

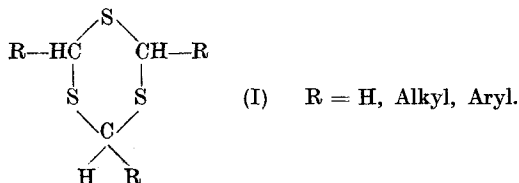
Zur Kenntnis des s-Trithians

VON FRANZ RUNGE, ZAKI EL-HEWEHI und DIETER HEMPEL¹⁾

Inhaltsübersicht

Wegen der zunehmenden technischen Bedeutung des s-Trithians wurden seine Umwandlungsprodukte einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Thioaldehyde polymerisieren bevorzugt zu trimeren cyclischen Verbindungen, die sich vom 1,3,5-Trithiacyclohexan, dem s-Trithian(I) ableiten:



Bei der Herstellung des einfachsten s-Trithians, des Trithioformaldehyds²⁾, kristallisiert man das Rohprodukt am besten aus Dioxan um oder sublimiert es im Vakuum. Für eine technische Verwendung von s-Trithian finden sich Vorschläge in der Metallbeize³⁾, in der Mineralölindustrie als „Additiv“ für Transformatorenöl⁴⁾ und in der Kautschukindustrie bei der Vulkanisation⁵⁾. s-Trithian kommt auch als Gerbstoff in Frage⁶⁾ und findet in der Pharmazie Verwendung⁷⁾.

¹⁾ Diplomarbeit DIETER HEMPEL, Halle 1958.

²⁾ A. W. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. **145**, 360 (1868); E. BAUMANN u. E. FROMM, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 1419 (1891); R. W. BOST u. E. W. CONSTABLE, Org. Synth. **16**, 8 (1936); Vgl. E. FROMM u. C. SCHULTIS, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 941 (1923); L. VANINO, J. prakt. Chem. (2) **77**, 367 (1908); Vgl. O. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 403 (1906); **40**, 865 (1907).

³⁾ Goodyear tire and Rubber Co., U.S. Pat. 1805052 (1931).

⁴⁾ Socony Vacuum Oil, Inc. N. Y., U.S. Pat. 2196963 (1940).

⁵⁾ S. M. CADWELL, Canad. Pat. 242447 (1923).

⁶⁾ W. MOELLER, Engl. Pat. 1948/5 (1921).

⁷⁾ G. BITTERSÖHL, Z. Haut- und Geschlechtskrankheiten **9**, 249 (1950).

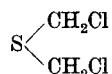
1. Umwandlungsprodukte des s-Trithians

1.1 Mit Schwefel

Zur Dehydrierung wurde s-Trithian auf dem Ölbad bei 150° mit Schwefel erhitzt, wobei neben H_2S nur CS_2 entstand.

1.2 Umsetzung zu α,α' -Dichlordimethylsulfid

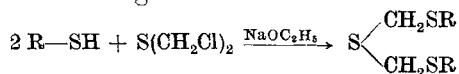
Das gereinigte⁸⁾ s-Trithian wurde nach T. BLOCH und F. HÖHN⁹⁾ mit S_2Cl_2 zum α,α' -Dichlordimethylsulfid:



umgesetzt, das durch Zugabe von ZnO-Pulver monatelang haltbar gemacht werden konnte. Mit diesem Produkt wurden folgende Umsetzungen gemacht:

1.21 Umsetzung von α,α' -Dichlordimethylsulfid mit Thiol-Verbindungen

Es wurden eine Reihe Thiophenole und andere Thiole mit α,α' -Dichlordimethylsulfid in Gegenwart von Natriumäthylat zu den entsprechenden Trisulfiden umgesetzt:



s. Tab. 1.

Man gelangt zu Präparaten, die auf dem Gebiet der Insektenbekämpfung von Bedeutung sind [s. z. B.^{10), 11)]. Ergänzt wurden diese Versuche durch Umsetzung von Thiophenolen mit p-Chlorbenzylchlorid an Stelle von Dichlordimethylsulfid.}

1.22 Umsetzung von α,α' -Dichlordimethylsulfid mit K_2CS_3

Es entsteht in der Hauptsache das polymere Thioformaldehyd von WOHL¹²⁾.

⁸⁾ F. G. MANN u. W. J. POPE, J. chem. Soc. (London) **1923**, 1173; T. P. DAWSON, Chem. Zbl. **1933**, II, 36; W. DAVIES u. A. N. HAMBLY, Australian J. Chem. **6**, 152 (1953).

⁹⁾ T. BLOCH u. F. HÖHN, Ber. deutsch. chem. Ges. **55**, 54 (1922).

