

Zur Kenntnis der Sulfosäureester.

VI. Über die Darstellung und Reaktionsweise von Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonaten.

Von

D. Klamann und F. Drahowzal.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der
Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 23. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jan. 1952.)

In der Absicht, unsere Untersuchungen über die Reaktionsweise von Sulfosäurederivaten auch auf die Ester und Chloride aliphatischer Sulfosäuren auszudehnen, sahen wir uns genötigt, reine, definierte, aliphatische Sulfochloride darzustellen. Für unsere Zwecke kam von den beschriebenen Methoden nur die Oxydation von Alkylrhodaniden¹ oder Alkylisothioharnstoffsalzen² mit Halogenen in Frage. Wegen der unangenehmen Eigenschaften der niederen Alkylrhodanide entschlossen wir uns für die Anwendung der zweitgenannten Salze als Ausgangsmaterial.

Die Darstellung der Alkylisothioharnstoffsalze wurde bisher nur mit Alkylierungsmitteln, wie Dimethyl- und Diäthylsulfat^{2, 3} und Alkylhalogeniden⁴, später auch direkt ausgehend von den entsprechenden

¹ J. B. Douglass und T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1486 (1938); **61**, 2548 (1939); U. S. P. 2174856.

² T. B. Johnson und J. M. Sprague, Science (New York) **83**, 528 (1936); J. Amer. chem. Soc. **58**, 1348 (1936); **59**, 1837, 2439 (1937). — Eine ausführliche Literaturzusammenstellung über aliphatische Sulfochloride findet sich in der Dissertation F. Pass, Ein Beitrag zur Kenntnis der Sulfochloride und ihrer Umsetzungen unter Zersetzungsbedingungen, Technische Hochschule Wien (1950).

³ F. Arndt, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2236 (1921).

⁴ Aus der Vielzahl der vorhandenen Arbeiten seien hier nur einige wenige, die nicht in anderem Zusammenhang zitiert werden, angeführt. Z. B.: H. L. Wheeler und Mitarb., Amer. chem. J. **29**, 478 (1903); **33**, 437 (1905). — P. C. Rây und F. V. Fernandes, J. chem. Soc. London **105**, 2159 (1914). — H. Lecher, Liebigs Ann. Chem. **445**, 35 (1925). — S. C. Laskowski und R. O. Clinton, J. Amer. chem. Soc. **69**, 519 (1947). — G. A. Lutz und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **70**, 4135 (1948).

Alkoholen und Halogenwasserstoffsäuren^{2, 5} durchgeführt. Während die genannten Dialkylsulfate und die niederen Alkylhalogenide recht rasch und glatt reagieren, sind höhere Alkylchloride schon sehr reaktionsträge und selbst die Bromide benötigen bereits außerordentlich lange Reaktionszeiten (z. B. Hexadecylbromid 3 bis 4 Tage²). Noch längere Reaktionsdauer erfordert ein Gemisch von aliphatischem Alkohol, Halogenwasserstoffsäuren und Thioharnstoff. Hier reagiert Salzsäure ebenfalls wieder erheblich langsamer als Bromwasserstoffsäure⁵. Zur Darstellung von Sulfochloriden ist aber die Verwendung von Alkylisothioharnstoffhydrobromiden außerordentlich ungünstig, da diesfalls bei der Einwirkung des Chlors ein Gemisch von 8 bis 12% Sulfochlorid und 88 bis 92% Sulfohydrid entsteht und deshalb diese Salze vorher mit Silbernitrat in die Nitrate oder mit Natriumacetat in die Acetate übergeführt werden müssen². Auch die Reaktionsdurchführung bei höherer Temperatur im Autoklaven oder Einschmelzrohr führt zu keinem wesentlich besseren Ergebnis, da hierbei schon erhebliche Mercaptanbildung eintreten kann, wie wir bei eigenen Versuchen feststellen mußten. Ein wesentlicher Nachteil bei wertvolleren Alkoholen ist bei dieser Methode jedoch vor allem, daß ein Vielfaches der theoretischen Menge desselben bei der Reaktion eingesetzt und eventuell wiedergewonnen werden muß.

