

## Umsetzungen mit Trichlormethanthiosulfonylchlorid

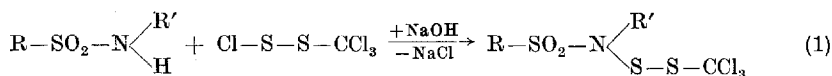
VON FRIEDRICH WOLF, HANS-JÜRGEN DIETZ, HANS-JOACHIM HAASE  
und DIETER NUSCH<sup>1)</sup>

### Inhaltsübersicht

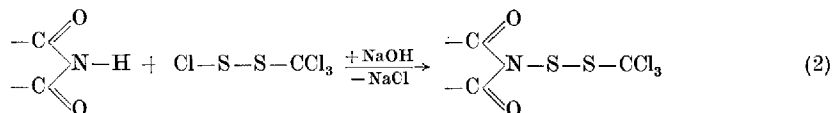
Durch Umsetzung von Trichlormethanthiosulfonylchlorid mit Dicarbonsäureimiden und Sulfonsäureamiden entstehen N-Trichlormethyldithio-Verbindungen, während sich aus Salzen der Sulfinsäuren bzw. Thiosulfonsäuren Sulfonyl-trichlormethyl-disulfide bzw. Sulfonyl-trichlormethyl-trisulfide bilden. Dagegen reagieren Mercaptane unter HCl-Abspaltung zu Trichlormethyltrisulfiden. Die Ergebnisse der fungistatischen Prüfung der Substanzen im Objektträger-test nach der Lösungsmittelmethode gegen *Botrytis cinerea* werden angegeben.

Das Trichlormethanthiosulfonylchlorid (TMTS),  $\text{CCl}_3\text{-S-S-Cl}$ , dessen Herstellung in der vorstehenden Veröffentlichung beschrieben wurde<sup>2)</sup>, ähnelt in seinen chemischen Eigenschaften dem Trichlormethansulfonylchlorid,  $\text{CCl}_3\text{-S-Cl}$  (TMS).

Aus Trichlormethanthiosulfonylchlorid und monosubstituierten Sulfonsäureamiden oder -aniliden (Gl. (1)) erhält man in Gegenwart von Basen zur Bindung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs die entsprechenden N-Trichlormethyldithio-sulfonsäure-amide oder -anilide<sup>3)</sup> (Tab. 1).



Dicarbonsäureimide (Gl. (2)) oder 1,3-Benzoxazol-(2)-Derivate reagieren analog ebenfalls zu N-Trichlormethyldithio-Verbindungen<sup>3)</sup> (Tab. 2),

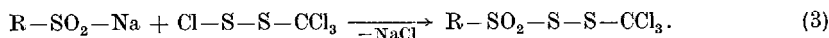


<sup>1)</sup> Teil der Dissertation D. NUSCH, Universität Halle 1967.

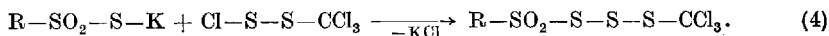
<sup>2)</sup> F. WOLF, H.-J. DIETZ, D. NUSCH u. H.-J. HAASE, J. prakt. Chem. (4), **35**, 177 (1967).

<sup>3)</sup> Zum Patent angemeldet.

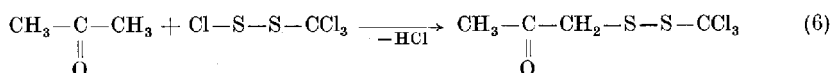
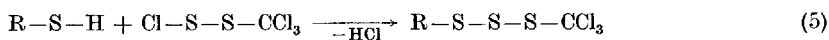
während die Salze der Sulfinsäuren (Gl. (3)) Sulfonyl-trichlormethyl-disulfide<sup>3)</sup> (Tab. 3) liefern, die zum Teil bereits früher aus Salzen der Thiosulfonsäuren durch Umsetzung mit TMS hergestellt wurden<sup>4) 5)</sup>.



Dagegen erhält man aus den Salzen der Thiosulfonsäuren (Gl. (4)) mit TMTS Sulfonyl-trichlormethyl-trisulfide<sup>3)</sup> (Tab. 4).



