4^{20}$  1.6479, Schmp. -62°.

II ist eine widerlich riechende, farblose Flüssigkeit, die sich bei Luftzutritt rasch zersetzt; Feuchtigkeit wird unter Ausbildung von zwei Schichten begierig angezogen. Eingeschmolzen ist sie beständiger, nach einigen Wochen scheiden sich jedoch sehr hygroskopische Kristalle aus (Sulfoniumsalz-Bildung).

$\alpha,\alpha$ -Dichlor-dimethylsulfid (VI) und Bromwasserstoff: In 100 ccm (137 g) frisch destilliertes VI wird trockener Bromwasserstoff eingeleitet. Die Temperatur steigt dabei auf etwa  $50^\circ$  an; nach 10 Min. ist der Austausch des Chlors durch Brom beendet. Ausbeute nach der Vak. Destillation (Kolonne A): 210 g (91% d. Th.)  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-dimethylsulfid (VII). Sdp.<sub>10</sub>  $67^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.6079,  $d_4^{20}$  2.1743, Schmp.  $-18^\circ$ .

$C_2H_4Br_2S$  (220.0) Ber. C 10.92 H 1.83

Gef. C 11.48 H 1.98

VII ist eine widerlich riechende, farblose Flüssigkeit, die wie Monobrom-dimethylsulfid begierig Feuchtigkeit anzieht. Die Substanz ist schwierig vollkommen farblos zu destillieren. Eingeschmolzen verfärbt sie sich beim Aufbewahren bald gelb-braun.

$\alpha,\alpha,\alpha$ -Trichlor-dimethylsulfid (VIII) und Bromwasserstoff: Man leitet in 100 ccm (149 g) VIII trockenen Bromwasserstoff ein, wobei sich die Reaktionslösung auf etwa  $45^\circ$  erwärmt. Nach 30 Min. sinkt die Temperatur ab. Das Reaktionsgemisch kristallisiert langsam durch; es wird aus einem Claisen-Kolben mit

Vigreux Aufsatz (10 cm Länge) fraktioniert. Ausb. 228 g (85% d. Th.)  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Tribrom-dimethylsulfid (XI), 2 g (1% d. Th.)  $\alpha,\alpha$ -Dichlor- $\alpha$ -brom-dimethylsulfid (IX) und 2 g (1% d. Th.)  $\alpha$ -Chlor- $\alpha,\alpha$ -dibrom-dimethylsulfid (X); 4 g Ausgangsmaterial werden zurückgewonnen. Unterbricht man das Einleiten des Bromwasserstoffs vor Absinken der Reaktionstemperatur, so kann man mehr der teilweise bromierten Verbindungen fassen. Beispielsweise werden die folgenden Fraktionen erhalten, wenn die bei  $40$  bis  $45^\circ$  durchgeführte Reaktion nach 15 Min. unterbrochen wird: 39 g (26% d. Th.) Ausgangsmaterial, 42 g (22% d. Th.)  $\alpha,\alpha$ -Dichlor- $\alpha$ -brom-dimethylsulfid (IX), 34 g (15% d. Th.)  $\alpha$ -Chlor- $\alpha,\alpha$ -dibrom-dimethylsulfid (X) und 86 g (32% d. Th.)  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Tribrom-dimethylsulfid (XI).

IX ist eine wasserhelle Flüssigkeit; X und XI sind bei Zimmertemperatur fest. Alle drei Verbindungen zersetzen sich bei Feuchtigkeitszutritt sehr schnell; auch eingeschmolzen treten bald Verfärbungen auf (braun). Die Substanzen sind vorsichtig zu handhaben, da die Augenbindehaut und Atemwege stark gereizt werden.

$\alpha,\alpha$ -Dichlor- $\alpha$ -brom-dimethylsulfid (IX), Sdp.<sub>12</sub>  $58^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5685.

$C_2H_3Cl_2BrS$  (209.9) Ber. C 11.43 H 1.44 Gef. C 11.51 H 1.28

$\alpha$ -Chlor- $\alpha,\alpha$ -dibrom-dimethylsulfid (X), Sdp.<sub>12</sub>  $80^\circ$ , Schmp.  $39^\circ$ .