Um die ganzen vorstehend genannten Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir erstmalig erfolgreich versucht, die Alkylierung des Thioharnstoffs mit Sulfosäureestern durchzuführen. Es gelang uns leicht, die bisher noch nicht beschriebenen Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate in theoretischer Ausbeute darzustellen, wenn Thioharnstoff und p-Toluolsulfosäureester in etwa äquimolaren Mengen entweder kurzzeitig in alkohol. Lösung am Rückflußkühler gekocht oder ohne Lösungsmittel zusammen schwach erhitzt wurden. Ebenso gelang die Darstellung beim Erwärmen des Esters mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Thioharnstoffs. Die p-Toluolsulfonate von höheren oder sekundären aliphatischen Alkoholen sowie von Diolen reagierten mit unverminderter Schnelligkeit. Übereinstimmend mit ihrem sonstigen Verhalten reagierten dagegen Sulfosäureester von Phenolen nicht (vgl. frühere Mitteilungen). Der Benzylester der p-Toluolsulfosäure bildete sehr leicht die entsprechende Isothioharnstoffverbindung, die bereits früher im Rahmen der Identifizierung von Sulfosäuren beschrieben und auf anderem Wege (aus Benzylisothioharnstoffhydrochlorid und Natrium-p-toluolsulfonat) dargestellt worden ist.

Das 2-Chloräthyl-p-toluolsulfonat lieferte bei einstündiger Reaktionszeit etwa 34% 2-Chloräthylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat und 40%

⁵ H. P. Stevens, Proc. chem. Soc. 17, 210 (1901); J. chem. Soc. London 81, 79 (1902). — R. L. Franck und P. V. Smith, J. Amer. chem. Soc. 68, 2103 (1946).

1,2-Äthan-bis-isothioharnstoff-p-toluolsulfonat-hydrochlorid. Scheinbar war also die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfosäuregruppe nur etwa doppelt so groß wie die des Chloratoms. Andererseits haben wir beobachtet, daß das Chloratom in Verbindungen vom Typus $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SR}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl) um ein Vielfaches reaktionsfähiger ist als in solchen vom Typus $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$, und daher z. B. 2-Chloräthyl-p-toluolsulfonat mit Phenol nur Spuren 1,2-Diphenoxyäthan gibt, während mit Thiophenol unter gleichen Bedingungen neben 2-Chloräthylphenylsulfid 2-Oxyäthylphenylsulfid und zirka 55% 1,2-Äthan-bis-phenylsulfid entsteht⁶. Wir nahmen daher an, daß die Bisverbindung im obigen Fall zum großen Teil erst aus primär gebildetem 2-Chloräthylisothioharnstoffsaltz gebildet wird, in dem das Chloratom dann wesentlich beweglicher sein mußte. Tatsächlich erhielten wir bei Verkürzung der Reaktionszeit auf 15 Min. bloß 8% Äthan-bis-verbindung, während die Ausbeute an 2-Chloräthylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat 50% betrug (vgl. Tabelle 1).

Um das Verfahren zur Darstellung der Isothioharnstoffsalze noch weiter zu vereinfachen, wurde die Esterdarstellung mit der Alkylierungsreaktion ähnlich wie bei dem von uns zur Alkylierung von Phenolen ausgearbeiteten Verfahren⁷ vereinigt und in prinzipiell analoger Weise ausgeführt.

Die in oben beschriebener Weise erhaltenen Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate fielen so rein an, daß sie sofort zur Gewinnung von Alkylsulfochloriden verwendet werden konnten. Die von *Johnson* und *Sprague*² beschriebene Einwirkung von Chlor oder Brom in wäßriger Lösung oder Dispersion ließ sich ohne Schwierigkeit auf die p-Toluolsulfonate übertragen, wobei wir nicht nur definierte Disulfochloride⁸, sondern auch Halogenalkylsulfochloride in sehr guten Ausbeuten darstellten (vgl. Tabelle 3).

Die aliphatischen Sulfochloride wurden nach der von uns kürzlich berichteten Methode⁹ unter Verwendung wasserhaltiger Basen auf ihren Reinheitsgrad geprüft. Sie reagierten analog den aromatischen Verbindungen, so daß diese Methode in unveränderter Weise und mit großer Genauigkeit auch hier angewandt werden konnte (vgl. Tabelle 4).

Um die Kenntnis der Reaktionsweise der hier erstmalig beschriebenen Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate einerseits und unsere Mitteilung über die Gewinnung von Mercaptanen mit Hilfe der Sulfosäureester¹⁰ andererseits zu vervollständigen, haben wir weiter auch die alkalische

⁶ Unveröffentlichte Versuche. — Vgl. hierzu *H. Böhme*, *Angew. Chemie* **60**, 246 (1948).

