

Zur Kenntnis des Thiophens. VIII

## Schwefelhaltige Derivate des 2,3-Dichlorthiophens

ELMAR PROFFT und HUBERT HOFFMANN

### Inhaltsübersicht

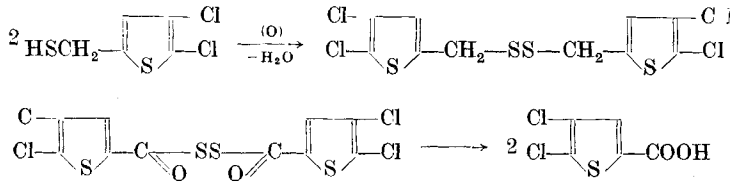
Es wird die Reaktionsfähigkeit des Cl-Atoms im 5-Chlormethyl-2,3-dichlorthiophen an Hand von Umsetzungen zu der 5-Rhodanomethyl- und der 5-Merkaptomethylverbindung geprüft. Die Bildung des Bis-(2,3-dichlorthenyl-5)-disulfids wird untersucht. Thioäther, Sulfoxyde und Sulfone werden zur näheren Charakterisierung dargestellt.

Durch Chlormethylierung des 2,3-Dichlorthiophens sind wir<sup>1)</sup> in sehr guter Ausbeute zu 5-Chlormethyl-2,3-dichlorthiophen gelangt. Die Untersuchung der Beweglichkeit des an die Methylengruppe gebundenen Chloratoms zeigte, daß es sehr locker sitzt. Im Gegensatz zu der analogen Reaktion von Benzylchlorid mit Kaliumrhodanid erfolgt z. B. die Bildung des 5-Rhodanomethyl-2,3-dichlorthiophens sofort nach Zusammengeben der Reagenden in der Kälte. Diese geringe Haftfestigkeit des Chloratoms ist auch im Falle der Reaktion mit Kaliumhydrogensulfid zu beobachten. In der alkalischen Umgebung bildet sich neben der erwarteten 5-Merkaptomethylverbindung (56%) noch Bis-(2,3-dichlorthenyl-5)-sulfid in beträchtlicher Menge (42%). Variationen des Verfahrens konnten die Bildung der Bis-Verbindung und damit die Ausbeuteherabsetzung nicht verhindern. Dagegen war die Merkaptoverbindung über das Dithiourethan in hoher Ausbeute und großer Reinheit leicht zugänglich. Ein solches Merkaptan ist im Vakuum ohne wesentliche Zersetzung destillierbar, während sich das nach der ersten Methode gewonnene dabei unter Bildung harziger Massen polymerisierte. Die Bis-Verbindung ist aus deren Merkaptan durch Oxydation mit ätherischer Bromlösung rein gewinnbar. Dagegen scheiterten Versuche, 5-Merkaptomethyl-2,3-dichlorthiophen auf die übliche Weise mit Wasserstoffperoxyd zum Disulfoxyd bzw. Disulfon zu oxydieren. Neben braunen Schmierern entstand bereits in der Kälte nach einigen Tagen 2,3-Dichlorthenyl-5-carbonsäure. Das Merkaptan wird dabei anscheinend zunächst zum Disulfid oxydiert, an dessen

<sup>1)</sup> E. PROFFT u. H. WOLF, Liebigs Ann. Chem. **628**, 96 (1959).

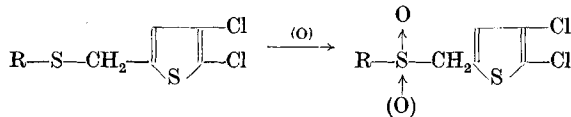
<sup>1a)</sup> vgl. dazu: H. PROFFT u. G. SOLF, Liebigs Ann. Chemie 1961 (im Druck)

beiden Methylengruppen die Oxydation weiter zu Carbonylgruppen führen könnte, von denen sich der Schwefel dann durch Hydrolyse trennt:



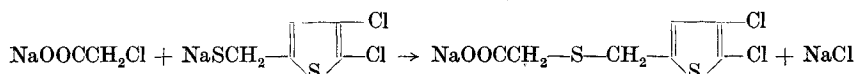
Die geringe Ausbeute an 2,3-Dichlorthiophen-5-carbonsäure weist darauf hin, daß die Reaktion nicht ausschließlich in dieser Richtung verläuft. Der für die 2,3-Dichlorthiophen-5-carbonsäure gefundene Schmelzpunkt lag mit 197° um 6° höher als der in der Literatur angegebene.