Aromatische und aliphatische Mercaptane (Gl. (5)) reagieren mit TMTS ohne Basenzusatz unter HCl-Abspaltung zu Trichlormethyltrisulfiden<sup>3)</sup> (Tab. 5), während mit Aceton (Gl. (6)) das Acetonyl-trichlormethyl-disulfid entsteht.



Die letzte Verbindung gibt ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Ein großer Teil der hergestellten Verbindungen zeigt gute fungizide Eigenschaften.

## Beschreibung der Versuche

### I. Allgemeine Vorschrift zur Synthese der N-Trichlormethylthio-sulfonsäureamide

0,1 Mol des N-monosubstituierten Sulfonsäureamids werden in verdünnter Natronlauge (0,11–0,125 Mol NaOH/250 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O) gelöst und sofort bei Temperaturen von 0–10 °C innerhalb von 15 Minuten unter starkem Rühren in Gegenwart eines Netzmittels<sup>6)</sup> 0,1 Mol CCl<sub>3</sub>S–S–Cl zugetropft. Nach 15–30 Minuten wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und dann umkristallisiert.

### II. Allgemeine Vorschrift zur Synthese der N-Trichlormethylthio-dicarbon-säureimide

Zu 0,11 Mol Dicarbonsäureimid, gelöst in verdünnter Natronlauge (0,11 Mol NaOH oder KOH/125 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O), bzw. 0,11–0,12 Mol des Kalium- oder Natriumsalzes des Dicarbonsäureimids, gelöst in 125 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, werden sofort nach dem Lösen bei Temperaturen von 5–10 °C unter Rühren in Gegenwart eines Netzmittels<sup>6)</sup> innerhalb von 10–15 Minuten 0,1 Mol CCl<sub>3</sub>–S–S–Cl getropft. Um die Reaktionslösung während der CCl<sub>3</sub>–S–S–Cl-Zugabe alkalisch bzw. neutral zu halten, wird gegebenenfalls etwas NaHCO<sub>3</sub> zugegeben. Nach 30 Minuten wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und wie unter I aufgearbeitet.





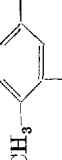

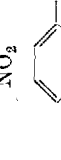

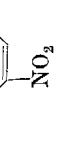



<sup>4)</sup> J. H. UHLENBROEK u. M. J. KOOPMANS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76**, 657 (1957).

<sup>5)</sup> USA-Pat. 3095392 v. 25. 6. 1963 (North American Philips Comp.).

<sup>6)</sup> z. B. Ditalan (Natriumfettalkoholsulfat).

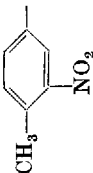
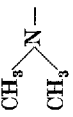
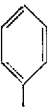

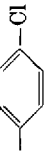
Tabelle I

N-Trichlormethylidithio-sulfonsäureamide  $R-SO_2-N \begin{matrix} R' \\ \diagup \\ S-S-CCl_3 \end{matrix}$

R	R'	Summenformel Mol-Gewicht	Schmp. °C	Rohausbeute % <sup>7)</sup>	Darstellungsmethode	Analyse		Fungistatische Wirksamkeit im Sporenteiltest gegen Botrytis cinerea
						ber. %	gef. %	
		$C_{14}H_{13}Cl_3NO_2S_3$ (428,7)	121–123 (Methanol)	81,1	I	S 22,44	22,16	0,002 0,004
		$C_{13}H_9Cl_4NO_2S_3$ (449,3)	136–138 (Ligroin)	80,9	I	S 21,41	21,16	0,006 0,008
		$C_{14}H_{11}Cl_3N_2O_4S_3$ (473,8)	142–144 (Benzin) Sdp. 100–150 °C	40,1	I	Cl 22,45 S 20,30	22,5 20,6	0,004 0,01
		$C_{13}H_9Cl_3N_2O_4S_3$ (459,8)	147–149 (Benzin) Sdp. 90–100 °C	34,4	I	Cl 23,13 S 20,92	23,1 20,9	0,004 0,01
		$C_{13}H_7Cl_4NO_2S_3$ (518,1)	108–110 (Cyclohexan)	78,7	I	Cl 41,06	41,2	0,004 0,008
		$C_9H_{10}Cl_3NO_2S_3$ (366,8)	96,5–97,5 (Methanol)	70,2	I	Cl 29,00 S 26,23	29,4 26,5	0,0008 0,002