⁷ *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, *Mh. Chem.* **82**, 588 (1951).

⁸ Vgl. dagegen *F. Asinger*, *W. Schmidt* und *F. Ebeneder*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **75**, 37 (1942).

⁹ *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, *Mh. Chem.* **82**, 470 (1951).

¹⁰ *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, *Mh. Chem.* **82**, 970 (1951).

Spaltung der genannten Isothioharnstoffsalze untersucht. Sie verlief wie die der bekannten Alkylisothioharnstoffsalze¹¹ und ergab sowohl in wäßr. als auch alkohol. Lösung reine Merkaptane in vorzüglicher Ausbeute (vgl. Tabelle 5).

Experimenteller Teil.

a) Darstellung der Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate.

Von jeder Darstellungsmöglichkeit wird jeweils nur ein Beispiel beschrieben.

n-Octylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat. 28,4 g n-Octyl-p-toluolsulfonat und 7,6 g Thioharnstoff (je 0,1 Mol) wurden in 80 ccm absol. Alkohol gelöst und 1 Std. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisierte die Hauptmenge des Salzes (besonders beim Abkühlen mit einer Kältemischung auf zirka -20°) aus und wurde abfiltriert. Die Mutterlauge wurde eingengt, abermals kristallisieren gelassen und filtriert. Restliches n-Octylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat wurde mit Äther aus der alkohol. Mutterlauge gefällt. Alle 3 Anteile waren praktisch rein zur Weiterverwendung. Ausbeute 35,2 g (97,8%); Schmp. 112 bis 113°.

Soll das Isothioharnstoffsalz nicht isoliert werden, so kann in 96%igem Alkohol gearbeitet werden; in wasserhaltigem Alkohol ist lediglich die Kristallisation etwas erschwert. Doch kann der Alkohol weitgehend abdestilliert und die Salzlösung danach am Wasserbad zur Trockene eingedampft werden, denn auch so erhält man reines Produkt.

n-Butylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat. 45,6 g n-Butyl-p-toluolsulfonat und 15,2 g Thioharnstoff (je 0,2 Mol) wurden in einem Becherglas allmählich unter Schütteln oder Rühren erwärmt, bis unter Selbsterwärmung Reaktion eintrat, so daß nicht weiter erhitzt zu werden brauchte. Die homogene Schmelze erstarrte beim Erkalten kristallin. Bei größeren Ansätzen war es günstig, den Thioharnstoff während der Reaktion allmählich einzutragen. Ausbeute 60,0 g (98,6%); Schmp. 165 bis 166°.

Bei sekundären Alkyl-p-toluolsulfonaten sowie beim 2-Chloräthylester kann bei dieser Arbeitsweise Zersetzung eintreten.

Methylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat. 46,5 g Methyl-p-toluolsulfonat und eine Lösung von 19 g Thioharnstoff (je 0,25 Mol) in 20 ccm Wasser wurden unter Rühren allmählich am Wasserbad erwärmt. Unter positiver Wärmetönung trat Reaktion ein, und das Gemisch wurde homogen. Die wäßr. Lösung wurde am Wasserbad zur vollständigen Trockene eingedampft. Ausbeute 65,0 g (99,2%); Schmp. 144 bis 145°.

Bei höheren Alkyl-p-toluolsulfonaten (z. B. beim Dodecylester) wurde die Reaktion zweckmäßig unter allmählichem Abdampfen des Wassers durchgeführt.

Die Ausbeuten nach den drei vorgenannten Darstellungen sind im allgemeinen quantitativ. Die in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten beziehen

¹¹ Auch hier ist nur ein kleiner Teil der vorhandenen Literatur zitiert. Z. B.: B. Rathke, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 1774 (1881). — H. J. Backer und Mitarb., Recueil Trav. chim. Pays-Bas (4) 51, 13, 289, 1166 (1932). — G. G. Urquhart, J. W. Gates und R. Connor, Org. Syntheses 21, 36 (1941). — R. O. Clinton und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 67, 594, 1222 (1945); 70, 491, 950 (1948). — L. W. Clemence und M. T. Jeffler, J. Amer. chem. Soc. 70, 2439 (1948). — Siehe auch Anm. 3 und unter 4.

