

Über Tetrahydrothiophen und seine Derivate¹⁾

Von F. RUNGE, E. PROFFT und R. DRUX

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Tetrahydrothiophen und hieraus dargestellte Abkömmlinge sind bislang einer Untersuchung noch nicht unterzogen worden. Bei der leichten Zugänglichkeit dieser Verbindung aus dem großtechnisch gewonnenen Tetrahydrofuran überrascht diese Tatsache. Wir haben uns der Aufgabe unterzogen, das Tetrahydrothiophen einigen chemischen Reaktionen zu unterwerfen und die geeignet erscheinenden Substanzen auf eine praktische Verwendungsmöglichkeit hin zu prüfen. — Die Chlorierung des Tetrahydrothiophens läßt sich derart lenken, daß entweder Hexachlortetrahydrothiophen, Tetrachlortetrahydrothiophen oder trennbare isomere Dichlorthiophene erhalten werden können. Bei Einwirkung von Chlor in wässriger Essigsäure tritt dagegen Ringspaltung ein. Umsetzungen mit Brom führen nur zu einem instabilen Addukt. — Alkylhalogenide werden von Tetrahydrothiophen addiert. — Die Dehydrierung des Tetrahydrothiophens ist schwierig und ergibt nur geringe Ausbeuten. Schwefel ist als Dehydrierungskatalysator noch am günstigsten. — Die Darstellung einiger Derivate der 2,5-Tetrahydrothiophendicarbonsäure wird weiterhin beschrieben. — Unter besonderen Bedingungen findet bei der Einwirkung aggressiver Agentien auf Tetrahydrothiophen Ringsprengung statt; solche Reaktionen sowie die hierbei erhaltenen Substanzen werden untersucht. — Tetrachlortetrahydrothiophen erwies sich in biologischen Versuchen als von guter toxischer Wirkung auf verschiedene Schadinsekten. Über diese Versuche und andere zur Zeit noch nicht abgeschlossene wird zur späteren Zeit an anderer Stelle berichtet werden.

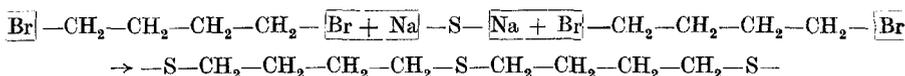
Tetrahydrofuran, das einerseits dank dem REPPE-Verfahren als technisches Produkt zur Verfügung steht, andererseits aber auch durch Hydrierung des auf katalytischem Wege aus Furfurol leicht zugänglichen Furans erhalten werden kann, läßt sich bekanntlich durch Einwirkung von Halogenwasserstoff zu 1,4-Dihalogenbutan spalten, wobei die Herstellung des Chlorderivates die Anwendung von Druck erforderlich macht²⁾. Durch Umsetzung mit Natriumsulfid in wässrigem Alkohol kann aus 1,4-Dihalogenbutan leicht und in guter Ausbeute Tetrahydrothiophen gewonnen werden³⁾, das Ausgangsprodukt für diese Arbeit.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von R. DRUX, Halle (Saale), 1954.

²⁾ It. P. 383370, 384406.

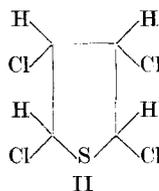
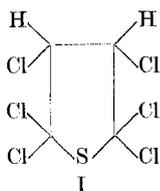
³⁾ I. v. BRAUN und A. TRÜMLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 545 (1910).

Im Laboratorium bietet die Gewinnung des 1,4-Dibrombutans gegenüber dem technischen Verfahren Vorteile. Zur Darstellung dieses gaben wir zu einer Suspension von Natriumbromid in 65proz. Schwefelsäure Tetrahydrofuran⁴⁾, wobei drucklos gearbeitet werden kann. Der Ringschluß des 1,4-Dibrombutans zu Tetrahydrothiophen sowie dessen Isolierung durch Destillation im Wasserdampfstrom verliefen glatt. Mitunter konnte Abscheidung eines wachsartigen, schwefelhaltigen Kondensationsproduktes beobachtet werden, das einer weiteren Reinigung erheblichen Widerstand entgegensetzte.



Es wurde beobachtet, daß sich dieses Produkt in um so größerer Menge bildete (bis zu 40 %!), wenn die alkoholische Dibrombutanlösung schnell der wässrigen Natriumsulfidlösung zugefügt wurde. Bei langsamerem Zusatz entstanden jedoch nur wenige Prozente hiervon.

Zunächst wurde die bisher noch nicht untersuchte Einwirkung von Halogen auf das Tetrahydrothiophen einer eingehenden Betrachtung unterzogen. Die Einführung von Chlor bietet experimentelle Schwierigkeiten. Neben großen Mengen an Verharzungsprodukten ließ sich nämlich 1,4-Dichlorbutan nachweisen, ein Beweis für gleichzeitig eingetretene Ringspaltung. Die Nebenreaktionen ließen sich jedoch durch Anwendung eines mit Bimsstein gefüllten Reaktionsrohres bei der Chlorierung vollkommen unterbinden. Bei der Verwendung von Jod als Katalysator und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel konnte neben wenig 2,2,3,4,5,5-Hexachlortetrahydrothiophen (I) in hervorragender Ausbeute das 2,3,4,5-Tetrachlortetrahydrothiophen (II) erhalten werden:



Die Bildung eines Mono-, Di- oder Trichlortetrahydrothiophens wurde unter den gewählten Bedingungen nicht beobachtet. Der Mechanismus der Chlorierung verläuft mit größter Wahrscheinlichkeit über Sulfoniumverbindungen, deren Existenz sich wiederholt feststellen ließ.

