

80. Herbert Brintzinger, Hubert Koddebusch, Karl-Erich Kling und Gerhard Jung: Die Darstellung von Chlormethylschwefelchlorid und Chlormethansulfochlorid (III. Mittel. *) über mono- und bifunktionelle organische Schwefel- und Sulfochloride)

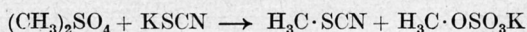
[Aus dem früheren Institut für technische Chemie der Universität Jena und dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart]

(Eingegangen am 11. Februar 1952)

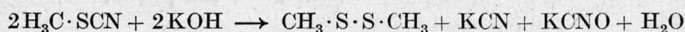
Die Darstellung von Chlormethylschwefelchlorid und Chlormethansulfochlorid wird beschrieben.

Für die Gewinnung von Chlormethylschwefelchlorid, der außerordentlich reaktionsfreudigen, für zahlreiche und sehr verschiedenartige Synthesen verwendbaren mono- bzw. bifunktionellen Verbindung¹⁾, erwies sich das im folgenden beschriebene Dreistufen-Verfahren als gut geeignet:

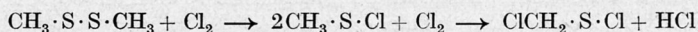
Dimethylsulfat wird zunächst mit Kaliumrhodanid zu Methylrhodanid umgesetzt:



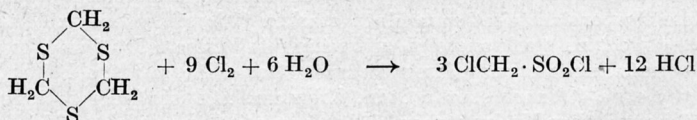
Aus zwei Molekülen Methylrhodanid wird dann mit Hilfe von Kaliumhydroxyd in methanolischer Lösung Cyanid und Cyanat abgespalten, wodurch sich Dimethyldisulfid bildet:



Das Dimethyldisulfid wird schließlich bei tiefer Temperatur über die Methylschwefelchlorid-Stufe hinweg zu Chlormethylschwefelchlorid chloriert, wobei die Chlorierung entweder mit gasförmigem Chlor oder mit Sulfurylchlorid erfolgen kann:



Chlormethansulfochlorid erhielten wir bei dem Versuch, Chlormethylschwefelchlorid durch Chlorieren von Trithioformaldehyd zu gewinnen. Bei dieser Reaktion können, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Produkte entstehen. So erhielten wir durch die Chlorierung von Trithioformaldehyd sowohl mit Chlor als auch mit Sulfurylchlorid oder Thionylchlorid oder Schwefelchlorür stets neben Bis-chlormethyl-sulfid auch noch das Bis-chlormethyl-disulfid als höher siedendes Nebenprodukt. Wurde die Chlorierung nicht unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser durchgeführt, so entstand neben den angeführten Produkten auch noch Chlormethansulfochlorid. Dieses



wurde rein und mit verhältnismäßig guter Ausbeute erhalten, wenn Trithioformaldehyd in Eisessig und einer ausreichenden Menge Wasser suspendiert

*) II. Mittel.: B. 85, 338 [1952].

¹⁾ H. Brintzinger, K. Pfannstiel, H. Koddebusch u. K. E. Kling, B. 83, 87 [1950]; H. Brintzinger, H. Schmahl u. H. Witte, B. 85, 338 [1952].

bei einer Temperatur von 35–40° chloriert wurde. Der Siedepunkt des so gewonnenen Chlormethansulfochlorids liegt etwa 8–10° höher, als in der Literatur²⁾ angegeben.

Die Reaktion verläuft vermutlich nicht so glatt, wie in der vorstehenden Reaktionsgleichung angegeben.