Dagegen konnte aus Bis-(2,3-dichlorthenyl-5)-sulfid mit der stöchiometrischen Menge Wasserstoffperoxyd in Eisessig das Sulfoxyd mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd oder mit Kaliumpermanganat in Eisessig das Sulfon erhalten werden. Letzteres verbrennt bei der Analyse unter Feuererscheinung, ein Beweis für die Reaktionsfähigkeit des Sulfon-Sauerstoffs. Sowohl durch Reaktion von 5-Chlormethyl-2,3-dichlorthiophen mit Natriummerkaptiden in absolutem Alkohol (Methode I) als auch durch Umsetzung des Natriumsalzes von 2,3-Dichlor-5-(merkaptomethyl)-thiophen mit Alkylhalogeniden (Methode II), konnten 2,3-Dichlorthenyl-5-thioäther erhalten werden. Die Ausbeuten unterschieden sich bei beiden Verfahren kaum. Die aliphatischen 2,3-Dichlorthenyl-5-thioäther sind hochsiedende, esterartig riechende Flüssigkeiten, die sich selbst im Vakuum nicht ohne geringe Zersetzung destillieren lassen, während die aromatischen Homologen als feste Stoffe anfallen. Von diesen Verbindungen wurden zur Charakterisierung die Sulfoxyde bzw. die Sulfone durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig dargestellt:



Hierbei konnte beobachtet werden, daß die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd, auch in der Wärme und mit einem Überschuß von Wasserstoffperoxyd, zunächst stets zum Sulfoxyd führte. Das Sulfon entstand nach Stunden, wenn der Thioäther mit einem Überschuß von Wasserstoffperoxyd kurz erwärmt und dann stehengelassen wurde. Beide Reaktionen sind stark exotherm. Die Methode zur Darstellung von Thioäthern aus Natrium-2,3-[dichlorthenyl]-5-merkaptid und Alkylhalogeniden ließ sich

auch für die Umsetzung mit Chloressigsäure modifizieren und führte zur 2,3-Dichlorthenyl-5-thioglykolsäure:



Oxydation des 5-Merkaptomethyl-2,3-dichlorthiophens mit Wasserstoffperoxyd führt, wie weiter oben gezeigt, nicht zu der Sulfonsäure. Selbst Salpetersäure führte nicht zum Ziele. Es entstand ein rotbraunes Öl, aus dem kein einheitlicher Stoff isolierbar war.

Umsetzungen von 5-Chlormethyl-2,3-dichlor-thiophen mit Kaliumsulfid bzw. Natriumsulfid verliefen ebenfalls ohne Erfolg. Bei Zimmertemperatur fand zwischen den beiden Stoffen keine Reaktion statt, bei erhöhter Temperatur setzte Verseifung ein. Es entstand, ähnlich wie bei der Darstellung des Merkaptans nach MÄRCKER<sup>2)</sup>, aus intermediär gebildetem 2,3-Dichlorthenyl-5-alkohol und noch vorhandenem 5-Chlormethyl-2,3-dichlor-thiophen der Bis-(2,3-dichlor-thenyl-5)-äther.

## Beschreibung der Versuche

### 2,3-Dichlor-5-(rhodanomethyl)-thiophen

Zu 1,7 g Kaliumrhodanid in 30 ml Alkohol wurden unter Umschwenken 3,4 g 5-(Chlormethyl)-2,3-dichlorthiophen gegeben. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung unter Abscheidung von Kaliumchlorid gelblich. Nach Abdunsten des Alkohols verblieb ein gelbes Öl, das beim Anreiben erstarrte. Gelbe Blättchen (PA), nach Behandeln mit Aktivkohle weiß, Fp. 70°, Ausbeute: 2,6 g (68,8% d. Th.).

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NS}_2$  (224,14) ber.: N 6,25; gef.: N 6,28.

### 2,3-Dichlor-5-(merkaptomethyl)-thiophen

#### a) Darstellung nach MÄRCKER

Die Lösung von 9,4 g Kaliumhydroxyd in 10 ml Wasser und 100 ml Alkohol wurde mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Die ausgefallenen Kristalle wurden durch Zugabe von Alkohol wieder gelöst, worauf zu der Lösung 26,8 g 5-Chlormethyl-2,3-dichlorthiophen in 30 ml Alkohol gefügt wurden. Unter leichter Erwärmung trat Reaktion ein. Durch Zugabe von Wasser wurden die Reaktionsprodukte abgetrennt. Das Merkaptan fiel als gelbes Öl an, im Gemisch mit Kristallen von Bis-(2,3-dichlorthenyl-5)-sulfid, die abfiltriert wurden. Bei dem Versuch, das Merkaptan zu destillieren, trat Zersetzung zu einem harzigen Produkt ein. Rohausbeute: 15 g (56,6% d. Th.).