Tabelle 1. Darstellung von Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonaten.

Isothioharnstoff-p-toluolsulfonat	Einsatzmengen in Mol		Reaktionszeit in Stunden	Ausbeute an Reinsubstanz bez. auf Ester % d. Th.
	p-Toluolsulfonat	Thioharnstoff		
Methyl.....	0,25	0,25	1	93,1
Äthyl.....	0,25	0,25	1	90,3
n-Butyl.....	0,25	0,25	1	86,8
iso-Butyl.....	0,1	0,1	1	88,1
n-Hexyl.....	0,1	0,1	1	87,3
n-Octyl.....	0,2	0,2	1	85,4
n-Dodecyl.....	0,1	0,11	1 $\frac{1}{2}$	88,2
n-Octadecyl.....	0,1	0,11	1 $\frac{1}{2}$	88,1
Benzyl.....	0,3	0,3	1	79,6
Cyclohexyl.....	0,1	0,11	1	50,5
1,2-Äthandi.....	0,025	0,05	$\frac{1}{2}$	84,2
1,6-Hexandi.....	0,1	0,2	1	84,0
2-Chloräthyl.....	0,2	0,2	1	34,2 ¹²
2-Chloräthyl.....	0,2	0,2	$\frac{1}{4}$	50,0 ¹³

Tabelle 2. Schmelzpunkte und Analysendaten einiger Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate.

Isothioharnstoff-p-toluolsulfonat	Schmelzpunkt °C	Formel	Molekulargewicht	Schwefel	
				ber.	gef.
Methyl.....	144—145	$C_9H_{14}O_3N_2S_2$	262,34	24,44	24,58
Äthyl.....	125—126	$C_{10}H_{16}O_3N_2S_2$	276,36	23,20	23,30
n-Butyl.....	166	$C_{12}H_{20}O_3N_2S_2$	304,42	21,06	20,93
iso-Butyl.....	156—157	$C_{12}H_{20}O_3N_2S_2$	304,42	21,06	21,11
n-Hexyl.....	139,5—140,5	$C_{14}H_{24}O_3N_2S_2$	332,47	19,29	19,40
n-Octyl.....	112,5—113,5	$C_{16}H_{28}O_3N_2S_2$	360,52	17,78	17,65
n-Dodecyl....	102—103	$C_{20}H_{36}O_3N_2S_2$	416,62	15,39	15,33
n-Octadecyl..	103,5—104,5	$C_{26}H_{48}O_3N_2S_2$	500,78	12,80	12,84
Benzyl.....	181,5—182,5	$C_{15}H_{18}O_3N_2S_2$	338,43	18,95	19,01
Cyclohexyl...	169 (Zers.) ¹⁴	$C_{14}H_{22}O_3N_2S_2$	330,45	19,40	—
1,2-Äthandi...	{ 269—270 } { (Zers.) ¹⁵ }	$C_{18}H_{26}O_6N_4S_4$	522,66	24,53	24,38
1,6-Hexandi..	236—236,5	$C_{22}H_{34}O_6N_4S_4$	578,76	22,16	22,24
2-Chloräthyl ¹⁶ .	141,5—142,5	$C_{10}H_{15}O_3N_2S_2Cl$	310,81	20,63	20,72

sich auf analysenreine, umkristallisierte Substanzen, die dazu in absol. alkohol. Lösung dargestellt wurden. Die Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate ließen sich im allgemeinen aus absol. Alkohol gut umkristallisieren. Die Octyl- und Dodecylverbindung wurde besser aus Benzol, die Hexylverbindung aus Wasser umkristallisiert. 1,2-Äthan- und 1,6-Hexandiisothio-

¹² Nebenprodukt: 40% 1,2-Äthan-bis-verbindungen.¹³ Nebenprodukt: 8% 1,2-Äthan-bis-verbindungen.¹⁴ Bei raschem Erhitzen des Rohproduktes.¹⁵ Bei raschem Erhitzen.¹⁶ Ber. Cl 11,41. Gef. Cl 11,38.

harnstoff-di-p-toluolsulfonat sind in Alkohol schwer löslich, ließen sich aber aus siedendem Wasser gut umkristallisieren.