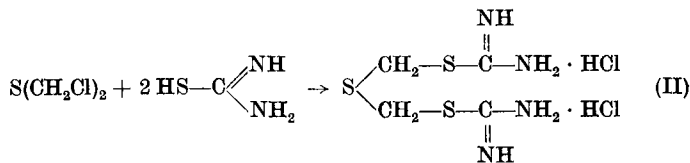
¹⁰⁾ R. F. BROOKS u. T. E. CRANHAM, C. A. **51**, 9628i (1957); D. GREENWOOD u. H. A. STEVENSON, U.S. Pat. 2770568 (1956); W. KONZ u. R. SEHRING, DBP. 959418 (1957).

¹¹⁾ T. E. CRANHAM u. a., Chem. u. Ind. **1955**, 383; H. J. RENNER, Dissertation Halle 1955.

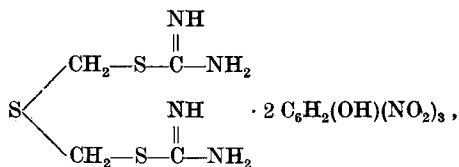
¹²⁾ A. WOHL, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2345 (1886).

1.23 Umsetzung von α,α' -Dichlordimethylsulfid mit Thioharnstoff

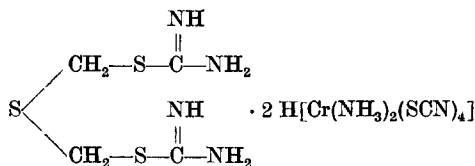
Die Umsetzung geht in äthanolischer Lösung mit guter Ausbeute vor sich:



Das kristalline Dimethyl-sulfid-1,1'-dithiuronium-chlorid(II) hat einen Schmp. von 199° und konnte als Pikrat



und Reineckat,



charakterisiert werden. Die freie Base ist unbeständig.

1.231 Dimercapto-dimethyl-sulfid

$\text{S}(\text{CH}_2-\text{SH})_2$ bildet sich beim Kochen von II mit Laugen nur in geringster Menge, während hauptsächlich der WOHLsche polymere Thioformaldehyd entsteht.

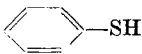


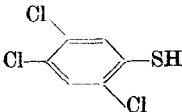
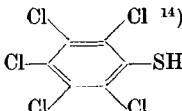
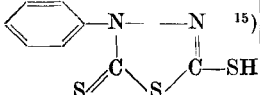
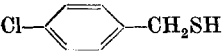
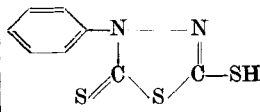
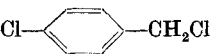
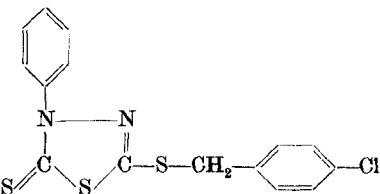
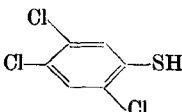
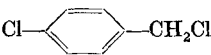
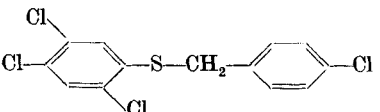
1.3 Umsetzung zu Chlormethylsulfonchlorid

Bei Anwesenheit von Wasser wird durch Chlorierung von s-Trithian unter Eis-Kühlung Chlormethyl-sulfonchlorid¹⁶⁾ $\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ gewonnen, das heute auch technisch auf diese Weise hergestellt wird. Man arbeitet vorteilhaft in wäßriger Essigsäure¹⁷⁾.

¹⁶⁾ J. GIRON, Chem. Zbl. 1924, I, 2774; A. G. KOSZOWA, Chem. Zbl. 1937, I, 1922; T. B. JOHNSON u. I. B. DOUGLASS, J. Amer. chem. Soc. 63, 1571 (1941); I. B. DOUGLASS u. a., J. org. Chem. 14, 272 (1949).

¹⁷⁾ S. W. LEE u. G. DOUGHERTY, J. org. Chem. 5, 81 (1940); H. BRINTZINGER u. a., Chem. Ber. 85, 456 (1952).

Tabelle 1

Thiol	Halogenid	Sulfid
	$S(CH_2Cl_2)_2$	$S(CH_2-S-\text{C}_6\text{H}_5)_2$
	$S(CH_2Cl_2)_2$	$S(CH_2-S-\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl})_2$
 ¹³⁾	$S(CH_2Cl_2)_2$	$S(CH_2-S-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2$
	$S(CH_2Cl_2)_2$	$S\left(CH_2-S-\text{C}_6\text{H}_2\text{(Cl)}_3\right)_2$
 ¹⁴⁾	$S(CH_2Cl_2)_2$	$S(CH_2SC_6Cl_5)_2$
 ¹⁵⁾	$S(CH_2Cl_2)_2$	$S\left(CH_2-S-\text{C}(=\text{S})-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{CH}_2\right)_2$
	$S(CH_2Cl_2)_2$	$S(CH_2S-CH_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl})_2$
		
		

¹³⁾ Das p-Nitrothiophenol, dem etwas Disulfid beigemischt wurde vor der Umsetzung mit Glucose und NaOH reduziert. Vgl. dazu E. V. BELL u. G. McDONALD BENNETT, J. chem. Soc. (London) 1930, 1.