⁴⁾ Das Tetrahydrofuran wurde uns freundlicherweise von den Buna-Werken, Schkopau, zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle noch besonders danken möchten.

Eine gleichzeitig bei der Chlorierung in wechselnder Menge nebenher anfallende und nach Analyse zwei Cl enthaltende Verbindung erwies sich als ein Gemisch isomerer Dichlorthiophene. Ihre Entstehung ist auf Pyrolyse des 2,3,4,5-Tetrachlortetrahydrothiophens zurückzuführen. Es wurde daher versucht, die Reaktionsbedingungen so zu modifizieren, daß sich vorwiegend Dichlorthiophene bilden. Dieses Ziel wurde auf einfache Weise erreicht. Erfolgt nämlich die Einwirkung des Chlors auf Tetrahydrothiophen vorwiegend in dem oberen Teil des Reaktionsrohres, so sind diese in guter Ausbeute zugänglich⁵⁾. Bei der Untersuchung zeigte sich, daß sie aus gleichen Teilen 2,3- und 2,4-Dichlorthiophenen bestehen, deren Darstellung bislang auf umständlichem Wege aus Thiophen erfolgen mußte⁶⁾.

Der Nachweis der Konstitution des Tetrachlor- und Hexachlortetrahydrothiophens konnte durch Dehalogenierung erbracht werden. Bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf die Tetrachlorverbindung bildete sich ebenfalls ein Gemisch isomerer Dichlorthiophene. Eine mit einfachen Mitteln durchgeführte Siedeanalyse ergab, daß in dem Gemisch etwa 1% des 2,5- und je annähernd 50% des 2,4- und 3,4-Dichlorthiophens enthalten sind. Durch Überführung in die bekannten Acetodichlorthiophene bzw. Dichlornitrothiophene ließen sich diese einwandfrei identifizieren⁷⁾.

Einen Einblick in das Verhältnis der isomeren Dichlorthiophene zueinander gewähren die Tabelle 1 und die Abb. 1. (Die Destillation erfolgte unter Zuhilfenahme einer 30 cm langen WIDMER-Kolonnen mit Rücklaufregler nach JUNGE.)

Tabelle 1

Temp. °C	%Destillat	Temp. °C	%Destillat	Temp. °C	%Destillat
159	1,2	175	35,6	181	69
163	2,3	176	48,3	182	71,3
165	4,6	177	55	183	73,5
170	6,9	178	58,5	184	74,8
173	18,4	179	63,3	185	82,8
174	26,4	180	65,5	187	89,7

Deutliche Haltepunkte sind zwischen 173 und 178° (2,4-Dichlorthiophen) und zwischen 182 und 187° (3,4-Dichlorthiophen) zu erkennen.

⁵⁾ E. PROFFT u. R. DRUX, angemeldetes Wirtschaftspatent.

⁶⁾ W. STEINKOPF, „Die Chemie des Thiophens“, Leipzig 1941.

⁷⁾ W. STEINKOPF, Liebigs Ann. Chem. **532**, 250 (1937).

Die Dehalogenierung des Hexachlortetrahydrothiophens in Methanol mit Zinkstaub führte zu 2,5-Dichlorthiophen. Dagegen ließ sich Thiophen aus dem Tetrachlortetrahydrothiophen auf diesem Wege nicht gewinnen.

Hexachlor- und Tetrachlortetrahydrothiophen (I und II) sind als Additionsprodukte bei der Chlorierung von Thiophen bzw. 2,5-Dichlorthiophen schon wiederholt beobachtet worden⁸⁾. Die Isolierung

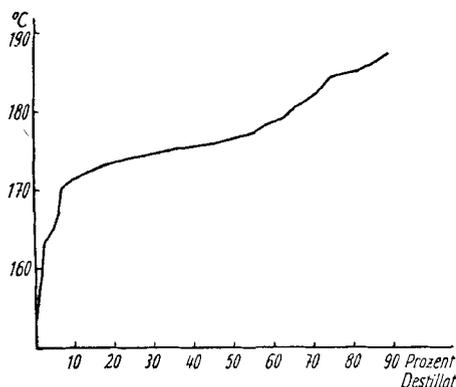


Abb. 1. Siedeverlauf eines Dichlorthiophengemisches

sowie die Trennung in α - und β -2,3,4,5-Tetrachlortetrahydrothiophen konnte erst durch COONRADT⁹⁾ verwirklicht werden.