$C_2H_3ClBr_2S$  (254.4) Ber. C 9.42 H 1.19 Gef. C 9.50 H 1.26

$\alpha,\alpha,\alpha$ -Tribrom-dimethylsulfid (XI), Sdp.<sub>12</sub>  $101^\circ$ , Schmp.  $65^\circ$ .

$C_2H_3Br_3S$  (298.9) Ber. C 8.04 H 1.01 Gef. C 8.26 H 1.16

$\alpha,\alpha'$ -Dichlor-dimethylsulfid (XII) und Bromwasserstoff: 100 ccm (141 g) XII werden mit Bromwasserstoff gesättigt. Erst beim Erwärmen der gesättigten Lösung auf etwa  $80^\circ$  setzt Chlorwasserstoffabspaltung ein. Man hält die Reaktionslösung auf  $80$ – $90^\circ$  und leitet weiter Bromwasserstoff ein, bis sich der Brechungsindex der Lösung nicht mehr verändert (etwa 3 Stdn.). Bei der Vak.-Destillation (Kolonne B) werden 5 g (3% d. Th.)  $\alpha$ -Chlor- $\alpha'$ -brom-dimethylsulfid (XIII) und 213 g (90% d. Th.)  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-dimethylsulfid (XIV) erhalten. Die Ausbeute an XIII läßt sich durch verkürzte Reaktionszeit erhöhen.

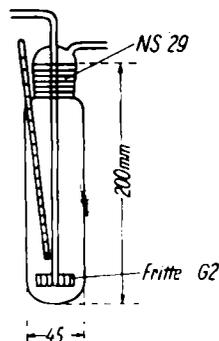


Abbildung 3. Apparatur zur Umsetzung chlorierter Thioäther mit Halogenwasserstoffen

Beide Verbindungen sind bei Zimmertemperatur farblose Flüssigkeiten. Sie sind an der Luft bedeutend beständiger als die vom *asymm.* Dichlor-dimethylsulfid abgeleiteten Bromverbindungen; eingeschmolzen wird auch nach Wochen keine Veränderung beobachtet. Augenbindehaut und Luftwege werden stark erheit.

$\alpha$ -Chlor- $\alpha'$ -brom-dimethylsulfid (XIII), Sdp.<sub>0.3</sub> 32°,  $n_D^{20}$  1.5725,  $d_4^{20}$  1.7328.

$C_2H_4ClBrS$  (175.5) Ber. C 13.70 H 2.30 Gef. C 13.45 H 2.40

$\alpha, \alpha'$ -Dibrom-dimethylsulfid (XIV), Sdp.<sub>0.3</sub> 48°, Sdp.<sub>10</sub> 81°,  $n_D^{20}$  1.6191,  $d_4^{20}$  2.2064.

$C_2H_4Br_2S$  (220.0) Ber. C 10.92 H 1.83 Gef. C 10.92 H 1.83

$\alpha, \alpha, \alpha'$ -Trichlor-dimethylsulfid (XV) und Bromwasserstoff: 100 ccm (153 g) XV werden, wie beim  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-dimethylsulfid beschrieben wurde, bei 80–90° mit Bromwasserstoff umgesetzt. Nachdem die Reaktionslösung den Brechungsindex 1.6400 erreicht hat, wird i. Vak. destilliert (Kolonne B), wobei 5 g (2% d. Th.)  $\alpha$ -Chlor- $\alpha', \alpha'$ -dibrom-dimethylsulfid (XVI) und 263 g (95% d. Th.)  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -Tribrom-dimethylsulfid (XVII) erhalten werden.

Beide Substanzen sind farblose, scharf riechende Flüssigkeiten, die eingeschmolzen ohne Veränderung aufbewahrt werden können.

$\alpha$ -Chlor- $\alpha', \alpha'$ -dibrom-dimethylsulfid (XVI), Sdp.<sub>0.5</sub> 56°,  $n_D^{20}$  1.6140,  $d_4^{20}$  2.2384.