Tabelle 1

Umkristallisiert aus	Kristallform	Ausb. %	Schmp.	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
—	Farbloses Öl	16,2	Sdp. 135–145/ 11 mm	$C_{14}H_{14}S_3$	278,4	ber. C 60,39, H 5,07 gef. C 59,19, H 4,89
Methanol	feine Nadeln	10,4	52	$C_{14}H_{12}Cl_2S_3$	347,3	ber. C 48,39, H 3,48 S 27,69 gef. C 48,63, H 3,58 S 27,71
Benzol + Petroläther	gelbes mikrokristall. Pulver	27,4	133,5	$C_{14}H_{12}N_2O_4S_3$	368,4	ber. S 26,72 gef. S 25,99
Äther + Methanol	lg. verfilzte Nadeln	17,2	119	$C_{14}H_8Cl_6S_3$	485,1	ber. C 34,66, H 1,64 S 19,83 gef. C 34,79, H 2,50 S 20,37
Methanol	Mikrokrist. Pulver	6,5	172	$C_{14}H_4Cl_{10}S_3$	622,9	ber. S 15,44 gef. S 15,80
Chloroform + Methanol	goldgelbe Prismen	2,8	145–146	$C_{18}H_{14}N_4S_7$	511,7	ber. C 42,25, H 2,76 N 10,95 gef. C 42,15, H 2,63 N 10,71
Methanol	fettige Schuppen	3,75	81,5	$C_{16}H_{16}Cl_2S_3$	375,4	ber. C 51,19, H 4,30 S 25,62 gef. C 50,67, H 3,94 S 25,57
Benzol + Petroläther	gelbliche Blättchen	—	92	$C_{15}H_{11}ClN_2S_3$	350,9	ber. C 51,40, H 3,16 N 7,98 gef. C 51,11, H 3,50 N 7,99
Methanol	Prismen	—	96	$C_{13}H_8Cl_4S$	338,1	ber. C 46,18, H 2,39 gef. C 45,65, H 2,39

14) Hergestellt nach Engl. Pat. 4344/30 (1950).

15) Vgl. M. BUSCH, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 2507 (1894).

1.31 Umsetzungen von Chlormethylsulfonchlorid mit aromatischen Aminen

Die in den letzten Jahren veröffentlichten Arbeiten über die Verwendbarkeit verschiedener Chlormethylsulfonanilide als Insekticide¹⁸⁾ 19) und Fungicide²⁰⁾ gaben Anlaß, diese Klasse eingehend zu untersuchen und den Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die biocide Wirkung zu studieren. Dabei hat es sich zunächst herausgestellt, daß sie eine günstige herbicide Wirkung aufweisen.

1.311 Mit primären Aminen

Die Kondensation von Chlormethylsulfonchlorid mit den aromatischen Aminen geschah in indifferenten Lösungsmitteln, wie Äther oder Tetrahydrofuran mit oder ohne Katalysator. Als Katalysator wurden meistens Pyridin oder KHCO_3 verwendet. Die Umsetzungen verliefen sehr glatt bei primären aromatischen Monoaminen (s. Tab. 2). Bei o- und p-Nitranilin verlief die Reaktion negativ, was wahrscheinlich auf intermolekulare Association bei p-Nitranilin, sowie inter- und intramolekulare Association bei o-Nitranilin und die Bildung von Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist.

1.312 Mit sekundären Aminen

Es gelang nur die Umsetzung mit N-Äthylanilin, während keine Reaktion mit Diphenylamin beobachtet werden konnte, vermutlich wegen sterischer Hinderung.

Ferner schlugen alle Versuche, o- und p-Phenylendiamin mit Chlormethylsulfonchlorid zu kondensieren, fehl. Die Ausgangsmaterialien wurden unverändert zurückgewonnen. Dagegen nahm die Reaktion mit Benzidin einen unerwarteten Verlauf.

1.313 Mit Benzidin

Es wird bisher angenommen, daß das α -ständig gebundene Halogenatom in Chlormethylsulfonchlorid einen positiven Charakter hat und deshalb durch nucleophile Substituenten nicht ersetzbar ist²¹⁾. Diese

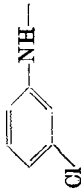
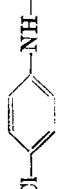
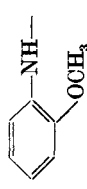
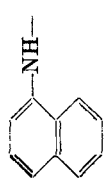
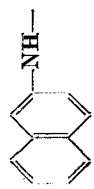
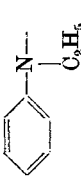
¹⁸⁾ Farbfabrik Bayer A.G., DBP 839978 (1952); C. A. **51**, 11648b (1957).