Es gelang uns, aus dem Tetrachlorprodukt des Tetrahydrothiophens ein bisher unbekanntes weiteres Isomeres vom Schmp. 173–175° zu gewinnen. Der verbleibende flüssige Anteil konnte durch Abkühlung nicht zur Kristallisation gebracht werden und scheint

mit dem von COONRADT⁹⁾ gefundenen β -Isomeren nicht identisch zu sein. — Die biologische Prüfung auf pflanzenschutzliche Wirkung zeigte beim Einsatz der festen Substanz (Schmp. 173–175°) kaum Erfolg. Hingegen wurden bei Anwendung des flüssigen Anteils bei verschiedenen Schädlingen recht gute Ergebnisse erzielt, so an Korn- und Reismehlkäfern sowie an Hausfliegen (in 2–3proz. Lösung)¹⁰⁾. Diese Tatsache ist besonders interessant, weil den Chloradditionsprodukten des Thiophens nach einem Hinweis von HARTOUGH¹¹⁾ gegenüber der Hausfliege praktisch keine insektizide Aktivität zuzuschreiben ist und deckt sich mit dem Erfahrungsgut an den entsprechenden Isomeren des Benzols, bei denen nur das γ -Isomere maximale Wirkung entfaltet.

Ein völlig andersartiger Chlorierungsverlauf zeigte sich bei der Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Tetrahydrothiophen in wässriger Essigsäure. Hierbei resultierte unter Ringspaltung 1,4-Chlorbutan-

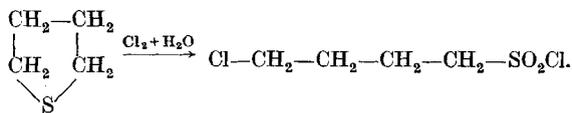
⁸⁾ L. WEITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 794 (1884); W. STEINKOFF, Liebigs Ann. Chem. 532, 250 (1937).

⁹⁾ COONRADT, J. Amer. chem. Soc. 70, 1158 (1948).

¹⁰⁾ E. PROFFT u. R. DRUX, angemeldetes Wirtschaftspatent.

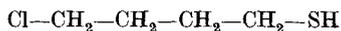
¹¹⁾ „Thiophene and Its Derivatives“, Interscience Publishers, Inc., New York (1952).

sulfochlorid (III):



III

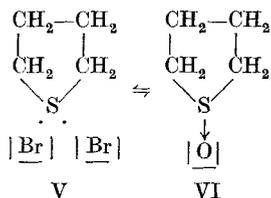
Durch Reduktion ging das Sulfochlorid in das entsprechende 1,4-Chlorbutanthiol(IV) über, welches beim Erwärmen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zur Rückbildung des Tetrahydrothiophens neigt.



IV

1,4-Chlorbutansulfochlorid wurde bereits von HELBERGER¹²⁾ beschrieben, aber auf dem Wege über 1-Chlorbutan durch Sulfochlorierung synthetisiert.

Die Umsetzung des Tetrahydrothiophens mit Brom lieferte überraschenderweise nur ein gut kristallisierendes Additionsprodukt, das Tetrahydrothiophen-1-dibromid(V). Letzteres gestattet wegen seiner echten Einelektronenbindung den Austausch des Halogens gegen andere negative Gruppen. Beim Erhitzen des Dibromids mit verdünnter Natronlauge entstand demgemäß in reversibler Reaktion das Tetrahydrothiophen-1-oxyd(VI):



Unsere Untersuchungen wurden weiterhin auch auf die 2,5-Dicarbonsäure des Tetrahydrothiophens ausgedehnt. Sie ist von der Dibromadipinsäure ausgehend auf bekanntem Wege bequem zugänglich¹³⁾. — Die Überführung in das noch nicht beschriebene 2,5-Tetrahydrothiophendicarbonsäuredichlorid (VII) muß wegen leicht eintretender Ringspaltung unter milden Bedingungen erfolgen. Sie gelang in fast 60proz. Ausbeute durch mehrstündiges Stehenlassen der Säure mit Thionylchlorid bei Raumtemperatur. Mit Ammoniak wurde aus dem Dichlorid

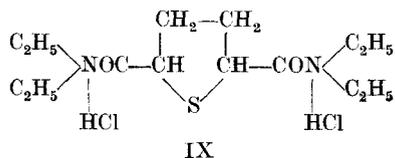
¹²⁾ J. HELBERGER, Liebigs Ann. Chem. 562, 23 (1949).

¹³⁾ A. FREDGA, J. prakt. Chemie II, 150, 127 (1938).

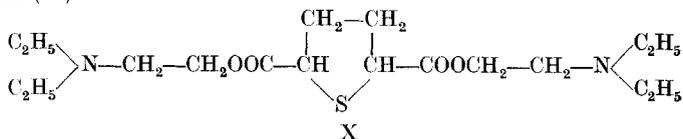
in wasserfreiem Äther glatt 2,5-Tetrahydrothiophendicarbonsäurediamid (VIII) erhalten.



In der Absicht, die pharmakologische Wirksamkeit einer Reihe von 2,5-Tetrahydrothiophendicarbonsäurederivaten zu prüfen, synthetisierten wir weiterhin in ähnlicher Weise mit Diäthylamin das 2,5-Tetrahydrothiophendicarbonsäure-bis-diäthylamid-dihydrochlorid (IX):

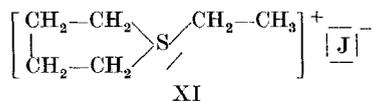


Die Veresterung des Dichlorids VII mit β -Diäthylaminoäthylalkohol ergab den 2,5-Tetrahydrothiophendicarbonsäure-bis- β -diäthylaminoäthylester (X):

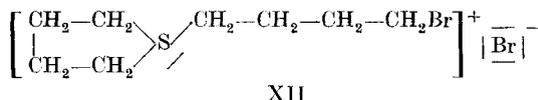


Das Dihydrochlorid zeigte bei der Prüfung keine bemerkenswerte anästhesierende Wirkung.