<sup>7)</sup> Die Ausbeuten beziehen sich auf Trichlormethanthiosulfenylchlorid.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

R	R'	Summenformel Mol-Gewicht	Schmp. °C	Rohaus- beute % 7)	Dar- stel- lungs- methode	Analyse		Fungistatische Wirksamkeit im Sporenkemtest gegen Botrytis cinerea	
						ber. %	gef. %	ED50(%)	ED95(%)
	-CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (411,8)	83—84 (Methanol)	56,8	I	Cl 25,83	25,80	0,0003	0,0008 <sup>s)</sup>
		C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (381,8)	88—90 (Methanol)	77,5	I	N 7,33	6,95	0,001	0,002
		C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (387,2)	103—106 (Cyclohexan)	90,1	I	S 24,85	24,33	0,005	0,02

s) Werte nicht ganz beständig.

Tabelle 2  
N-Trichlormethylidithio-Verbindungen R-S-S-CCl<sub>3</sub>

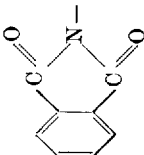
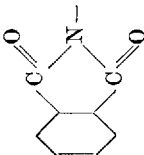
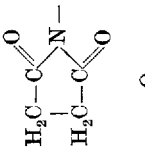
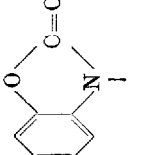
R	Summenformel Mol-Gewicht	Schmp. °C	Roh- ausbeute (%) <sup>7)</sup>	Darstel- lungs- methode	Analyse		Fungistatische Wirksam- keit im Sporenmtest gegen Botrytis cinerea	
					ber. %	gef. %	ED 50 (%)	ED 95 (%)
	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (328,6)	124–125 (Athanol)	66,8	II	C 32,89 H 1,23 Cl 32,37 S 19,51	32,86 1,36 32,40 19,70	0,0003	0,001
	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (332,7)	82–83 (Methanol)	82,7	II	S 19,28 Cl 31,97	19,30 32,00	0,0009	0,002
	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (280,6)	118–119 (Methanol)	75,8	II	N 5,00	5,02	0,001	0,02
	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (316,6)	76–77 (Methanol)	73,9	II a	S 20,25	20,12	0,004	0,05

Tabelle 3

Sulfonyl-trichlormethyl-disulfide R-SO<sub>2</sub>-S-S-CCl<sub>3</sub>



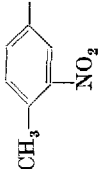
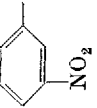

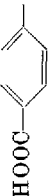
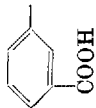
R	Summenformel Mol-Gewicht	Schmp. °C	Roh- ausbeute (%) <sup>7</sup>	Darstel- lungs- methode	Analyse		Fungistatische Wirksam- keit im Sporenkemtest gegen Botrytis cinerea	
					ber. %	gef. %	ED 50 (%)	ED 95 (%)
	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (337,7)	50,5—51,5 (Methanol od. Ligroin)	81,1	III	Cl 31,52 S 28,49	31,7 28,6	0,0005	0,0009
	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (358,1)	57—59 (Äthanol od. Ligroin)	86,5	III	C 23,48 H 1,13	23,31 1,27	0,006	0,008
	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (382,7)	81—83 (Ligroin)	54,8	III	C 25,11 H 1,58	25,07 1,60	0,001	0,004
	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (368,7)	124—125 (Ligroin/ Benzol 2:1)	74,0	III	C 22,80 H 1,09 N 3,80	23,12 1,03 4,00	0,003	0,008
	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (380,7)	158—159 (Eisessig)	78,8	III	Cl 27,94 S 25,27	28,1 25,2	0,002	0,003
	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (367,7)	212—213 (Dioxan)	52,1	III <sub>a</sub>	S 26,16	25,9	0,003	0,01
	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (367,7)	190—192 (Chlorbenzol)	60,8	III <sub>b</sub>	Cl 28,93 S 26,16	28,7 26,1	0,006	0,02

Tabelle 3 (Fortsetzung)