¹⁹⁾ K. MATSUI u. H. KIKUCHE, C. A. **51**, 16325b (1957).

²⁰⁾ Franz. Pat. 1116131 (1956).

²¹⁾ Vgl. A. MICHAEL u. G. M. PALMER, J. Amer. chem. Soc. **6**, 253 (1884); F. RASCHIG u. W. PRAHL, Liebigs Ann. Chem. **448**, 306 (1926); W. M. ZIEGLER u. R. CONNER, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2596 (1940); F. G. BORDWELL u. G. D. COOPER, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5184 (1951).

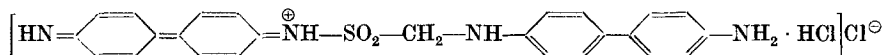
Tabelle 2
 $R-H + Cl-SO_2-CH_2Cl \rightarrow R-SO_2-CH_2Cl + HCl$

R	Umkristallisiert aus:	Kristallform	Ausbeute % bezogen auf CH_2ClSO_2Cl	Schmp.	Summenformel	Mol. Gew.	Analyse
	CCl_4	Nadeln	27,9	103,5	$C_7H_7Cl_2NO_2S$	240,1	ber.: C 35,04, H 2,94, N 5,83 gef.: C 35,65, H 3,53, N 5,90
	CCl_4	Blättchen	42,5	106	$C_7H_7Cl_2NO_2S$	240,1	ber.: C 35,01, H 2,94, N 5,83 gef.: C 35,61, H 2,97, N 5,56
	CCl_4	Schuppen	30,2	84	$C_8H_{10}ClNO_3S$	235,7	ber.: C 40,76, H 4,28, N 5,94 gef.: C 40,84, H 4,21, N 5,79
	CCl_4	kleine Prismen	5	128 ²²⁾	$C_{11}H_{10}ClNO_2S$	255,7	ber.: C 51,67, H 3,94, N 5,48 gef.: C 51,62, H 4,07, N 5,28
	CCl_4	Nadeln	1	117 ²²⁾	$C_{11}H_{10}ClNO_2S$	255,7	ber.: C 51,67, H 3,94, N 5,48 gef.: C 51,72, H 4,01, N 5,17
	Benzin-Benzol(5:1) Eluat	Prismen	13,7	34,5 ²³⁾	$C_9H_{12}ClNO_2S$	233,7	ber.: N 5,99 gef.: N 6,21

²²⁾ Vgl. A. G. Koszowa, C. A. 48, 6568, 1. (1949).

²³⁾ Vgl. N. G. Clark u. A. F. Hams, Biochem. J. 55, 839 (1953), die Autoren konnten das Produkt nicht kristallin erhalten.

Annahme wurde durch die Versuche von T. B. JOHNSON und I. B. DOUGLASS¹⁶⁾ erhärtet. Es gelang ihnen nämlich, nach mehrstündigem Erhitzen von Chlormethylsulfonanilid mit Anilin nur geringe Anteile des Chlors zu entfernen. In eigenen Versuchen jedoch führte die Umsetzung von Chlormethylsulfonchlorid mit Benzidin in Gegenwart von Pyridin als Katalysator zu einem farbigen Produkt, das auf den p_H -Wert der Lösung, einem Indikator ähnlich, reagiert. So nimmt das Produkt in alkalischer Lösung eine gelbe Färbung an, während seine Farbe in saurem Medium rot ist. Auf Grund des Verhaltens gegenüber p_H -Änderung und der Elementaranalyse, könnte die folgende chinoide Struktur vorliegen:

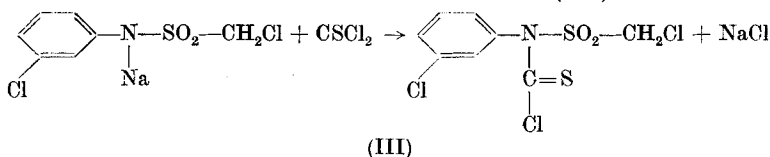


1.314 Umsetzungsprodukte der Sulfonamide mit Chlor

Während keine Umsetzungen von Chlormethylsulfonaniliden mit K_2S , K_2CS_3 , Formaldehyd oder Dekamethylen-dibromid-(1,10) gelang, führte seine Chlorierung in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von ZnO als Katalysator zu einem Reaktionsgemisch, das auf Al_2O_3 chromatographiert wurde. Als Hauptprodukt wurde p-Chlor(chlor-methylsulfon) anilid isoliert.