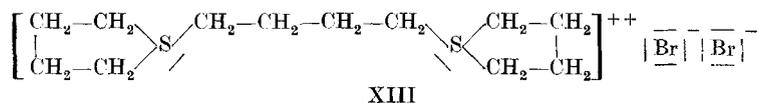
Bekanntlich besitzen Alkylhalogenid-Addukte organischer Sulfide starke bakterizide Wirkung. Es interessierte uns daher die Herstellung ähnlicher Additionsverbindungen des Tetrahydrothiophens, von welchen sich das Äthyl-tetramethylensulfoniumjodid (XI) durch seine gute Kristallisationsfähigkeit auszeichnete.



Wurde unter ähnlichen Bedingungen an Stelle von Äthyljodid 1,4-Dibrombutan verwendet, so war in guter Ausbeute (δ -Brombutyl)-tetramethylen-sulfoniumbromid (XII) erhältlich:



Bereits BENNET und HOCK¹⁴⁾ gelang es, durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf (δ -Oxybutyl)-tetramethylen-sulfoniumbromid das oben erwähnte Sulfoniumbromid XII herzustellen. — In ebenfalls glatter Reaktion verlief die Addition von einem Mol 1,4-Dibrombutan an zwei Mole Tetrahydrothiophen. Sie führte zu dem Tetramethylen-bis-tetramethylen-sulfoniumbromid (XIII):



Im Gegensatz zum Äthyl-tetramethylen-sulfoniumjodid war bei dem Sulfoniumbromid XIII die Kristallisationsbereitschaft wesentlich geringer. Kristalle bildeten sich erst nach mehrwöchentlichem Stehen des Reaktionsproduktes.

Von besonderem Interesse ist zweifellos die Dehydrierung des Tetrahydrothiophens zum Thiophen. Sie ist bereits mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. GRISCHKEWITSCH¹⁵⁾ leitete Tetrahydrothiophendämpfe durch glühende Glasrohre und konnte in dem Kondensationsprodukt geringste Thiophenmengen nachweisen. Die katalytische Dehydrierung mit verschiedenen Metallkatalysatoren ist besonders eingehend von JURJEW¹⁶⁾ untersucht worden, wobei die maximale Ausbeute an Thiophen bei 32% lag. FRIEDMANN¹⁷⁾ verwendete Schwefel als Dehydrierungsmittel; maximale Thiophenausbeute: 5,5%. Bei eigenen Untersuchungen mit den verschiedensten Dehydrierungsmitteln ließ sich feststellen, daß Tetrahydrothiophen und seine Derivate zwar relativ beständige Verbindungen sind, jedoch die erforderlichen energischen Reaktionsbedingungen auf Kosten der Thiophenausbeute durchgreifende Veränderungen an dem Kohlenstoffskelett bewirken. Eine Steigerung der Thiophenausbeute auf etwa 28% konnte schließlich nur bei der Einwirkung von Schwefel auf Tetrahydrothiophen erzielt werden.

Die Aufspaltung des Tetrahydrothiophenringes ist im allgemeinen nur bei Anwendung scharfer Reaktionsbedingungen möglich. So kann mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in benzolischer Lösung primär 1,4-Dichlorbutan gewonnen werden, wobei dieses allerdings gleichzeitig

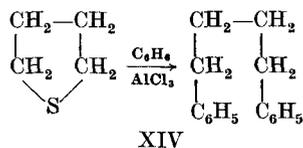
¹⁴⁾ G. M. BENNET u. A. L. HOCK, J. chem. Soc. **1927**, 477.

¹⁵⁾ E. GRISCHKEWITSCH, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **48**, 901 (1916).

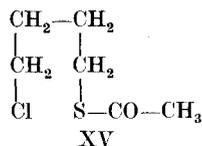
¹⁶⁾ I. K. JURJEW, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1395 (1936).

¹⁷⁾ W. FRIEDMANN, J. Inst. Petrol **37**, 239 (1951) Mexiko.

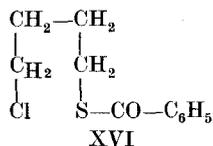
mit dem Lösungsmittel zu dem bereits auf anderem Wege gewonnenen 1,4-Diphenylbutan (XIV) weiter reagiert:



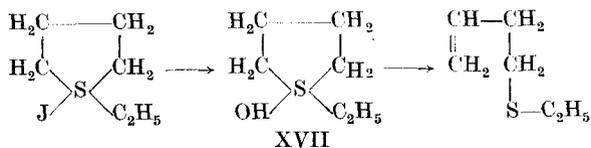
Aus Tetrahydrothiophen und Acetylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid konnte unter Druck 1,4-Chlorbutanthiolacetat (XV) erhalten werden:



Die Verseifung des Thiolacetates ergab glatt das 1,4-Chlorbutanthiol (IV). — Entsprechend ließ sich auch Tetrahydrothiophen mit Benzoylchlorid zu 1,4-Chlorbutanthiolbenzoat (XVI) umsetzen.