R	Summenformel Mol-Gewicht	Schmp. °C	Roh- ausbeute % ?)	Darstel- lungs- methode	Analyse		Fungistatische Wirksam- keit im Sporenkeimtest gegen Botrytis cinerea	
					ber. %	gef. %	ED 50 (%)	ED 95 (%)
CH <sub>3</sub> —	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (261,6)	47—49 (n-Hexan)	42,0	IIIc	Cl 40,66	41,0	0,01	0,06
CCl <sub>3</sub> —	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (365,0)	115—116,5 (n-Hexan)	64,2	IIIId	Cl 58,29	58,18	0,003	0,006

Tabelle 4

Sulfonyl-trichlormethyl-trisulfide R—SO<sub>2</sub>—S—S—CCl<sub>3</sub>

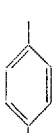


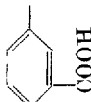
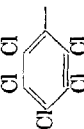
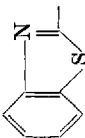
R	Summenformel Mol-Gewicht	Schmp. °C	Roh- ausbeute % ?)	Darstel- lungs- methode	Analyse		Fungistatische Wirksam- keit im Sporenkeimtest gegen Botrytis cinerea	
					ber. %	gef. %	ED 50 (%)	ED 95 (%)
CH <sub>3</sub> — 	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (369,8)	94—95 (Ligroin)	83,8	IV	Cl 28,77 S 34,69	28,6 34,7	0,003	0,009

Tabelle 5  
Trichlormethyl-trisulfide R-S-S-S-CCl<sub>3</sub>

R	Stommenformel Mol-Gewicht	Schmp. °C Sdp. °C	Roh- ausbeute % 7)	Darstel- lungs- methode	Analyse		Fungistatische Wirksam- keit im Sporenkeimtest gegen Botrytis cinerea	
					ber. %	gef. %	ED 50 (%)	ED 95 (%)
	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (326,1)	35—37 (Petroläther)	70,6	V	S 29,5	29,9	0,0007	0,003
	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (336,7)	54—55 (Ligroin)	90,4	V	Cl 31,59 N 4,16 S 28,40	31,60 4,84 28,40	0,0004	0,001
	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (335,7)	108—110 (Ligroin)	81,3	V	S 28,66	28,46	0,0004	0,001
	C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> S <sub>3</sub> (463,9)	107—109 (Benzin, Sdp. 80—100 °C)	84,3	V	Cl 61,14 S 20,73	61,1 20,3	0,003	0,01
	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> NS <sub>4</sub> (348,8)	62—64 (n-Hexan)	63,3	V	Cl 30,50 S 36,78	29,81 37,30	0,005	0,009
CH <sub>3</sub> —	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (229,6)	78—80/0,65 Torr n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,6230	90,2	V <sup>a</sup>	Cl 46,33 S 41,90	46,4 42,2	>0,1	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (243,6)	103—106/0,8 Torr n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,6058	57,7	V	Cl 43,66	44,0	>0,1	—
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (257,7)	76—78/0,3 Toor n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5900	88,7	V	Cl 41,28 S 37,33	40,5 37,2	0,05	0,25
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (271,7)	95—97/0,3 Toor n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5780	78,2	V	Cl 39,15	38,79	0,04	0,06



## IIa. N-Trichlormethylthio-1,3-benzoxazon-(2)

13,5 g (0,1 Mol) 1,3-Benzoxazon-(2) werden in 200 cm<sup>3</sup> einer 0,5 n Natronlauge gelöst und danach sofort bei Temperaturen von 5–10 °C unter Rühren in Gegenwart eines Netzmittels<sup>6)</sup> innerhalb von 5–10 Minuten 21,8 g (0,1 Mol) CCl<sub>3</sub>-S-S-Cl, gelöst in 125 cm<sup>3</sup> Benzol, zugetropft. Nach 2 Stunden wird die benzolische Phase abgetrennt, mit H<sub>2</sub>O gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingeengt. Ausbeute: 23,4 g (73,9% d. Th.)<sup>8)</sup>.

## III. Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Sulfonyl-trichlormethyl-disulfide

0,10–0,15 Mol des Kalium- oder Natriumsalzes der entsprechenden Sulfinssäure bzw. 0,10–0,15 Mol Sulfinssäure und 0,10–0,15 Mol KOH oder NaOH werden in 250 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O gelöst und bei Temperaturen von 0–5 °C unter Rühren in Gegenwart eines Netzmittels<sup>6)</sup> 0,10 Mol CCl<sub>3</sub>-S-S-Cl innerhalb von 15–30 Minuten zugetropft. Durch gelegentliche Zugabe von NaHCO<sub>3</sub> wird dabei der pH-Wert auf 7–8 gehalten. Nach 1 Stunde wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und wie unter I aufgearbeitet.