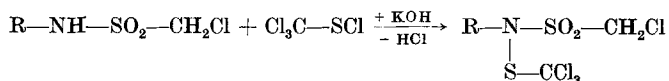
1.315 Durch Thiophosgenierung

des Natriumsalzes von m-Chlor-(chlormethylsulfon) anilid, entstand das stabile disubstituierte Thiocarbamidsäure-chlorid(III)



1.316 Umsetzungsprodukte von Sulfonamiden mit Perchlormethylmercaptan

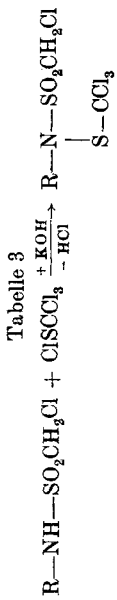
Aromatische Sulfonamide reagieren bereitwillig mit Perchlormethylmercaptan in alkalischer Lösung unter Bildung von N-Tri-chlormethylthio-(chlormethylsulfon)-aniliden (Tab. 3):



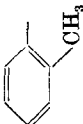

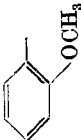
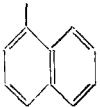



R=Aryl.

Diese Produkte wurden neuerdings als Fungicide vorgeschlagen²⁴⁾.

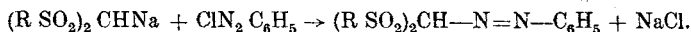
²⁴⁾ J. R. Geigy A.G., Schweiz. Pat. 317878 (1957); C. A. **52**, 431 g (1958).



R	Umkristallisiert aus:	Kristallform	Ausbeute %	Schmp.	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
	Äthanol + Wasser	glitzernde Schuppen	45	134	C ₈ H ₇ Cl ₄ NO ₂ S ₂	355,1	ber.: C 27,06, H 1,99 gef.: C 27,60, H 1,97
	Äthanol + Wasser	große Prismen	30	115—116	C ₈ H ₆ Cl ₅ NO ₂ S ₂	389,5	ber.: C 24,64, H 1,54, N 3,59 gef.: C 25,40, H 2,24, N 4,18
	Äthanol + Wasser	Prismen	99	98—99	C ₉ H ₉ Cl ₄ NO ₂ S ₂	369,1	ber.: C 29,29, H 2,46, N 3,80 gef.: C 30,43, H 2,11, N 4,44
	Äthanol + Wasser	Prismen	72	96	C ₉ H ₉ Cl ₄ NO ₂ S ₂	369,1	ber.: C 29,29, H 2,46, N 3,80 gef.: C 29,16 H 2,49, N 4,41
	Äthanol + Wasser	Pyramiden	51	103	C ₉ H ₉ Cl ₄ NO ₂ S ₂	385,1	ber.: C 28,07, H 2,36, N 3,64 gef.: C 29,15, H 2,33, N 4,09
	Äthanol + Wasser	kleine bräunliche Prismen	75	135	C ₁₂ H ₉ Cl ₄ NO ₂ S ₂	405,1	ber.: C 35,58, H 2,24, N 3,46 gef.: C 35,61, H 2,58, N 3,39
	Tetrahydrofuran + Äthanol	dunkelbraune Mikrokristalle	—	sintert zusammen oberhalb 250	C ₈ H ₇ Cl ₄ N ₂ O ₄ S ₂ · C ₂ H ₅ OH	461,2	ber.: C 26,04, H 2,84 gef.: C 26,20, H 2,43

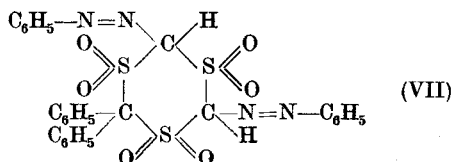
1.42 Umsetzung von 1,3,5-Trisulfocyclohexan mit Diazoniumchlorid

Nach den Angaben von H. J. BACKER²⁷⁾, lassen β -Disulfone sich leicht mit Diazonium-Salzen nach folgender Gleichung umsetzen:



Auf analoge Weise gelang es uns, das Trinatrium-Salz des Trisulfocyclohexans mit Phenyldiazoniumchlorid in wäßrigem Medium umzusetzen. Es entstand ein dunkelroter Farbstoff (VII), der sich mittels Dimethylsulfat zu einem grünen Farbstoff methylieren ließ.

Die Analyse des Azoproduktes deutet auf folgende Formel hin:



1.43 Chlorierung von 1,3,5-Trisulfocyclohexan

Die Angaben in der Literatur über die Herstellung von Hexachlortrisulfo-cyclohexan sind recht mangelhaft²⁸⁾. Wir fanden eine einfache und ergiebige Methode für dessen Herstellung, ausgehend vom Hexa-Kalium-Salz des Trisulfocyclohexans. Die Chlorierung erfolgte in wäßriger Lösung und unter dem Einfluß des UV-Lichtes und führte innerhalb kurzer Zeit in fast quantitativer Ausbeute zum Hexachlor-Derivat. In den orientierenden Versuchen hat dieses Produkt sich durch eine besondere fungicide Wirkung ausgezeichnet.

