

Die lösungsmittelfreie Schnellsynthese von reinem Bis-brommethylsulfid

Von E. WEISSFLOG und M. SCHMIDT

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

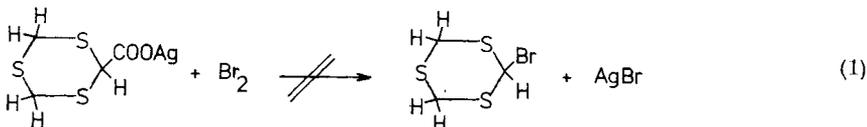
Inhaltsübersicht. Bis-brommethylsulfid entsteht bei der direkten Reaktion von Thioformaldehyd mit elementarem Brom. Bei der anschließenden Destillation erhält man die Verbindung in hohen Ausbeuten und in reiner Form.

The Rapid Synthesis of Very Pure Bis-Bromo-Methylsulfide without Solvent

Abstract. Bis-bromo-methyl sulfide is produced by the direct reaction of thioformaldehyde with elemental bromium. High quantities of the pure compound are obtained, when it is purified by distillation.

Einleitung

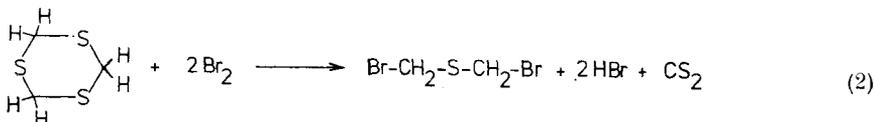
Bei dem Versuch, nach einer Art Hunsdiecker-Reaktion aus dem Silbersalz der s-Trithiancarbonsäure [1, 2] mit Brom ein Monobrom-s-trithian darzustellen (Gl. (1)), stellten wir fest, daß der s-Trithian-Sechsring mit Brom sehr leicht Kettenspaltungsreaktionen eingeht.



So konnten wir auch bei dieser Reaktion nur das Spaltprodukt Bis-brommethylsulfid isolieren. Auch alle anderen Formen des Thioformaldehyds wie $(\text{CH}_2\text{S})_4$ Tetrathioan, $(\text{CH}_2\text{S})_5$ Pentathioan und $(\text{CH}_2\text{S})_x$ Polymethylensulfid, werden analog zum Bis-brommethylsulfid abgebaut. Weitere Untersuchungen zeigten dann, daß auch andere thioorganische Verbindungen mit Brom in ähnlicher Weise reagieren. Als leicht flüchtige Reaktionsprodukte entstehen dabei oft Bromwasserstoff (Nebelbildung an der Luft) und Schwefelkohlenstoff. Die Reaktion soll hier am Beispiel des s-Trithians erläutert werden.

Darstellung von Roh-bis-brommethylsulfid

Wie alle anderen Formen des Thioformaldehyds reagiert auch s-Trithian mit elementarem Brom sehr schnell zu einer bräunlichen, öligen Flüssigkeit ab. Dabei entsteht Bromwasserstoff (Nebel) und die freiwerdende Reaktionswärme bewirkt das Entweichen einer weiteren leichtflüchtigen Komponente, die als Schwefelkohlenstoff identifiziert werden kann (Gl. (2)):



Diese Reaktion, die wir im Gegensatz zu der Spaltung mit Natrium in flüssigem Ammoniak [3] als eine „oxydative Thioätherspaltung“ bezeichnen möchten, führt zunächst zu einem durch braune Nebenprodukte verunreinigten Roh-bis-brommethylsulfid. Auch die Reaktion in Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform, wie sie schon von KOMOTO und KOBAYASHI [4] beschrieben wurde, führte bei keinem von uns durchgeführten Versuch direkt zu reinem Bis-brommethylsulfid.

Die Verunreinigungen machen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als kleine Peaks dicht neben dem sehr scharfen Signal des Hauptproduktes bemerkbar. Im Infrarotspektrum tritt lediglich eine Schulter bei etwa 400 cm^{-1} auf.

Inzwischen haben weitere Untersuchungen in unserem Arbeitskreis ergeben [5], daß die Primärreaktion eine Addition von Brom am *s*-Trithian ist, die zur Bildung von 1:1- bzw. 1:2-(*s*-Trithian:Brom) Addukten führt. Diese sind allerdings nur bei tiefen Temperaturen für kürzere Zeit beständig und zerfallen bei Zimmertemperatur oder darüber recht schnell weiter. Über Zwischenstufen wird dabei Bis-brommethylsulfid gebildet. Dabei entstehen aber offensichtlich auch längere Ketten, sogenannte α, ω -Bisbrompolymethylensulfide, und kürzere Bruchstücke wie $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{Br}$ oder Schwefelbromide (Farbe!).

Obwohl diese Nebenprodukte nur etwa 10–20% ausmachen, gelingt eine Abtrennung des reinen Bis-brommethylsulfids auch bei mehrmaliger sorgfältiger Destillation über eine Spiegelkolonne nicht. Dabei ist ein kontinuierliches Ansteigen der Übergangstemperatur zu beobachten und es ist deutlich zu erkennen, daß sowohl leichter- als auch schwererflüchtige Anteile übergehen. (Im Vergleich zum Siedepunkt der reinen Verbindung, dargestellt aus Bis-chlormethylsulfid und Bromwasserstoff.)