Chlormethansulfochlorid konnten wir auch, ohne den Trithioformaldehyd zu isolieren, erhalten, indem wir zunächst bei einer Temperatur von 60–65° in eine stark salzsaure Lösung von Formaldehyd bzw. Paraformaldehyd Schwefelwasserstoff bis zur praktisch quantitativen Bildung des schwerlöslichen Trithioformaldehyds einleiteten und hierauf dem zunächst auf –15° abgekühlten Reaktionsgemisch Chlor bis zur möglichst weitgehenden Abscheidung des Chlormethansulfochlorids zuführten.

Beschreibung der Versuche

Chlormethylschwefelchlorid. Methylrhodanid: Zu einer Lösung von 97 g Kaliumrhodanid in 50 ccm Wasser läßt man 126 g Dimethylsulfat zutropfen. Man erwärmt zunächst, damit die Reaktion in Gang kommt. Dann trennt man die ölige Schicht ab, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert (Sdp. 131°).

Dimethyldisulfid: Zu einer Lösung von 120 g Methylrhodanid in 200 ccm Methanol gibt man zunächst unter Kühlung mit Eiswasser in kleinen Anteilen und unter Rühren eine Lösung von 90 g Kaliumhydroxyd in 250 ccm Methanol. Die Temperatur der Lösung soll gegen Reaktionsende 40° nicht überschreiten. Während der Umsetzung flockt das entstandene Kaliumcyanid aus. Ist die alkohol. Kalilauge zugegeben, wird im Wasserbad kurz auf 40° erwärmt, dann mit Eiswasser gekühlt, hierauf das ausgefallene Disulfid abgetrennt, das mit Natriumsulfat getrocknet wird.

Sollte sich beim Ausfällen mit Eiswasser zunächst ein flockiges Produkt abscheiden, so säuert man die Lösung mit Salzsäure an und läßt kurze Zeit stehen, bis sich das Dimethyldisulfid abscheidet; Ausb. 75–80% d. Theorie. Farbloses Öl vom Sdp. 110°.

Chlormethylschwefelchlorid: Bei –15° bis –20° läßt man 68 g Sulfurylchlorid unter Rühren in eine Lösung von 24 g Dimethyldisulfid in 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform eintropfen. Wenn etwa $\frac{2}{3}$ des Sulfurylchlorids zugegeben sind, kann man die Temperatur allmählich bis auf 0° ansteigen lassen. Nach Beendigung der Reaktion läßt man einige Stunden bei Raumtemperatur stehen und destilliert dann bei etwa 40 Torr. Nach dem Abziehen des Chloroforms bzw. Tetrachlorkohlenstoffs geht Chlormethylschwefelchlorid bei 50° über; Ausb. 90–95% d. Theorie. Orangefarbenes Öl vom Sdp.₇₅₀ 123°.

Chlormethansulfochlorid: 1.) Zu einer konz. wäbr. Lösung von 250 g Natriumthiosulfat gibt man 150 ccm Formalin-Lösung und 150 ccm konz. Salzsäure. Nach gutem Durchrühren erhitzt man bis zum Sieden der Lösung, wobei ein weißer Kristallbrei von Trithioformaldehyd in fast theoret. Ausbeute ausflockt.

70 g Trithioformaldehyd werden in 350 ccm Eisessig und 70 ccm Wasser suspendiert. In diese Suspension leitet man einen starken Chlorstrom ein und kühlt, damit die Temperatur nicht zu stark ansteigt, zeitweilig mit Wasser. Ist fast alles in Lösung gegangen, gibt man noch etwas Wasser zu und leitet, ohne mehr zu kühlen, bei einer Temperatur von etwa 40° noch etwa 5 Stdn. Chlor ein. Die mit Chlor gesättigte Lösung läßt man am besten über Nacht stehen, fällt dann mit Eiswasser das Chlormethansulfochlorid aus, das über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. destilliert wird. Nach geringem Vorlauf geht ein reines und einheitlich siedendes Produkt über. Farbloses Öl, Sdp.₂₇ 82°, Sdp.₇₅₀ 173–174° (geringe Zers.).