Beim Umsatz des 2-Chloräthyl-p-toluolsulfonats bildete sich teilweise auch die Diisothioharnstoffverbindung, die aus der alkohol. Lösung zunächst hauptsächlich als gemischtes Hydrochlorid-p-toluolsulfonat ausfiel. Beim Umkristallisieren aus Wasser wurde dann leichter wasserlösliches Dihydrochlorid und schwerer lösliches Di-p-toluolsulfonat erhalten; letzteres hatte den gleichen Schmp. und Schwefelgehalt wie das aus Äthylenglykoldi-p-toluolsulfonat und Thioharnstoff gewonnene Produkt und war praktisch chlorfrei.

Versuche, 0,1 Mol Thioharnstoff mit jeweils 0,1 Mol Phenyl- oder p-Nitrophenyl-p-toluolsulfonat durch 6stündiges Kochen in 100 ccm absol. Alkohol umzusetzen, schlugen fehl. Etwa 97 bis 98% der eingesetzten Ester wurden unverändert wiedergewonnen.

Äthylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat ohne Isolierung des Äthyl-p-toluolsulfonats. 38 g p-Toluolsulfochlorid (0,2 Mol) und 26 ccm Äthylalkohol wurden unter Rühren innerhalb von 30 Min. bei 12 bis 17° mit 32 ccm 25%iger Natronlauge versetzt, weitere 2 Stdn. bei 15 bis 18° C gerührt und das Reaktionsgemisch mit Salzsäure neutralisiert. Danach wurden 13 g Thioharnstoff (ber. für 85% Esterausbeute) hinzugefügt und das Gemisch 1 Std. am Wasserbad erhitzt. Die Lösung wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand nach Pulverisieren mit absol. Alkohol extrahiert. Es wurden so 38,9 g Äthylisothioharnstoff-p-toluolsulfonat gewonnen (83% d. Th., bez. auf Thioharnstoff); Schmp. 125 bis 126°.

b) Darstellung von Alkylsulfochloriden.

Alle nach einer der unter a beschriebenen Methoden dargestellten Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate ließen sich zur Gewinnung der entsprechenden Sulfochloride verwenden. Die Darstellung geschah in der bekannten Weise (vgl. Tabelle 3). In die wäßr. Lösung oder Dispersion des Isothioharnstoffsalzes wurde unter Rühren bei der erforderlichen Reaktionstemp. Chlor eingeleitet, bis sich die Flüssigkeit grün färbte. Bei flüssig anfallenden Sulfohalogeniden wurde die wäßr. Phase ausgeäthert, die Ätherlösung mit 5%iger Natriumbisulfitlösung und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde im Vak. destilliert. Bei fest anfallenden Produkten wurde zunächst abfiltriert, gewaschen wie oben und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Das trockene Reaktionsgut wurde dann mit Äther ausgezogen, filtriert, der Äther abgedampft und die Sulfochloride umkristallisiert.

c) Analyse der Alkylsulfochloride.

Unsubstituierte aliphatische Mono- und Disulfochloride sowie auch Benzylsulfochlorid reagierten mit wasserhaltigem Pyridin analog den aromatischen Sulfochloriden unter Verseifung der Sulfochloridgruppe und Bildung von sulfosaurem und salzsaurem Pyridin, welches letzteres sich in der beschriebenen Weise⁹ mit Silbernitrat titrieren ließ. Lediglich bei Sulfochloriden mit hohem aliphatischem Rest (z. B. n-Dodecylsulfochlorid) kann die gebildete Sulfosäure durch ihre oberflächenaktiven Eigenschaften insofern störend wirken, als der Endpunkt der Rücktitration mit Ammoniumrhodanid schwerer erkennbar wird.

Zur Analyse wurden die wie oben dargestellten Sulfochloride ohne weitere Reinigung verwendet.

Tabelle 3. Darstellung von Alkylsulfochloriden aus Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonaten.