Äthyl-tetramethylen-sulfoniumjodid ergab bei der Behandlung mit 30proz. Kalilauge ein mit Tetrahydrothiophen nicht mehr identisches Sulfid. Dieses verdankt augenscheinlich seine Entstehung der gleichen Reaktion, die bei cyclischen Basen unter dem Namen „HOFMANNscher Abbau“ bekannt wurde:



Die Reduktion des Butenäthylsulfids (XVII) in alkoholischer Lösung (mit Palladium-Kohle) ergab das bekannte Butanäthylsulfid.

Versuche:

Die Darstellung des 1,4-Dibrombutans und des Tetrahydrothiophens ist an sich bekannt. Als zweckmäßigste Arbeitsweise wurde jedoch die folgende erkannt:

1,4-Dibrombutan

7,8 kg Natriumbromid wurden allmählich unter Rühren in 4000 cm³ verd. Schwefelsäure (1:3) eingetragen und nach beendigter Zugabe gleichzeitig 2,22 kg Tetrahydrofuran und 3000 cm³ konz. Schwefelsäure getrennt zugefügt. Durch dreistündiges Erhitzen unter Rückfluß wurde die Reaktion zu Ende geführt. Das Reaktionsprodukt wurde, nach Abkühlen auf etwa 50°, zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mehrfach mit Wasser gewaschen, abgetrennt und über Kalziumchlorid getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum ging die Hauptmenge des 1,4-Dibrombutans als wasserhelle Flüssigkeit bei 80°/12 mm über. Ausbeute: 5,60 kg (84,5% d. Th.).

Tetrahydrothiophen

In die Lösung von 4 kg technischem, etwa 60proz. Natriumsulfid in 4500 cm³ Wasser wurde innerhalb von zwei Stunden die Mischung von 4,25 kg 1,4-Dibrombutan mit 500 cm³ Alkohol unter Rühren eingetropfelt, das Reaktionsprodukt sodann 4 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und darauf einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach dem Aufnehmen des mit Kochsalz gesättigten Wasserdampfdestillates in Äther, Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers wurde durch Destillation des Rückstandes eine wasserhelle Flüssigkeit von äußerst unangenehmem Geruch erhalten, Sdp. 120–121°. Ausbeute: 1,1 kg (55,2% d. Th.).

Bei kleineren Ansätzen lag die Ausbeute etwas höher (bis zu 68%).

2,3,4,5-Tetrachlortetrahydrothiophen (II)

Eine aus 88 g Tetrahydrothiophen (1 Mol) und 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff bestehende Mischung, die etwa 0,6 g Jod als Katalysator gelöst enthielt, wurde langsam in ein mit Bimsstein gefülltes Rohr eingetropfelt (vgl. Abb. 2) und der Reaktionsmischung ein starker Chlorstrom entgegengeleitet. Damit das Chlor auf das Chlorierungsprodukt, welches in einer Waschflasche aufgefangen wurde, nach dem Verlassen des Reaktionsraumes nicht mehr einwirken konnte, wurde gleichzeitig ein mäßiger Stickstoffstrom hindurchgeschickt. Durch fraktionierte Vakuumdestillation ließ sich eine gelbliche Flüssigkeit gewinnen. Sdp. 118–122°/12 mm, $n_{\frac{D}{20}} 1,5745$. Ausbeute: 177,3 g (78,5% d. Th.).

$C_4H_4Cl_4S$ (225,96) ber. C 21,26 H 1,79 Cl 62,8 S 14,2; gef. C 21,13 H 1,73 Cl 63,0 S 14,1.

Daneben wurden bei der Destillation geringe Mengen des 2,2,3,4,5-Hexachlortetrahydrothiophens (I) erhalten; Sdp. 140–144°/11 mm, gelbliche ölige Flüssigkeit.

$C_4H_2Cl_6S$ (294,86) ber. Cl 72,15; gef. Cl 71,6.

Beim Abkühlen des 2,3,4,5-Tetrachlortetrahydrothiophens setzte teilweise Kristallisation ein. Die durch Absaugen isolierten weißen Kristalle erwiesen sich als ein weiteres Isomeres des II, Schmp. 173–175° (aus Petroläther).

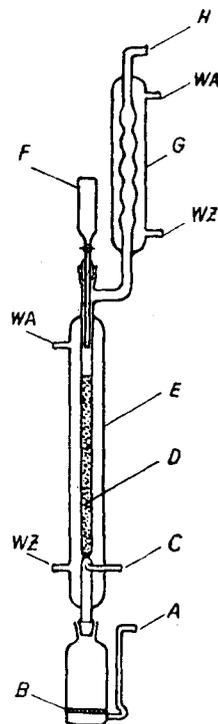


Abb. 2.

Zeichenerklärung:

- A = Stickstoffzuführung
- B = Glasfritte
- C = Chlorzuführung
- D = Bimssteinfüllung
- E = Reaktionsrohr
- F = Tropftrichter
- G = Kugelkühler
- H = Abgasleitung
- WA = Wasserablauf
- WZ = Wasserzulauf

Dehalogenierung des II: In 500 cm³ Wasser und 700 cm³ Äthylalkohol wurden 320 g Natriumhydroxyd gelöst, worauf die Lösung unter Rühren zum Sieden erhitzt wurde. Sodann wurden allmählich 410 g 2,3,4,5-Tetrachlortetrahydrothiophen (1,81 Mol) eingetroppt. Nach beendigter Zugabe wurde die Reaktionsmischung noch 10 Stunden erhitzt. Bei vorgelegtem langen Kühler wurde alsbald Wasserdampf in die noch heiße Flüssigkeit geleitet, von dem Destillat der halogenhaltige Anteil abgetrennt und nach dem Trocknen über Kalziumchlorid der Destillation unterworfen. Ausbeute: 219 g Dichlorthiophene (77,5% d. Th.).