2. Experimenteller Teil

2.1 Umsetzung des s-Trithians mit Schwefel

10 g s-Trithian wurden mit 15 g Schwefelblumen gut gemischt und unter Rückfluß auf dem Ölbad bei 230° während 3 Stunden erhitzt, wobei H₂S entwich. Während ein Teil des s-Trithians sublimierte, sammelte sich in einer Vorlage eine Flüssigkeit an, die bei 46,5° siedete (Schwefelkohlenstoff).

2.21 Umsetzung von α,α' -Dichlordimethylsulfid mit Thiophenolen (Tab. 1)

5,5 g (0,05 Mol) Thiophenol wurden in 200 cm³ absolutem Äthanol gelöst, mit 1,15 g Natrium versetzt und die entstandene Natrium-thiophenolat-Lösung mit 3,3 g (0,025 Mol) S(CH₂Cl)₂ versetzt. Nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluß bildete sich ein weißer

²⁷⁾ H. J. BACKER, R. 70, 733, 892 (1951).

²⁸⁾ R. CAMPS, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 247 (1892).

Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde zur Trockene eingedampft und der weiße Rückstand mit Wasser gewaschen und in Benzol aufgenommen. Nach Filtration wurde die Benzol-Lösung getrocknet und abdestilliert, wobei ein gelbliches Öl zurückblieb, das im Kugelrohr bei 11 mm fraktioniert wurde. Auf analoge Art verlief die Reaktion zwischen α,α' -Dichlordimethylsulfid und anderen Thiophenolen. Ebenso wurde p-Chlorbenzylchlorid mit Thiophenolen kondensiert.

2.22 Die Umsetzung von α,α' -Dichlordimethylsulfid mit Thioharnstoff

13,1 g (0,1 Mol) $S(CH_2Cl)_2$ und 15,2 g (0,2 Mol) Thioharnstoff wurden in 250 cm³ absolutem Äthanol 6 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Im Kolben hatte sich ein weißer kristalliner Niederschlag abgeschieden. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 19,8 g des rohen Dimethylsulfid-1,1'-dithiuroniumchlorids (II) zurück.

Schmp. 199° (aus Methanol + Äther) (Zers.).

Ausbeute 11,7 g (41,3% d. Th.)

$C_4H_{12}Cl_2N_4S_3 \cdot CH_3OH$ (315,3)

ber.: C 19,06; H 5,12; N 17,78; S 30,52;

gef.: C 18,26; H 4,63; N 17,94; S 30,06.

Pikrat

Durch Zusammengießen der äthanolischen Lösungen von II und Pikrinsäure. Das aus n-Butanol zu feinen gelben Nadeln umkristallisierte Pikrat schmolz bei 209° (Zers.)

Ausbeute quantitativ:

$C_{16}H_{16}N_{10}O_{14}S_3$ (668,5) ber.: C 28,74; H 2,41;

gef.: C 29,94; H 3,14.

Reineckat

Eine bei 40° erwärmte wäßrige äthanolische Lösung von II wurde mit überschüssiger wäßriger REINECKESALZ-Lösung versetzt. Der ausgeschiedene rote Niederschlag wurde aus Äthanol + Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute an den bei 223° (Zers.) schmelzenden dunkelroten Blättchen war nahezu quantitativ.

$C_{12}H_{24}Cr_2N_{16}S_{11}$ (848,8) ber.: C 16,97; H 2,82;

gef.: C 17,27; H 3,89.

2.23 Dimercapto-dimethyl-sulfid

20 g Dimethylsulfid-1,1'-di-thiuronium-chlorid wurden in 200 cm³ Wasser mit 50 g KOH in einer Stickstoff-Atmosphäre unter Rückfluß gekocht, bis oben am Rückflußkühler NH_3 nachweisbar wurde. Dann wurde sofort mit Eis gekühlt und mit 300 cm³ einer ebenfalls stark gekühlten 30proz. H_2SO_4 versetzt. Hierbei fiel ein weißer Niederschlag aus, der aus WOHL'S polymeren Thioformaldehyd bestand.

Schmp. 175° (aus Dimethylformamid)

$(CH_2S)_n$ (46,1)_n ber.: C 26,05; H 4,37

gef.: C 26,60; H 4,60.

Das Filtrat wurde ausgeäthert, die ätherische Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abdestilliert. Der geringe ölige Rückstand zeigte einwandfrei die Reaktion der Mercapto-Gruppe²⁹).

2.31 Umsetzungen von Chlormethylsulfonchlorid mit aromatischen Aminen

2.311 Mit Monoaminen

0,25 Mol Amin wurden in 100 cm³ absolutem Äther oder Tetrahydrofuran gelöst und unter Eis-Kühlung und ständigem Rühren mit einer Lösung von 0,1 Mol $\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ in 100 cm³ absolutem Äther oder Tetrahydrofuran versetzt. Schon nach kurzer Zeit fiel ein weißer Niederschlag, das Amin-hydrochlorids, aus. Das Rühren wurde so lange fortgesetzt, bis das Gemenge Zimmertemperatur angenommen hatte. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand mehrere Male mit HCl gewaschen. Die zurückbleibenden, im kalten Wasser unlöslichen Sulfonamide der primären Amine lösen sich leicht in verd. NaOH und werden wieder durch Säure ausgefällt.