²⁾ A. S. Kosszowa, Acta Univ. Voronegiensis 8, 92 [1935]; S. W. Lee u. G. Dougherty, Journ. org. Chem. 5, 81 [1940].

2.) In eine Lösung von 10 g Paraformaldehyd und 50 ccm Formalin-Lösung in 100 ccm konz. Salzsäure leitet man bei 60–70° Schwefelwasserstoff, am besten unter Druck, 4–5 Stdn. ein. Hierbei fällt Trithioformaldehyd aus. Dieser wird nicht isoliert, sondern man leitet nun in das Reaktionsgemisch zunächst bei –15° bis –20° etwa 3 Stdn. Chlor ein, wobei die Temperatur bis auf Raumtemperatur ansteigen kann. Das ausgeschiedene Chlormethansulfochlorid wird abgetrennt und wie oben weiter aufgearbeitet.

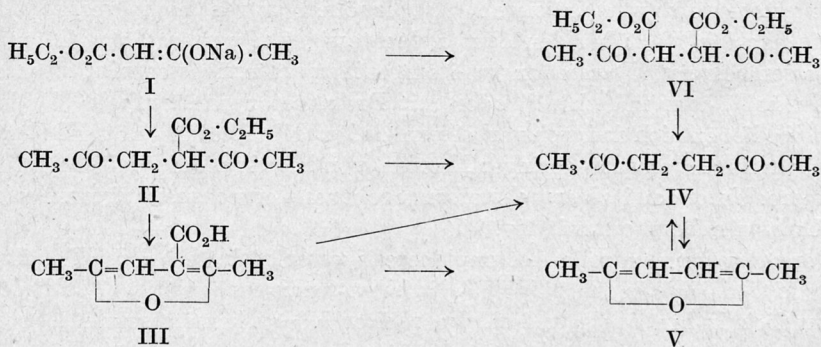
St. Otto Dann, Harry Distler und Hermann Merkel: Notiz über die Darstellung von Acetylaceton, 2,5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3) und von Diacetbernsteinsäureester*)

[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 15. Februar 1952)

Diacetbernsteinsäureester läßt sich aus α -Chlor-acetessigester und Natracetessigester darstellen. Acetylaceton läßt sich glatt entweder in Acetylaceton oder in 2,5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3) überführen.

Zum Acetylaceton (IV), welches wir für die Darstellung von 2,5-Dimethyl-thiophen benötigten¹⁾, kam C. Paal²⁾ erstmalig auf folgendem Wege: Beim „Studium der Einwirkung von Monochloracetat auf Natriumacetessigester“³⁾ erhielt er den von A. Weltner⁴⁾ zuerst beschriebenen „rohen Acetylaceton“ (II); dieser schloß mit Salzsäure den Furanring zum Äthylester der 2,5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3) (III)⁵⁾. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150–160° ging diese sog. Pyrotritorsäure (III) nahezu quantitativ in IV über.



Durch Destillation von IV über Zinkchlorid schlossen F. Dietrich und C. Paal⁶⁾ den Furanring zum 2,5-Dimethyl-furan (V) und spalteten V wieder hydrolytisch zu IV durch Erhitzen mit schwach salzsäurehaltigem Wasser im Druckrohr; auch erhielten sie V bei der trockenen Destillation von III.

Die naheliegende Ketonspaltung von II zu IV versuchte A. Weltner⁴⁾ erfolglos; sie lieferte C. Paal²⁾ nur geringe Ausbeuten.

Dagegen gelang kurze Zeit später L. Knorr die Ketonspaltung des Diacetbernsteinsäureesters (VI) zum Acetylaceton (IV) mit Ausbeuten von rund 80% d.Th. durch

*) Herrn Professor Dr. R. Pummerer zum 70. Geburtstag gewidmet.

1) O. Dann u. H. Distler, B. 84, 425 [1951]. 2) B. 18, 58 [1885].

3) B. 16, 2869 [1883]. 4) B. 17, 66 [1884].

5) C. Paal, B. 17, 2756 [1884]. 6) B. 20, 1085 [1887].