Hieraus ließen sich durch mehrfache Destillation folgende Dichlorthiophene gewinnen:

1,5 g	2,5-Dichlorthiophen,	Sdp. 161° n	$\frac{D}{20}$	1,5602
89,0 g	2,4-Dichlorthiophen,	Sdp. 174° n	$\frac{D}{20}$	1,5684,
80,0 g	3,4-Dichlorthiophen,	Sdp. 185° n	$\frac{D}{20}$	1,5794.

Dehalogenierung des I: Die Suspension von 20 g Zink in 60 cm³ Wasser wurde zum Sieden erhitzt. Dazu wurden innerhalb einer Stunde 29,5 g 2,2,3,4,5,5-Hexachlortetrahydrothiophen (0,1 Mol) gefügt. Nach der Filtration wurde der organische Anteil in Äther aufgenommen, getrocknet und das Lösungsmittel abgetrieben. Die Destillation des Rückstandes ergab 7,1 g 2,5-Dichlorthiophen (45,6% d. Th.).

Thiophen

9 g Tetrahydrothiophen (0,1 Mol) und 6,4 g Schwefel (0,2 Mol) wurden im Bombenrohr während 15 Stunden auf 200° erhitzt. Der Rohrinhalt ergab nach Filtration, mehrmaligem Ausschütteln mit Alkali, Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat 7 g einer zwischen 82 und 130° siedenden Flüssigkeit, aus der durch Fraktionierung 2,4 g Thiophen (27,9% d. Th.) erhalten wurden.

C₄H₄S (84,13) ber. S 38,11; gef. S 37,92.

1,4-Chlorbutansulfochlorid (III)

Zu 800 cm³ einer gekühlten und gesättigten Lösung von Chlor in 75proz. Essigsäure wurden tropfenweise unter weiterem Einleiten von Chlor 88 g Tetrahydrothiophen (1 Mol) gegeben. Die Zuführung des Chlors wurde 5 Minuten, nachdem das letzte Tetrahydrothiophen eingetroppt worden war, unterbrochen, worauf zur Entfernung des überschüssigen Chlors Luft eingeleitet wurde. Die Reaktionsmischung wurde darauf mit 4000 cm³ Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde abdestilliert. Vakuumdestillation des Rückstandes ergab eine wasserhelle Flüssigkeit, Sdp. 123°/12 mm. Ausbeute: 54,7 g (28,6% d. Th.).

C₄H₈O₂Cl₂S (191,1) ber. C 25,14 H 4,22 Cl 37,11 S 16,78; gef. C 25,01 H 4,28 Cl 37,45 S 16,53.

1,4-Chlorbutanthiol (IV)

Auf dem siedenden Wasserbad wurden 20 g Zinngranalien mit 50 cm³ konz. Salzsäure übergossen und dazu tropfenweise 9,5 g 1,4-Chlorbutansulfochlorid (0,05 Mol) gegeben. Nachdem sich die Hauptmenge des Zinns gelöst hatte, wurde das gebildete Mercaptan in Äther aufgenommen, mehrfach mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat gut getrocknet. Danach erfolgte Abdampfen des Lösungsmittels. Der Rückstand

wurde im Vakuum destilliert: Wasserhelle Flüssigkeit von widerlichem Geruch, Sdp. $64^{\circ}/20$ mm, $n_{\frac{D}{20}}^{20}$ 1,4909. Ausbeute: 2,8 g (45,1% d. Th.).

C_4H_9ClS (124,36) ber. Cl 28,45 S 25,72; gef. Cl 28,09 S 25,37.

Tetrahydrothiophen-1-dibromid (V)

44 g Tetrahydrothiophen (0,5 Mol) wurden in 500 cm³ Chloroform gelöst. Unter Rühren und Eis-Kochsalz-Kühlung (Innentemperatur -8°) wurde die Lösung von 80 g Brom in 150 cm³ Chloroform zugetropft. Durch Absaugen des Gemisches konnten kleine gelbe Kristalle vom Schmp. 79° isoliert werden. Ausbeute: 120 g (98% d. Th.).

$C_4H_8Br_2S$ (248) ber. Br 64,45; gef. Br 65,23.

Tetrahydrothiophen-1-oxyd (VI)

52 g Tetrahydrothiophen-1-dibromid (0,21 Mol) wurden nach und nach unter Kühlung und Rühren in 200 cm³ verd. Natronlauge (1:3) eingetragen, worauf die Mischung bei Zimmertemperatur vier Stunden weiter gerührt wurde. Anschließend wurde auf dem Dampfbad auf ein kleines Volumen eingeeengt, das Tetrahydrothiophen-1-oxyd in Chloroform aufgenommen, über Kalziumchlorid getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation im Vakuum gereinigt. Es wurde eine bei $106^{\circ}/12$ mm siedende fast geruchlose Substanz erhalten, $n_{\frac{D}{20}}^{20}$ 1,5210. Ausbeute: 16,2 g (74,3% d. Th.).