Das braun gefärbte Roh-bis-brommethylsulfid hat, wie die reine Verbindung sehr interessante „Lösungsmittleigenschaften“ [2], von denen hier nur kurz einige Beispiele erwähnt werden können.

Die Verbindung löst ausgezeichnet alle bekannten Formen des Thioformaldehyds und auch andere Thioaldehyde.

Es gelingt die Umwandlung von Polymethylensulfid in *s*-Trithian (Lösen des Polymeren in Bis-brommethylsulfid und Spaltung der gebildeten α, ω -Bis-brommethylensulfidketten durch Einbringen in organische Lösungsmittel).

Es gelingt die Umwandlung von schwarzem Selen in eine rote amorphe Form (über hellgelbe bis orangefarbene Zwischenstufen beim Lösen des schwarzen Selen in Roh-bis-brommethylsulfid und anschließendem Eingießen des dunkelbraunen Reaktionsgemisches in Aceton).

Sehr gute Löslichkeit von S_8 und anderen Formen des Schwefels in Bis-brommethylsulfid. Über diese Ergebnisse soll später berichtet werden.

Darstellung von reinem Bis-brommethylsulfid

Für eine präparative Verwendung des Bis-brommethylsulfids (wir setzen diese Verbindung als bifunktionelle Halogenverbindung bei der Darstellung cyclischer und geradkettiger Thioalkane ein) ist ein hoher Reinheitsgrad erforderlich. Wir

suchten deshalb nach einfachen Methoden, um die durch Destillation nicht vollständig abtrennbaren braunen Verunreinigungen zu beseitigen. Zwei Verfahren führten zu einem befriedigenden Ergebnis:

1. Schütteln des Rohproduktes mit gesättigter wäßriger Natriumthiosulfatlösung und anschließende Destillation. Das Thiosulfat reagiert sehr rasch mit dem in den Verunreinigungen enthaltenen „reaktiven Brom“. Zurück bleibt ein fast farbloses Gemisch, aus dem reines, farbloses Bis-brommethylsulfid abdestilliert werden kann.

2. Als wesentlich einfacher erweist es sich, das Rohprodukt so lange zu erhitzen, bis teilweise Zersetzung unter Abscheidung kohleartiger Rückstände eintritt. Dabei werden alle unerwünschten Verunreinigungen zerstört, und nur das sehr temperaturstabile Bis-brommethylsulfid bleibt zurück. Bei der anschließenden Vakuumdestillation erhält man deshalb in hohen Ausbeuten wasserklares, reinstes (Brechungsindex und Kp. der Literatur) Bis-brommethylsulfid, das unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß auch bei Zimmertemperatur über Jahre hinweg ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden kann. Die gesamte Reaktion dauert somit, je nach Ansatzgröße, nicht länger als zwei bis drei Stunden.

Spektroskopische Charakterisierung

Infrarotspektrum (Reinsubstanz zwischen KBr-Platten): 3025, 2955, 2335, 2230, 2150, 1385, 1370, 1205, 1175, 1135, 1100, 852, 802, 777, 770, 742, 705, 615, 570, 550 und 355 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Reinsubstanz gegen TMS extern): Singulett $\delta = 5,23$ ppm.

Versuchsbeschreibung

Bis-brommethylsulfid. Zu 69 g (0,5 mol) s- Trithian werden unter Rühren rasch 160 g (1 mol = 50,96 ml) Brom getropft. Auf dem Heizpilz (aufgesetzter Rückflußkühler) wird dann solange erhitzt, bis sich am Rand der Flüssigkeit schwarze Rückstände abscheiden, und bis das im Rückflußkühler erkennbare Kondensat farblos geworden ist. Dann wird im Vakuum destilliert. Die reine Substanz geht als Hauptfraktion in Form einer farblosen, öligen, leichtbeweglichen und aromatisch riechenden Flüssigkeit über. Ausbeute etwa 85% (93,5 g); $K_{p_{0,2}} = 28-31^\circ\text{C}$; $K_{p_{760}} = 205^\circ\text{C}$; $n_D = 1,6191$ (Lit.: 1,6191).

Analysen: C gef.: 10,85 (ber.: 10,90); H 1,78 (1,82); S 14,30 (14,55); MG gef.: 220 (massenspektroskopisch); (ber.: 220 für $\text{C}_2\text{H}_4\text{SBr}_2$).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- [1] M. SCHMIDT u. E. WEISSFLOG, Z. Naturforsch. **B 31**, 136 (1976).
- [2] E. WEISSFLOG, Dissertation Würzburg 1974.
- [3] M. SCHMIDT u. E. WEISSFLOG, Phosphorus and Sulphur, in Vorbereitung.
- [4] H. KOMOTO u. H. KABAYASHI, Makromolek. Chem. **113**, 104 (1968).
- [5] M. SCHMIDT u. W. SÄNGER, unveröffentlichte Versuche.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1977.

Anschr. d. Verf.: Dr. E. WEISSFLOG u. Prof. Dr. M. SCHMIDT, Inst. f. Anorg. Chem. d. Univ.,
Am Hubland, D-8700 Würzburg