



Angeregt durch dieses überraschende Ergebnis, setzten wir daraufhin auch Tetrachlor-1.2-bis-äthylmercapto-äthan (III) mit Natriumäthylmercaptid um. Wenn die oben angegebene Deutung richtig war, konnte bei dieser Reaktion wiederum das Zwischenprodukt I erwartet werden. Tatsächlich nahm die Reaktion diesen Verlauf, denn wir erhielten ebenfalls Diäthyldisulfid und II.

Es erschien uns nun interessant, auch Tetrachloräthen (IV) mit Natriumäthylmercaptid umzusetzen, und zwar sowohl bei Normaldruck als auch bei erhöhtem Druck. Unter Normaldruck entstand in 62-proz. Ausbeute II; dagegen konnten beim Arbeiten unter Druck nur übelriechende Zersetzungsprodukte isoliert werden. Auch dieser Befund steht im Widerspruch zu den Angaben von P. CLAESSON<sup>1)</sup>, der aus Tetrachloräthen und Natriumäthylmercaptid unter Druck in einer Reaktionsstufe Tetrakis-äthylmercapto-äthen (V) erhalten haben will.

Es gelang uns dagegen, V zu synthetisieren, indem wir II unter Druck mit Natriumäthylmercaptid umsetzten. Eine vorherige Isolierung von II ist also offenbar unumgänglich.

Auch die Anlagerung von Chlor an Tetrakis-äthylmercapto-äthen (V) muß zum Zwischenprodukt I führen. Es wurde beobachtet, daß pro Mol. eingesetztes Äthen-Derivat bis zur Sättigung 2 Moll. Chlor aufgenommen wurden. Aus dem Reaktionsgemisch konnte neben Diäthyldisulfid Tetrachlor-1.2-bis-äthylmercapto-äthan (III) isoliert werden. Alle Reaktionen, die über das Zwischenprodukt I führen, ergeben also unter Diäthyldisulfid-Abspaltung II. Im letzteren Falle bildet sich unter Anlagerung eines weiteren Mol. Chlor die Tetrachlorverbindung III.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Umsetzung von Hexachloräthan mit Natriumäthylmercaptid:* Die warme Lösung von Natriumäthylmercaptid in Äthanol (dargestellt aus 500 ccm absol. Äthanol, 28 g (1.2 Mol) Natrium und 74.4 g = 88 ccm (1.2 Mol) Äthylmercaptan) wurde unter Rühren mit der heißen Lösung von 48 g (0.2 Mol) Hexachloräthan in Äthanol versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Am anderen Morgen wurde das ausgefallene Natriumchlorid abgenutscht, der Alkohol möglichst vollständig unter Normaldruck abdestilliert und zum Rückstand die zur Lösung des erneut ausgeschiedenen Natriumchlorids erforderliche Menge Wasser gegeben. Dann wurde ausgeäthert, mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther wieder abgedunstet. Die Vakuumdestillation des Rückstandes ergab 6 g Diäthyldisulfid vom Sdp.<sub>15</sub> 43–45° und 35.6 g (82% d. Th.) 1.2-Dichlor-1.2-bis-äthylmercapto-äthen (II) vom Sdp.<sub>0.2–0.3</sub> 90–91° und  $n_D^{25}$  1.5748 (Lit.<sup>2)</sup>; Sdp.<sub>12.5</sub> 132–134°;  $n_D^{25}$  1.5742).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (217.2) Ber. C 33.18 H 4.64 Cl 32.65 S 29.52