### IIIa. p-Carboxybenzolsulfonyl-trichlormethyl-disulfid

4,7 g (0,025 Mol) p-Carboxybenzolsulfinssäure werden in 25 cm<sup>3</sup> einer 2n NaOH gelöst, dann 250 cm<sup>3</sup> Wasser und 12,5 cm<sup>3</sup> einer 2 n HCl zugegeben und bei Temperaturen von 0–5 °C unter Rühren 5,5 g (0,025 Mol) CCl<sub>3</sub>-S-S-Cl innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Danach wird eine Stunde bei 0–5 °C nachgerührt und wie unter I weitergearbeitet.

Ausbeute: 4,8 g (52,1% d. Th.)<sup>8)</sup>. Schmp. 212–213 °C (Dioxan).

### IIIb. m-Carboxybenzolsulfonyl-trichlormethyl-disulfid

25,1 g (0,135 Mol) m-Carboxybenzolsulfinssäure werden unter Zusatz von 10,8 g (0,27 Mol) NaOH und 3,5 g NaHCO<sub>3</sub> in 250 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und unter Rühren bei 5–10 °C innerhalb von 15 Minuten 27,3 g (0,125 Mol) CCl<sub>3</sub>-S-S-Cl zugetropft, wobei ein Niederschlag ausfällt. Anschließend werden 300 cm<sup>3</sup> Äther zugesetzt, kräftig durchgeschüttelt, der Niederschlag abgesaugt und dieser dann in Wasser suspendiert und unter Kühlung 300 cm<sup>3</sup> einer 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben. Der verbleibende Rückstand wird nach dem Absaugen mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und dann umkristallisiert.

Rohausbeute: 28 g (60,8% d. Th.)<sup>8)</sup>. Schmp. 190–192 °C (Chlorbenzol).

### IIIc. Methansulfonyl-trichlormethyl-disulfid

20,4 g (0,20 Mol) des Natriumsalzes der Methansulfinssäure werden in 75 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol suspendiert und unter Rühren innerhalb von 15 Minuten 43,6 g (0,20 Mol) CCl<sub>3</sub>-S-S-Cl zugetropft, wobei die Temperatur auf 45–50 °C steigt. Anschließend wird 5 Stunden am Rückfluß gekocht und dann vom ausgefallenen NaCl und nicht umgesetzten Natriumsalz der Methansulfinssäure abfiltriert. Der nach dem Abdunsten des Benzols verbleibende ölige Rückstand wird im Vakuum destilliert. Nach dem Entfernen von etwas nicht umgesetztem CCl<sub>3</sub>-S-S-Cl destilliert das Methansulfonyl-trichlormethan-disulfid bei 0,5 Torr zwischen 110 und 130 °C über. Es kristallisiert beim Stehen und wird aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 19,5 g (42,0% d. Th.)<sup>8)</sup>. Schmp. 47–49 °C.

### III d. Trichlormethansulfonyl-trichlormethyl-disulfid

65,5 g (0,32 Mol) des Natriumsalzes der Trichlormethansulfinsäure werden in 200 cm<sup>3</sup> Benzol suspendiert und unter Rühren innerhalb von 40 Minuten 69,3 g (0,32 Mol) CCl<sub>3</sub>-S-S-Cl zugetropft. Während der CCl<sub>3</sub>-S-S-Cl-Zugabe wird die Temperatur durch geringe Kühlung auf 25 °C gehalten. Es wird danach noch 2 Stunden gerührt und 1 Stunde am Rückfluß erhitzt, heiß von ungelösten Bestandteilen filtriert und das Benzol im Vakuum abgedunstet. Der verbleibende Rückstand wird aus n-Hexan umkristallisiert.

Rohausbeute: 74,4 g (64,2% d. Th.)<sup>8</sup>). Schmp. 115–116,5 °C.