$C_2H_3ClBr_2S$  (254.4) Ber. C 9.42 H 1.19 Gef. C 9.64 H 1.20

$\alpha, \alpha, \alpha'$ -Tribrom-dimethylsulfid (XVII), Sdp.<sub>0.5</sub> 71°, Sdp.<sub>12</sub> 117°,  $n_D^{20}$  1.6480,  $d_4^{20}$  2.5344.

$C_2H_3Br_3S$  (298.9) Ber. C 8.04 H 1.01 Gef. C 7.74 H 1.06

$\alpha, \alpha, \alpha, \alpha'$ -Tetrachlor-dimethylsulfid (XVIII) und Bromwasserstoff: Es werden jeweils 100 ccm (163 g) XVIII bei Zimmertemperatur mit Bromwasserstoff gesättigt und dann auf die angegebene Reaktionstemperatur gebracht, wobei man mit dem Einleiten von Bromwasserstoff fortfährt. Nachdem der angegebene Brechungsindex erreicht ist, wird über Kolonne B fraktioniert.

Vers.- Nr.	Reaktions- temperatur °C	Reaktions- zeit Stdn.	$n_D^{20}$	Ausbeuten (%)				
				XVIII	XIX	XX	XXI	XXII
1	65	4	1.5714	15	48	29	—	—
2	70	4	1.5840	5	70	13	3	—
3	80	30	1.6442	—	—	22	66	4
4	120	6	1.6500	—	—	6	70	3
5	150	7	1.6380	—	—	—	49	7

Bei den Versuchen 4 und 5 fielen größere Mengen Vorlauf an.

Die Verbindungen XIX, XX, XXI und XXII sind farblose Flüssigkeiten, die eingeschmolzen beständig sind. Geringste Verunreinigungen beeinträchtigen die Beständigkeit.

$\alpha, \alpha, \alpha'$ -Trichlor- $\alpha$ -brom-dimethylsulfid (XIX), Sdp.<sub>0.1</sub> 40°,  $n_D^{20}$  1.5812,  $d_4^{20}$  1.9286.

$C_2H_2Cl_3BrS$  (244.4) Ber. C 9.82 H 0.83 Gef. C 9.83 H 0.79

$\alpha, \alpha'$ -Dichlor- $\alpha, \alpha$ -dibrom-dimethylsulfid (XX), Sdp.<sub>0.2</sub> 58°,  $n_D^{20}$  1.6178,  $d_4^{20}$  2.2446, Schmp. –15°.

$C_2H_2Cl_2Br_2S$  (288.9) Ber. C 8.32 H 0.70 Gef. C 8.39 H 0.74

$\alpha$ -Chlor- $\alpha', \alpha', \alpha'$ -tribrom-dimethylsulfid (XXI), Sdp.<sub>0.3</sub> 84°,  $n_D^{20}$  1.6540,  $d_4^{20}$  2.5521, Schmp. –9°.

$C_2H_2ClBr_3S$  (333.3) Ber. C 7.21 H 0.60 Gef. C 7.23 H 0.70

$\alpha, \alpha, \alpha, \alpha'$ -Tetrabrom-dimethylsulfid (XXII), Sdp.<sub>0.3</sub> 95°,  $n_D^{20}$  1.6839,  $d_4^{20}$  2.8098.

$C_2H_2Br_4S$  (377.8) Ber. C 6.36 H 0.53 Gef. C 6.39 H 0.59

$\alpha$ -Chlor- $\alpha', \alpha', \alpha'$ -tribrom-dimethylsulfid (XXI) und Brom: 100 ccm (255 g) XXI und 40 ccm Brom werden auf dem Ölbad 50 Stdn. auf 130° am Rückflußkühler erhitzt. Beim Fraktionieren (Kolonne B) erhält man nach einem tiefrot gefärbten Vorlauf (10 ccm)

40 ccm Ausgangsmaterial und 45 ccm *asymm.* Tetrabrom-dimethylsulfid (XXII); Ausb. 126 g (44% d. Th.).