#### b) 2,3-Dichlorthenyl-5-dithiourethan

28 g Ammoniumdithiocarbaminat wurden mit 100 ml Alkohol überschichtet und mit 51 g 5-Chlormethyl-2,3-dichlorthiophen geschüttelt. Nachdem sich die gelben Kristalle des Ammoniumdithiocarbaminats gelöst hatten, wurde Wasser zu der Mischung gegeben,

<sup>2)</sup> C. MÄRCKER, Liebigs Ann. Chem. **136**, 75 (1865).

worauf das 2,3-Dichlorthenyl-5-dithiourethan in gelblichen Blättchen ausfiel. Ausbeute fast quantitativ (65 g). Gelbliche Kristalle (PÄ), Fp. 130°.

$C_6H_5Cl_2NS_3$  (258,23) ber.: N 5,42; gef.: N 5,45.

2,3-Dichlor-5-(merkaptomethyl)-thiophen wurde durch Erwärmen von 2,3-Dichlorthenyl-5-dithiourethan mit verdünnter Kalilauge (etwas über 2 molar) erhalten. Nach Ansäuern, Ausäthern und Verjagen des Äthers blieben 35 g (90,7% d. Th.) Merkaptan zurück. Die gelbliche Flüssigkeit ließ sich bis auf einen geringen Rückstand unzersetzt im Vakuum zu einem farblosen, unangenehm riechenden Öl destillieren: Kp.<sub>14,5</sub>: 136° bis 138°<sup>3)</sup>.

### Bis-(2,3-dichlorthenyl-5)-disulfid

1 g 2,3-Dichlor-5-(merkaptomethyl)-thiophen wurde mit Äther verdünnt, worauf bis zur bleibenden Färbung ätherische Bromlösung gegeben wurde. Nach Verjagen des Äthers hinterblieb ein öliger Rückstand, der nach einiger Zeit zu einer bräunlichen, krustigen Masse erstarrte. Farblose Blättchen, Fp. 56°, Ausbeute 0,8 g (80,5% d. Th.).

$C_{10}H_4Cl_4S_4$  (396,25) ber.: C 30,31; H 1,53; gef.: C 30,46; H 1,50.

### 2,3-Dichlorthiophen-5-carbonsäure

2,5 g 2,3-Dichlor-5-(merkaptomethyl)-thiophen wurden in 50 ml Eisessig gelöst und dazu 5 ml Perhydrol gegeben. Die klare Lösung wurde auf 50° erwärmt und während der Reaktion auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde der Eisessig über Kaliumhydroxyd im Exsikkator entfernt. Es verblieb ein dunkelbrauner Kristallbrei, der nach Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser farblose Nadeln, Fp. 196—197°, ergab. Ausbeute: 0,9 g (36,4% d. Th.).

$C_5H_2Cl_2O_2S$  (197,05) ber.: C 30,48; H 1,02; gef.: C 30,58; H 1,13.

### Bis-(2,3-dichlorthenyl-5)-sulfid

Bei der Darstellung von 2,3-Dichlor-5-(merkaptomethyl)-thiophen nach MÄRCKER fielen 10 g Bis-(2,3-dichlorthenyl-5)-sulfid (41,4% d. Th.) an. Nadelförmige Kristalle, farblos, Fp. 80—81°.

$C_{10}H_6Cl_4S_3$  (364,18) ber.: C 32,98; H 1,66; gef.: C 33,01; H 1,77.

### Bis-(2,3-dichlorthenyl-5)-sulfoxyd

2,8 g Bis-(2,3-dichlorthenyl-5)-sulfid wurden mit 25 ml Eisessig und 0,75 ml Perhydrol unter öfteren Umschwenken stehengelassen. Nach einigen Tagen wurde mit Wasser ausgefällt: Farblose Nadeln (A.), Fp. 128°. Ausbeute 2,9 g (99,2% d. Th.).

$C_{10}H_6Cl_4OS_3$  (380,18) ber.: C 31,59; H 1,59; gef.: 31,47; H 1,63.

### Bis-(2,3-dichlorthenyl-5)-sulfon

2,5 g Bis-(2,3-dichlorthenyl-5)-sulfid wurden mit 25 ml Eisessig und 7 ml Perhydrol in der gleichen Weise wie bei der Darstellung des Sulfoxyds behandelt. Farblose Nadeln (A.), Fp. 186°. Ausbeute 2,6 g (95,6% d. Th.).

$C_{10}H_6Cl_4O_2S_3$  (396,18) ber.: C 30,32; H 1,53; gef.: C 30,51; H 1,65.

<sup>3)</sup> Wegen der eindeutigen Identifizierung des als Zwischenprodukt auftretenden Dithiourethans und der Weiterverwendung der Merkaptomethylverbindung zur Darstellung von Thioäthern wurde von einer Analyse abgesehen.