Gef. C 33.12 H 4.56 Cl 32.56 S 29.48

*Umsetzung von Tetrachlor-1.2-bis-äthylmercapto-äthan (III) mit Natriumäthylmercaptid:* In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter wurden 9.2 g (0.4 Mol) Natrium (das Doppelte der theoret. berechneten Menge) in 500 ccm absol. Äthanol gelöst. Dazu wurden 24.8 g = 30 ccm (0.4 Mol) Äthylmercaptan gegeben und danach 28.3 g (0.98 Mol) III eingetragen und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das dabei ausfallende Natriumchlorid wurde nach beendeter Reaktion abgesaugt, das Äthanol aus dem Filtrat vollständig abdestilliert, zum Rückstand wenig Wasser gefügt, mit Äther aufge-

nommen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers wurde i. Wasserstrahlvak. destilliert und 5 g *Diäthyldisulfid* vom Sdp.<sub>12</sub> 40–42° und 11.8 g (54% d. Th.) *1.2-Dichlor-1.2-bis-äthylmercapto-äthen (II)* vom Sdp.<sub>12</sub> 126–130° und  $n_D^{25}$  1.5730 gefunden.

*Umsetzung von Tetrachloräthen (IV) mit Natriumäthylmercaptid*: Einer Lösung von 46 g (2 Mol) *Natrium* in 600 ccm absol. Äthanol wurden unter Rühren 124 g = 146 ccm (2 Mol) *Äthylmercaptan* zugefügt. Der auf dem Wasserbad erwärmten Lösung ließ man langsam 166 g (1 Mol) reines *Tetrachloräthen (IV)* zutropfen. Augenblicklich schied sich Natriumchlorid aus. Nach 2–3 stdg. Kochen unter Rückfluß ließ man abkühlen, saugte das Natriumchlorid ab und dampfte aus dem Filtrat den Alkohol möglichst vollständig über eine Kolonne ab. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser behandelt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase hinterließ 135.5 g (62% d. Th.) *1.2-Dichlor-1.2-bis-äthylmercapto-äthen (II)* vom Sdp.<sub>10–11</sub> 127–129°,  $n_D^{25}$  1.5747.

*Tetrakis-äthylmercapto-äthen (V)*: Die Lösung von 32.2 g (1.4 Mol) Na (100% Überschuß) in 550 ccm absol. Äthanol wurde mit 105 ccm (1.4 Mol) *Äthylmercaptan* versetzt. Die resultierende Lösung wurde im Rührautoklaven bei einem N<sub>2</sub>-Druck von 90–110 at 10 Stdn. mit 76.1 g (0.35 Mol) *II* auf 130–150° erhitzt. Das aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch auskristallisierte *Tetrakis-äthylmercapto-äthen (V)* wurde abgenutscht. Das Rohprodukt (73.5 g = 78% d. Th.) wurde mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Rhomboeder vom Schmp. 54°. Die Verbindung besitzt nur schwachen Geruch.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>S<sub>4</sub> (268.5) Ber. C 44.73 H 7.58 S 47.76 Gef. C 44.89 H 7.55 S 47.86

*Einwirkung von Chlor auf Tetrakis-äthylmercapto-äthen*: In die mit Eis/Kochsalz-Mischung gekühlte Lösung von 42.8 g (0.16 Mol) *V* in 50 ccm Chloroform wurde ein mit konz. Schwefelsäure getrockneter *Chlor-Strom* von 2 Blasen/Sek. eingeleitet. Dabei wurde eine Verfärbung der Lösung über Gelb, Rot nach Hellgelb beobachtet. Die Gewichtszunahme betrug 21.3 g (ber. für 2 Moll. Chlor 22.7 g).

Ein geringer Chlorüberschuß sowie das Lösungsmittel wurden mit der Wasserstrahlpumpe zunächst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad bei 50° abgesaugt. Dann wurde die Badtemperatur erhöht und 13.5 g *Diäthyldisulfid* vom Sdp.<sub>12–13</sub> 43–44° abgezogen. Der Rückstand, 24 g (52% d. Th.) *Tetrachlor-1.2-bis-äthylmercapto-äthan (III)*, erstarrte über Nacht im Eisschrank und wurde aus wenig Petroläther (Sdp. 50–80°) umkristallisiert. Schmp. 56° (Lit.<sup>2)</sup>: 56°).