$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrabrom-dimethylsulfid: Bei der Umsetzung eines Gemisches aus *symm.* und *asymm.* Tetrachlor-dimethylsulfid mit Bromwasserstoff bei 80° konnte aus dem Reaktionsprodukt  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrabrom-dimethylsulfid abgetrennt werden (Kolonne B). Sdp.<sub>0.5</sub> 90°,  $n_D^{20}$  1.6665,  $d_4^{20}$  2.7228.

Das IR-Spektrum des *symm.* Tetrabrom-dimethylsulfids ähnelt in der Bandenanordnung demjenigen des *symm.* Tetrachlor-dimethylsulfids. Die Spektren des *symm.* und *asymm.* Tetrabrom-dimethylsulfids unterscheiden sich deutlich durch folgende Banden: Die Bande für die CH-Valenzschwingung bei 2980 cm<sup>-1</sup> ist beim *symm.* Tetrabrom-dimethylsulfid nicht aufgespalten, während die *asymm.* Verbindung hier Banden bei 2940 und 3010 cm<sup>-1</sup> zeigt. Das *asymm.* Tetrabrom-dimethylsulfid besitzt eine Bande bei 1374 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung), die im Spektrum des *symm.* Tetrabrom-dimethylsulfids nicht auftreten darf. An Stelle der für die CH<sub>2</sub>Br-Gruppierung charakteristischen Bande der *asymm.* Verbindung bei 1190 cm<sup>-1</sup> treten beim *symm.* Tetrabrom-dimethylsulfid die Banden bei 1153 und 1121 cm<sup>-1</sup>, die alle Dimethylsulfide mit einer CHBr<sub>2</sub>-Gruppe besitzen.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>S (377.8) Ber. C 6.36 H 0.53 Gef. C 6.51 H 0.70

Monobrom-dimethylsulfid(II) und Chlorwasserstoff: In 100 ccm (165 g) Monobrom-dimethylsulfid wird bei 20° 72 Stdn. lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Abgas leitet man durch eine auf -70° gehaltene Kühlfalle, um größere Substanzverluste durch Trägergasdestillation zu vermeiden. Der Brechungsindex der Reaktionslösung nimmt innerhalb der ersten 24 Stdn. verhältnismäßig schnell ab und strebt dann dem Wert 1.5330 zu. Nach Erreichen dieses Wertes ändert er sich auch bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff nicht mehr. Bei der Destillation (Inhalt des Reaktionsgefäßes und der Kühlfalle; Kolonne A) fallen 65 ccm Monochlor-dimethylsulfid (V) und 28 ccm Ausgangsmaterial an. Ausb. 76 g (67% d. Th.) Monochlor-dimethylsulfid;  $n_D^{20}$  1.4968.

## 171. Hellmut Bredereck, Rolf Sieber und Lore Kamphenkel: Über Acylspaltungen mit Diazomethan\*

(Mitbearbeitet von Roland Bamberger)

[Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 26. Januar 1956)

Diazomethan ist in der Lage, in ätherisch/methanolischer Lösung Ester zu spalten. Ebenso lassen sich solche *N*-Acetyl-Verbindungen spalten, deren acetylfreie NH-Gruppe keinen basischen Charakter hat. Die Anwesenheit von Äthanol an Stelle von Methanol verlangsamt die Spaltung. Die Spaltung beruht auf einer Umesterung, Diazomethan dient als Katalysator. Der Mechanismus der Reaktion wird diskutiert.

Bei dem Versuch, die im Zuckerrest acetylierten Nucleoside mit Diazomethan in Äther/Methanol zu methylieren, hatten wir festgestellt, daß gleichzeitig mit der Methylierung im Purinkern die Acetyl-Gruppen am Zucker ab-

\* Vorläufige Mitteil.: H. Bredereck, R. Sieber u. L. Kamphenkel, Angew. Chem. 67, 347 [1955]. – Zur gleichen Zeit berichteten Th. Wieland u. Mitarbb.<sup>6)</sup> über die Spaltung eines Lactons mit Diazomethan in Gegenwart von Alkoholen. Wir sind übereingekommen, unsere weiteren beiderseitigen Ergebnisse in dem vorliegenden Heft in zwei aufeinanderfolgenden Arbeiten zu veröffentlichen.