### IV. p-Toluolsulfonyl-trichlormethyl-trisulfid

In 13,6 g (0,06 Mol) des Kaliumsalzes der p-Toluolthiosulfonsäure, gelöst in 125 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, werden bei Temperaturen von 0–5 °C unter Rühren innerhalb von 15–20 Minuten 10,9 g (0,05 Mol) CCl<sub>3</sub>-S-S-Cl in Gegenwart eines Netzmittels<sup>9</sup>) getropft und bei der gleichen Temperatur weitere 30 Minuten gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und dann wie unter I aufgearbeitet.

Rohausbeute: 15,5 g (83,8% d. Th.)<sup>8</sup>). Schmp. 94–95 °C (Ligroin).

### V. Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Trichlormethyl-trisulfide

0,10 Mol des entsprechenden Thiophenols werden mit 0,10 Mol CCl<sub>3</sub>-S-S-Cl in etwa 150 cm<sup>3</sup> eines inerten Lösungsmittels (z. B. n-Hexan) zunächst vorsichtig erwärmt und dann so lange am Rückfluß erhitzt, bis die HCl-Entwicklung beendet ist. Die Reaktionslösung wird dann heiß von geringen Verunreinigungen filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Produkt wird umkristallisiert. In einigen Fällen kristallisieren die Trisulfide bereits beim Abkühlen der Reaktionslösung aus.

Die Darstellung der aliphatischen Trichlormethyl-trisulfide gelingt analog durch Kochen von 0,1 Mol des entsprechenden aliphatischen Mercaptans mit 0,1 Mol CCl<sub>3</sub>-S-S-Cl in 250 cm<sup>3</sup> absolutem Äther, bis keine HCl-Entwicklung mehr auftritt. Nach Abdunsten des Äthers wird das zurückbleibende, widerlich riechende Öl im Vakuum bei 0,3–0,8 Torr destilliert.

### Va. Methyl-trichlormethyl-trisulfid

In eine Lösung von 109 g (0,5 Mol) CCl<sub>3</sub>-S-S-Cl in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Äther, die in einer Kühlfalle in DEWAR-Gefäß auf –80 °C gekühlt wurde, werden innerhalb von 60 bis 90 Minuten aus einer gekühlten Vorlage 28,8 g (0,6 Mol) Methylmercaptan destilliert. Gegen Ende der Reaktion tritt Entfärbung der vorher gelben Lösung ein und ein farbloser kristalliner Niederschlag fällt aus. Die Reaktionsmischung bleibt weitere 14 Stunden im Kältebad, und danach wird der Äther und überschüssiges Methylmercaptan abgedunstet. Das zurückbleibende gelbe, widerlich riechende Öl wird im Vakuum destilliert.

Rohausbeute: 97,8 g (85,2% d. Th.)<sup>8</sup>). Sdp<sub>0,65</sub> 78–80 °C.

### VI. Acetonyl-trichlormethyl-disulfid

In 20 g Aceton, gelöst in 25 cm<sup>3</sup> absolutem Äther, werden unter Rühren 10,9 g (0,05 Mol) CCl<sub>3</sub>-S-S-Cl, gelöst in 25 cm<sup>3</sup> absolutem Äther, getropft und anschließend 2 Stunden an Rückfluß gekocht, wobei die vorher gelbe Reaktionslösung fast farblos wird.

Nach Abdunsten des Äthers und des Acetonüberschusses verbleibt ein gelbes Öl, das im Vakuum bei 1–2 Torr destilliert wird.

Ausbeute: 8 g (66,6% d. Th.)<sup>8</sup>) Sdp<sub>1,5–2,0</sub> 120–124 °C.

$C_4H_5Cl_3OS_2$  (239,6) ber.: C 20,05%; H 2,11%; S 26,78%;  
gef.: C 19,83%; H 2,39%; S 27,00%.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: rötlichgelbe Stäbchen vom Schmp. 144—146 °C (n-Butanol).

$C_{10}H_9Cl_3N_4O_4S_2$  (419,7) ber.: C 31,47%; H 2,16%; N 13,35%;  
gef.: C 31,15%; H 2,50%; N 13,64%.

Herrn Dr. H. GRÜNZEL danken wir für die Durchführung der biologischen Prüfungen und Fräulein R. BÜCHNER für die gute Unterstützung bei den präparativen Arbeiten.

Halle, Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Magdeburg, Forschungsabteilung des VEB Fahlberg-List.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1966.