2.312 Mit N-Äthylanilin

Durch die Umsetzung von N-Äthylanilin mit Chlormethylsulfonchlorid entstand ein gelbes zähes Öl, das bei 187–188/11 mm übergang. Das Destillat wurde durch Chromatographie auf Al_2O_3 (nach BROCKMANN) gereinigt.

2.313 Mit Benzidin

14,9 g (0,1 Mol) Chlormethylsulfonchlorid, 27,6 g (0,15 Mol) Benzidin und 15,8 g (0,2 Mol) Pyridin wurden in 100 cm³ abs. Tetrahydrofuran gelöst. Die Umsetzung wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie bei Anilin. Der tiefbraune Rückstand nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde mehrere Male in verdünnter HCl suspendiert, bis diese farblos wurde. Nach dem Trocknen wurde das Produkt in Methanol gelöst und mit Äther wieder ausgefällt. Durch wiederholtes Lösen und Fällen wurde das Produkt gereinigt. Tief grünviolette Kristalle, die oberhalb 225° zusammensintern. Ausbeute 11,2 g. Die Substanz löst sich in Alkoholen mit tieferer Farbe. Auf Zusatz von Alkali schlägt die rote Farbe nach gelb um, ohne das sich die Substanz zersetzt.

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (515,4)

ber.: C 58,36; H 4,69; Cl 13,76; N 10,87;

gef.: C 58,28; H 5,77; Cl 15,67; N 9,63.

2.3111 Chlorierung der Sulfonanilide

3 g Chlormethylsulfon-anilid wurden in 130 cm³ Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und nach Zugabe von 1,5 g ZnO-Pulver wurde durch die Suspension in der Kälte ein lebhafter Cl_2 -Strom geleitet (8 Stunden). Schon nach kurzer Zeit lag eine völlig klare Lösung vor. Zur Entfernung des überschüssigen Chlors wurde das Reaktionsgemisch zunächst mit Na_2CO_3 -Lösung und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs blieb ein rotbraunes Öl zurück, das auf Al_2O_3 (nach BROCKMANN)

²⁹) H. REINHOLDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1311 (1926).

chromatographiert wurde. Aus dem Methanol-Eluat wurden 0,53 g eines Produktes vom Schmp. 106° erhalten. Die Mischprobe mit authentischen *p*-Chlor-(chlormethyl-sulfon-)anilid zeigte keine Depression.

$C_7H_7Cl_2NO_2S$ (240,1) ber.: N 5,83; gef.: N 5,93.

2.3112 Thiophosgenierung von Sulfonanilid

2 g (0,008 Mol) *m*-Chlor-(chlormethylsulfon-)anilid wurden in einer Lösung von 0,2 g Natrium in 20 cm³ absolutem Äthanol gelöst und das Gemisch zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit einer Lösung von 0,6 (0,005 Mol) Thiophosgen in 50 cm³ absolutem Äther geschüttelt. Nach zwei Stunden wurde die ätherische Lösung mit verdünnter HCl, anschließend mit Wasser, gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und der Äther abdestilliert. Das aus wäßrigem Äthanol umkristallisierte *m*-Chlor-*N*-chlorthioformyl-(chlormethylsulfon-)anilid (III) schmolz bei 161°. Große Nadeln.

Ausbeute: 1,6 g (53% d. Th.)

$C_8H_6Cl_3NO_2S_2$ (318,6) ber.: N 4,40; gef.: N 4,05.

2.3113 Umsetzungen von Sulfonaniliden mit Perchlormethylmercaptan

0,1 Mol Chlormethyl-sulfonanilid wurden in 100 cm³ *n*-KOH-Lösung bei 10° gelöst, unter kräftigem Schütteln und Kühlen mit 0,1 Mol Perchlormethylmercaptan versetzt, und über Nacht stehen gelassen. Das ausgeschiedene feste Produkt wurde mit wenig Äthanol verrieben und meistens aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert.

2.32 Umsetzung von Chlormethylsulfonchlorid mit aromatischen Hydrazinen

2.321 Mit *p*-Nitrophenylhydrazin

15,3 g (0,1 Mol) *p*-Nitrophenylhydrazin wurden in 150 cm³ absolutem Äthanol gelöst, mit 14,9 g (0,1 Mol) Chlormethylsulfonchlorid versetzt und das Gemisch 2 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Danach wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert, wobei glänzende hellbraune Schuppen gewonnen wurden: *N,N*-Bis-(chlormethylsulfon)-*p*-nitrophenylhydrazin. Das Produkt (IV) sintert oberhalb 320°. Farblose Blättchen mit einem bräunlichen Schimmer.