C_4H_8OS (104,14) ber. C 46,12 H 7,74 S 30,78; gef. C 45,84 H 8,04 S 30,03.

2,5-Tetrahydrothiophendicarbonsäure

Die Darstellung erfolgte aus der meso- α - α' -Dibromadipinsäure¹⁸⁾ nach der von FREDGA¹³⁾ beschriebenen Methode. Die erhaltene Ausbeute deckte sich mit der in der Literatur angegebenen. Schmp. $141,5^{\circ}$.

2,5-Tetrahydrothiophen-dicarbonsäuredichlorid (VII)

70 g 2,5-Tetrahydrothiophendicarbonsäure (0,4 Mol) wurden mit 120 g Thionylchlorid (1 Mol) übergossen und bei Raumtemperatur bis zum Aufhören der Gasentwicklung reagieren gelassen. Nach der Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum ging die Hauptmenge des Säurechlorids bei der Destillation ohne wesentlichen Vorlauf als wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeit über: Sdp. $142^{\circ}/10$ mm, $n_{\frac{D}{20}}^{20}$ 1,5445. Ausbeute: 56 g (66% d. Th.).

$C_6H_6O_2Cl_2S$ (213,08) ber. C 33,81 H 2,84 Cl 33,28 S 15,05; gef. C 33,87 H 2,75 Cl 33,00 S 14,7.

2,5-Tetrahydrothiophendicarbonsäurediamid (VIII)

250 cm³ Äther wurden bei 0° mit Ammoniak gesättigt und unter Rühren und fortgesetztem Einleiten von Ammoniak in der Kälte 16 g 2,5-Tetrahydrothiophendicarbonsäuredichlorid (0,075 Mol) zugetropft. Das ausgefallene, aus Säureamid und Ammoniumchlorid bestehende Gemisch wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgelaugt und der

¹⁸⁾ B. HOLMBERG u. E. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1601 (1925).

Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Kleine weiße Nadeln, Schmp. 186°. Ausbeute: 6,2 g (47,5% d. Th.).

$C_6H_{10}O_2N_2S$ (174,22) ber. N 16,08 S 18,40; gef. N 16,31 S 18,4.

2,5-Tetrahydrothiophendicarbonsäure-bis-diäthylamidhydrochlorid (IX)

Zu der aus 14,6 g Diäthylamin (0,2 Mol) und 50 cm³ Benzol bestehenden Lösung erfolgte unter Rühren und Kühlen die Zugabe einer aus 15 g Tetrahydrothiophendicarbonsäuredichlorid (0,07 Mol) und ebenfalls 50 cm³ Benzol bestehenden Mischung derart, daß eine Temperatur von 10° nicht überschritten wurde. Nach einiger Zeit setzte die Abscheidung des Hydrochlorides ein, Schmp. 206°. Ausbeute: 21,4 g (84,5% d. Th.).

$C_{14}H_{28}O_2N_2Cl_2S$ (359,35) ber. N 7,80 S 8,92; gef. N 7,63 S 8,7.

2,5-Tetrahydrothiophendicarbonsäure-bis-diäthylaminodiäthylester (X)

9 g β -Diäthylaminoäthylalkohol (0,077 Mol) wurden unter Rühren und Kühlen mit 20 cm³ Benzol versetzt und darauf eine aus 8,2 g 2,5-Tetrahydrothiophendicarbonsäuredichlorid (0,039 Mol) und 10 cm³ Benzol bestehende Mischung zugetropft. Anschließend wurde eine Stunde zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen das Reaktionsprodukt in 50 cm³ Benzol aufgenommen und mehrfach mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die benzolische Lösung wurde darauf mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Destillation des Rückstandes im Vakuum wurde eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit vom Sdp. 184°/1 mm, n_D^{20} 1,4857 erhalten. Ausbeute: 8,4 g (58,5% d. Th.).

$C_{18}H_{35}O_4N_2S$ (375,54) ber. C 57,56 H 9,39 N 7,46 S 8,54; gef. C 57,58 H 9,93 N 7,76 S 8,30.

Äthyl-tetramethylen-sulfoniumjodid (XI)

Eine aus 8,8 g Tetrahydrothiophen (0,1 Mol) und 15,6 g Äthyljodid (0,1 Mol) bestehende Mischung wurde unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 4 Stunden auf 45° erwärmt. Nach beendigter Umsetzung zeigten sich in dem Reaktionsgefäß lange weiße Nadeln, Schmp. 53,5°. Ausbeute: 15,7 g (64,3% d. Th.).

$C_6H_{13}JS$ (244,14) ber. J 51,98; gef. J 51,61.

(δ -Brombutyl)-tetramethylen-sulfoniumbromid (XII)

22 g Tetrahydrothiophen (0,25 Mol) wurden mit 54 g 1,4-Dibrombutan (0,25 Mol) während 6 Stunden im Bombenrohr auf 90° erwärmt. Der Rohrinhalt erstarrte nach mehrwöchentlichem Stehen. Das Reaktionsprodukt wurde sodann unter Feuchtigkeitsausschluß auf Ton abgepreßt und aus absolutem Äthylalkohol umkristallisiert, Schmp. 92°. Ausbeute: 63 g (83% d. Th.).