Sulfochlorid	Einsatzmenge		Reaktions-		Aus- beute % d. Th.	Physikalische Konstanten
	Isothio- harn- stoff-p- toluol- sulfonat in Mol	Wasser in cem	Zeit Min.	Temperatur °C		
Methyl	0,2	300	100	— 2 bis + 3	74,6	{ Sdp. ₉ : 46—47° n _D ²⁰ : 1,4505
Äthyl	0,12	200	50	— 4 bis + 5	86,8	{ Sdp. ₉ : 55,0—55,5° n _D ²⁰ : 1,4539
n-Butyl ...	0,1	120	45	2 bis 12	84,7	{ Sdp. ₉ : 80—81° n _D ²⁰ : 1,4559
n-Hexyl ...	0,1	200	60	5 bis 12	85,3	{ Sdp. ₉ : 106,5—107,0° n _D ²⁰ : 1,4585
n-Dodecyl .	0,04	400	60	20 bis 25	87,1	Schmp.: 42—43°
Benzyl	0,1	150	60	— 1 bis + 2	88,0	Schmp.: 91—92°
1,6-Hexandi	0,04	200	80	— 2 bis + 2	80,4	Schmp.: 82—83°
2-Chloräthyl	0,04	100	20	— 3 bis + 6	75,3	{ Sdp. ₉ : 81—82° n _D ²⁰ : 1,4925
Äthylsulfo- bromid ¹⁷ .	0,05	100	250	— 1 bis + 4	58,2	Sdp. ₉ : 73—74°

Tabelle 4. Gehaltsbestimmungen von Alkylsulfochloriden mit Hilfe von Pyridin.

	Einwaage g	cem 0,1 n AgNO ₃	Entspr. % Sulfochlorid
Methylsulfochlorid	0,2063	17,71	98,34
Äthylsulfochlorid	0,2685	20,57	98,51
n-Butylsulfochlorid	0,2258	14,22	98,64
n-Hexylsulfochlorid	0,3110	16,83	99,94
n-Dodecylsulfochlorid	0,3474	12,69	98,19 ¹⁸
Benzylsulfochlorid	0,4875	24,86	97,23
1,6-Hexandisulfochlorid	0,2931	20,45	98,80
Äthylsulfochlorid	0,3781	20,83	95,31

d) Darstellung von Mercaptanen.

Die dargestellten Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate konnten in der üblichen Weise zur Gewinnung von Mercaptanen verwendet werden (vgl. Tabelle 5).

¹⁷ Identifiziert als Äthansulfamid, Schmp. 59 bis 60°.¹⁸ Mittelwert.

1,6-Hexandithiol. 23,2 g 1,6-Hexandiisothioharnstoff-p-toluolsulfonat (0,04 Mol) wurden mit einer Lösung von 9 g KOH (0,16 Mol) in 100 ccm Wasser 2 Stdn. im Öbad von 130° am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, erkalten gelassen, mit Wasser verdünnt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Das Thiol wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Bei der anschließenden Vakuumdestillation wurden 5,3 g 1,6-Hexandithiol (Sdp.₁₂ 105,5 bis 106,0°) erhalten; n_D^{20} 1,5106.

Die in Tabelle 5 enthaltenen Merkaptane wurden analog dargestellt.

Tabelle 5. Darstellung von Merkaptanen aus Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonaten.

Merkaptan	Einsatzmengen in Mol		Reaktions-		Ausbeute % d. Th.	Physikalische Konstanten
	Isouthio- harnstoff- p-toluol- sulfonat	KOH oder NaOH	Zeit Stunden	Temp. ° C		
Äthyl.	0,13	0,3	1	106	78,2	Sdp. ₇₅₄ : 34,5°
n-Butyl.	0,25	0,4	3	80	84,2 ¹⁹	Sdp. ₇₅₂ : 97—98°
n-Octyl.	0,08	0,1	1½	104	85,5	{ Sdp. ₂₀ : 88,5° n_D^{20} : 1,4541
Cyclohexyl. .	0,04	0,1	1½	79	24,0 ¹⁹	—
1,6-Hexandi. .	0,04	0,16	2	103	88,4	{ Sdp. ₁₂ : 105,5—106,0° n_D^{20} : 1,5106

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß sich die p-Toluolsulfosäureester wesentlich besser als die bisher verwendeten Alkylierungsmittel zur Darstellung von Alkylisothioharnstoffsalzen eignen, da bei ihrer Anwendung alle bisherigen Schwierigkeiten bei der Gewinnung und Weiterverwendung der Isothioharnstoffsalze behoben werden. Eine Reihe der so erstmalig dargestellten Alkylisothioharnstoff-p-toluolsulfonate und deren Brauchbarkeit zur Gewinnung von Merkaptanen und definierten Alkylsulfohalogeniden wird beschrieben.

Die Gehaltsbestimmung von Sulfochloriden mit wasserhaltigen Basen wird erstmalig bei aliphatischen Sulfochloriden angewandt und ihre Genauigkeit aufgezeigt.

¹⁹ In alkohol. Lösung.