### 2,3-Dichlorthenyl-5-thioäther

Zur Darstellung der Thioäther wurden die Mercaptane bzw. Thiophenole in die stöchiometrischen Mengen alkoholischen Natriumalkoholats verbracht. Zu dem entstandenen Natriummercaptid wurden sodann die Alkylbromide bzw. das 2,3-Dichlor-5-(chlormethyl)-thiophen, gelöst in der gleichen Menge Alkohol, gegeben. Die entstandenen Thioäther wurden mit Wasser abgetrennt, in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Die aromatischen Thioäther wurden, als feste Stoffe, gereinigt und analysiert.

Tabelle 1

Thioäther	Meth.	Kp. <sub>15°</sub>	Fp. °C	Mercapt. (g)	Halog. (g)	Ausbeute	
						(g)	%
Äthyl-	II	157		10,0	5,5	8,1	71,1
Propyl-	II	168		10,0	6,2	8,9	73,5
Propyl-	I	168		3,8	10,0	9,2	76,9
Butyl-	I	179		4,5	10,0	9,1	71,9
Phenyl-	I		38	5,5	10,0	9,5	69,5
p-Tolyl-	I		69	6,2	10,0	11,2	78,1

### 2,3-Dichlorthenyl-5-phenylsulfid

Farblose Schuppen (A.).

$C_{11}H_8Cl_2S_2$  (275,23) ber.: C 48,00; H 2,93; gef.: C 48,38; H 2,96.

### 2,3-Dichlorthenyl-5-p-tolylsulfid

Farblose Schuppen (A.).

$C_{12}H_{10}Cl_2S_2$  (289,26) ber.: C 49,83; H 3,49; gef.: C 50,02; H 3,57.

Da die aliphatischen Thioäther infolge ihrer hohen Siedetemperaturen und der damit verbundenen geringen Zersetzung beim Destillieren mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht in der für die Analyse geforderten Reinheit von  $\pm 0,3\%$  erhalten werden konnten, wurden zur Identifizierung ihre Sulfoxyde dargestellt. Das geschah in der Weise, daß jeweils 2 g Thioäther mit einem etwa 4fachen Überschuß an Wasserstoffperoxyd in 10 ml Eisessig kräftig gerührt und bis zur einsetzenden Reaktion erhitzt wurden. Danach wurden die Sulfoxyde mit Wasser ausgefällt und gereinigt. Nach dieser Methode wurde auch das Phenylsulfoxyd erhalten. Die Ausbeuten sind  $\sim$  quantitativ.

Tabelle 2

Sulfoxyd	Molgew.	ber.	gef.	Fp. °C
Äthyl-	243,19	C 34,57	C 34,71	92
		H 3,32	H 3,22	
Propyl-	257,21	C 37,36	C 37,36	106
		H 3,92	H 3,95	
Butyl-	271,25	C 39,85	C 39,96	82
		H 4,46	H 4,47	
Phenyl-	291,23	C 45,37	C 45,36	137
		H 2,77	H 2,83	

**2,3-Dichlorthenyl-5-p-tolylsulfon**

1,2 g 2,3-Dichlorthenyl-5-p-tolythioäther wurden mit 10 ml Eisessig und 1 ml Perhydrol in der gleichen Weise wie Bis-(2,3-dichlorthenyl-5)-sulfid behandelt. Es wurde ~ quantitativ das 2,3-Dichlorthenyl-5-p-tolylsulfon erhalten. Farblose Blättchen (A.), Fp. 175–176°.

$C_{12}H_{10}Cl_2O_2S_2$  (321,26) ber.: C 44,87; H 3,14; gef.: C 44,80; H 3,16.

**2,3-Dichlorthenyl-5-(carboxymethyl)-sulfid**

In 25 ml Alkohol und 2,5 ml Wasser wurden 6,3 g Kaliumhydroxyd gelöst. Die Hälfte der Lösung wurde unter Kühlen zu 10 g 2,3-Dichlor-5-(merkaptomethyl)-thiophen gegeben, der Rest wurde mit 4,8 g Chloressigsäure vermischt, wobei unter Erwärmung das Kaliumchlorazetat ausfiel. Das Salz wurde portionsweise zum Merkaptid hinzugefügt. Dabei wurde die Temperatur stets unterhalb von 40° gehalten. Es wurde vom ausgefallenen Kaliumchlorid abgesaugt, mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei schied sich ein rotes Öl ab, das bei kräftigem Rühren nach einiger Zeit erstarrte. Die roten Kristalle konnten durch Digerieren mit Petroläther (Kp. 90–120°) von den färbenden Verunreinigungen befreit werden. Nadelförmige, farblose Kristalle (PÄ.), Fp. 95°, Ausbeute: 10 g (77,5% d. Th.).

$C_7H_6Cl_2O_2S_2$  (257,17) ber.: C 32,69; H 2,35; gef.: C 32,45; H 2,36.

*Merseburg, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1961.