$C_8H_{16}Br_2S$ (304,1) ber. Br 52,56; gef. Br 52,21.

Tetramethylen-bis-tetramethylen-sulfoniumbromid (XIII)

Die Darstellung erfolgte analog XII. Aus 27 g 1,4-Dibrombutan (0,125 Mol) und 22 g Tetrahydrothiophen (0,25 Mol) wurden 34 g (87% d. Th.) vom Schmp. 112° erhalten.

$C_{12}H_{24}Br_2S_2$ (392,26) ber. Br 40,75; gef. Br 40,28.

1,4-Diphenylbutan (XIV)

18 g Tetrahydrothiophen (0,2 Mol) wurden mit 15 g Aluminiumchlorid und 80 cm³ Benzol versetzt und im Bombenrohr während 15 Stunden auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nunmehr auf Eiswasser gegossen, mit 15 cm³ konz. Salzsäure versetzt und darauf in Äther aufgenommen. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit verd. Natronlauge wurde mit Kalziumchlorid getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand einer Destillation unterworfen. Das Destillat (Sdp. 183°/12 mm) kristallisierte nach einigem Stehen. Schmp. 51,5°. Ausbeute: 7,6 g (17,7% d. Th.).

C₁₆H₁₈ (210,30) ber. C 83,31 H 8,62; gef. C 83,06 H 8,34.

1,4-Chlorbutanthiolacetat (XV)

44 g Tetrahydrothiophen (0,5 Mol), 39 g Acetylchlorid (0,5 Mol) und 5 g Zinkchlorid (0,037 Mol) wurden 24 Stunden lang im Bombenrohr auf 140° erhitzt. Das Umsetzungsprodukt wurde nach Filtration einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei eine fast farblose fruchtartig riechende Flüssigkeit resultierte. Sdp. 96°/10 mm, $n_{\frac{D}{20}}$ 1,4915. Ausbeute: 12,5 g (15,1% d. Th.).

C₆H₁₁OCIS (166,67) ber. C 43,23 H 6,65 Cl 21,27 S 19,2; gef. C 43,10 H 6,45 Cl 21,30 S 18,7.

1,4-Chlorbutanthiol (IV)

Eine Lösung von 12,5 g 1,4-Chlorbutanthiolacetat (0,075 Mol) in 15,5 cm³ Methanol wurde mit 2,1 cm³ konz. Salzsäure versetzt und anschließend 8 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Thiol wurde in Äther aufgenommen, mehrfach mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation des nach Verjagen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstandes ergab eine wasserhelle Flüssigkeit von widerlichem Geruch, Sdp. 64°/20 mm, $n_{\frac{D}{20}}$ 1,4908. Ausbeute: 6,4 g (68,7% d. Th.).

C₄H₉ClS (124,63) ber. Cl 28,45; gef. Cl 28,54.

1,4-Chlorbutanthiolbenzoat (XVI)

Die Darstellung erfolgte analog XV. Aus 44 g Tetrahydrothiophen (0,5 Mol), 70 g Benzoylchlorid (0,5 Mol) und 5 g Zinkchlorid (0,037 Mol) wurden 8,4 g (7,3% d. Th.) einer gelblich gefärbten Flüssigkeit erhalten, Sdp. 192—194°/10 mm, $n_{\frac{D}{20}}$ 1,5734.

C₁₁H₁₃OCIS (228,73) ber. Cl 15,5; gef. Cl 15,05.

Buten-(1)-äthylsulfid (XVII)

Eine Lösung von 73 g KOH in 190 cm³ Wasser wurde mit 61 g Äthyl-tetramethylensulfoniumjodid (0,25 Mol) versetzt und 15 Stunden lang unter Rückfluß auf 110° erhitzt. In die Reaktionsmischung wurde darauf Wasserdampf eingeleitet, das Destillat in Äther aufgenommen, über Kalziumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel auf dem Wasserbad entfernt. Mehrfache Destillation des Rückstandes ergab eine widerlich riechende wasserhelle Flüssigkeit, Sdp. 132—134°, $n_{\frac{D}{20}}$ 1,4752. Ausbeute: 13,1 g (44,5% d. Th.).

C₆H₁₂S (116,22) ber. S 27,58; gef. S 27,32.

Butanäthylsulfid

4 g Buten-(1)-äthylsulfid (0,034 Mol) wurden in etwa 50 cm³ Methanol gelöst, mit einem Palladium-Katalysator versetzt und bei Zimmertemperatur einige Tage mit Wasserstoff geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Lösungsmittel vorsichtig entfernt, und der Rückstand wurde unter Normaldruck destilliert, Sdp. 143–145°, $n_{\frac{D}{20}}$ 1,6527. Ausbeute: 2,1 g (52,5% d. Th.).

Wir danken Herrn Dr. TIELECKE, Biologisches Institut des VEB-Fahlberg-List, Magdeburg-Südost, für die Durchführung der insektiziden Prüfungen.

Magdeburg, Wissenschaftliche Abteilung des VEB-Fahlberg-List und Halle-Wittenberg, Institut für technische Chemie der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1955.