$C_8H_9Cl_2N_3O_6S_2 \cdot CH_3OH$ (410,3)

ber.: C 26,34; H 3,19; gef.: C 26,66; H 3,67.

Aus der Mutterlauge wurde ein zweites Produkt isoliert, das sich aus Methanol + Äther umkristallisieren ließ. Hellgelbliche Prismen vom Schmp. 162° (Zers.). Nach der Analyse handelt es sich um das Chlormethyl-sulfonsäure-*p*-nitrophenylhydrazid (V):

$C_7H_8ClN_3O_4S$ (265,7)

ber.: C 31,64; H 3,06; N 15,82;

gef.: C 32,66; H 2,31; N 15,57.

2.322 Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

Eine Lösung von 2 g Hydrazin in 100 cm³ absolutem Äthanol wurde mit 1,5 g Chlormethylsulfonchlorid versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade 2 Stunden unter

Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde dann heiß filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol + Äther schmolz das Präparat bei 194° (Zers.).

$C_7H_7ClN_4SO_6S \cdot CH_3OH$ (342,6)
ber.: C 28,04; H 3,24; N 16,35;
gef.: C 28,45; H 3,45; N 17,35.

2.4 Umwandlungsprodukte des Trisulfo-cyclohexan

2.41 Kondensation mit Formaldehyd

5 g (0,02 Mol) Trisulfo-cyclohexan wurden in 50 cm³ 2proz. wäßriger NaOH gelöst und unter ständigem Rühren mit 6 g einer 33proz. Formaldehyd-Lösung (etwa 0,06 Mol) versetzt. Nachdem das Reaktionsprodukt 4 Stunden lang bei Zimmertemperatur stand, hatte sich ein gelbes homogenes Harz gebildet, das nach dem Zerbröckeln mit verdünnter HCl gegen Phenolphthalein neutralisiert, abfiltriert, mit Wasser und anschließend mit Aceton gewaschen wurde. Beim Trocknen an der Luft schrumpfte das Harz auf etwa $\frac{1}{5}$ seines ursprünglichen Volumens zusammen. Ausbeute quantitativ. Das Produkt (VI) ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen den Alkalien, fast unlöslich und wies schwach-saure Eigenschaften auf.

$(C_9H_{12}O_{12}S_6)_n$ (504,6)_n
ber.: C 21,42; H 2,40; S 38,13;
gef.: C 22,09; H 2,91; S 39,08.

2.42 Umsetzung von 1,3,5-Trisulfo-cyclohexan mit Phenyl diazoniumchlorid:

Ein Gemisch von 12,4 g (0,13 Mol) Anilin, 70 cm³ Wasser und 13 cm³ konz. H₂SO₄, sowie 133 g Eis, wurde mit einer wäßrigen Lösung von 9,3 g NaNO₂ (0,13 Mol) diazotiert und danach mit Natriumacetat gesättigt. Die gekühlte Lösung wurde dann langsam unter stetem Rühren zu einer ebenfalls gekühlten Suspension von 7,8 g (0,33 Mol) Trisulfo-cyclohexan in 100 cm³ wäßriger NaOH (1 Mol) gegeben. Dabei schied sich die hellrote Azo-Verbindung aus, die abfiltriert und in verdünnter NaOH gelöst wurde, wobei der Geruch von Phenylisocyanid sich stark bemerkbar machte. Beim Ansäuern des kirschröten Filtrats mit verdünnter HCl fiel die freie Azo-Verbindung als rote Flocken aus. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde mehrmals mit heißem Äthanol extrahiert.

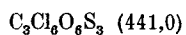
Dabei blieb ein heller Rückstand zurück, der sich als unverändertes Trisulfo-cyclohexan erwies. Die äthanolische Lösung wurde eingengt und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach längerem Stehen im Eisschrank schied sich das Azo-Produkt (VII) als dunkelroter Niederschlag aus, der durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äthanol + Wasser gereinigt wurde. Schmp.: 149°. Ausbeute 0,85 g (4% d. Th.).

$C_{27}H_{22}N_4O_6S_3 \cdot 2 H_2O$ (630,7)
ber.: C 51,42; H 4,16; S 15,25;
gef.: C 51,83; H 4,81; S 15,38.

2.43 Chlorierung von 1,3,5-Trisulfo-cyclohexan

Das gereinigte Kaliumsalz des Trisulfo-cyclohexans²³⁾ wurde in kaltem Wasser suspendiert und unter Einwirkung von UV-Licht während etwa 30 Minuten chloriert

Die Chlorierung verlief sehr glatt und lieferte eine Ausbeute von 89% d. Th. (bezogen auf Kalium-Salz). Schmp.: 252° (Zers.) (aus Eisessig).



ber.: C 8,19; H 0,00; S 21,86

gef.: C 8,70; H 0,49; S 22,50.

Halle (Saale), Institut für technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1958.