

Die Reaktion von Alkyl- bzw. Arylsulfonylchloriden mit Cyclohexan

Von

E. Gutschik und V. Prey

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 28. April 1961)

Die Reaktion von Alkyl- bzw. Arylsulfonylchloriden mit Cyclohexan unter UV-Bestrahlung wird durch einen radikalischen Reaktionsmechanismus gedeutet.

Vor kurzem gelang es den Verfassern erstmalig, die Spaltung einer S—Cl-Bindung eines Sulfonylchlorides in Radikale $R-S^{\cdot}$ und $Cl^{\cdot}$ nachzuweisen¹.

Der Nachweis erfolgte am Trichlormethansulfonylchlorid (TMS) und es konnte eine neue Reaktion dieser Verbindung mit gesättigten Kohlenwasserstoffen mitgeteilt werden².

Es war nun interessant festzustellen, ob diese Reaktion auf TMS beschränkt ist, für dessen S—Cl-Bindung infolge der Nachbarschaft der Trichlormethylgruppe zweifellos etwas abweichende Verhältnisse gegeben erscheinen, oder ob auch andere Vertreter der Klasse der Sulfonylchloride dieser Umsetzung zugänglich sind.

Untersucht wurden Propan-, Butan-, Benzol-, p-Toluol-, 2-Nitrobenzol- und 2,4-Dinitrobenzolsulfonylchlorid (s. Tab. im Experim. Teil).

Daraus geht hervor, daß bei den Versuchen 1—4 unter Entwicklung von HCl die entsprechenden Disulfide gebildet werden.

Nimmt man die gebildete HCl-Menge als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit, so sieht man einen Unterschied zwischen Propan-, Butan- einerseits und Benzol-, p-Toluol-sulfonylchlorid andererseits. In allen Fällen ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit größer als bei TMS.

¹ V. Prey, E. Gutschik und H. Berbalk, Mh. Chem. **90**, 551 (1959); **91**, 79 (1960).

² V. Prey, E. Gutschik und H. Berbalk, Mh. Chem. **91**, 556 (1960).

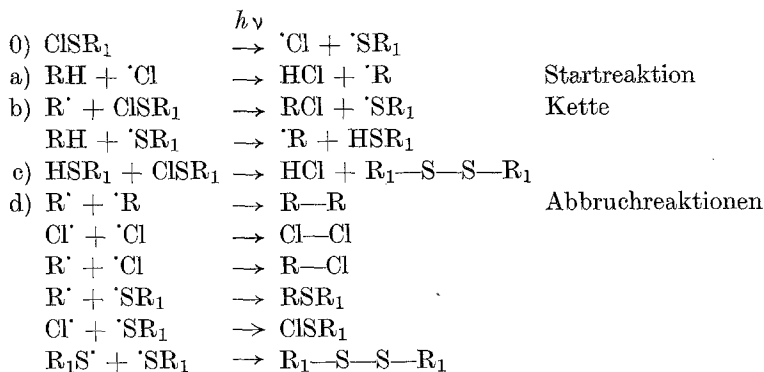
Versuch Nr. 8 zeigt, daß eine starke Verdünnung mit Benzol die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflußt. Im Gegensatz dazu tritt bei den nitrierten aromatischen Sulfenylechloriden (Versuch Nr. 6, 7) unter diesen Bedingungen fast keine Reaktion ein.

Ein Beweis, daß tatsächlich ein Reaktionsmechanismus radikalischer Art vorliegt, ist, daß die Reaktion im Falle des p-Toluolsulfenylechlorids in Anwesenheit von NO als Radikalfänger (Versuch Nr. 5) wie erwartet eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt. Die Menge der abgespaltenen HCl gegenüber dem sonst unter gleichen Bedingungen mit Stickstoff als Schutzgas durchgeführten Versuch Nr. 4 ist nach 3 Stunden von 96,8% d. Th. auf 69,1% d. Th., nach 6 Stunden von 106,2% d. Th. auf 85,8% d. Th. gesunken.

Es ist nun bekannt, daß die S—Cl-Bindung, bedingt durch die größere Elektronenaffinität des Schwefels gegenüber Chlor, in den Sulfenylechloriden Polarität zeigt. Diese geben daher eine Reihe Reaktionen nach einem ionoiden Reaktionsmechanismus, z. B. Umsetzung mit aktivem Wasserstoff von Alkoholen, Mercaptanen, Aminen usw.

Besonders bei nitrierten aromatischen Sulfenylechloriden scheint diese Polarisierung der S—Cl-Bindung stark ausgeprägt. Diese Sulfenylechloride werden sogar als Reagenzien zum Nachweis der oben angeführten Verbindungen verwendet³:

Die Polarisierung der S—Cl-Bindung der Sulfenylechloride (in Richtung auf Chlor-Anionen und Alkyl- bzw. Arylmercaptokationen) kann durch verschiedene Alkyl- bzw. Arylreste am Schwefelatom verstärkt oder abgeschwächt und damit die Tendenz zur homolytischen Spaltung jeweils im entgegengesetzten Sinne beeinflußt werden.



R = C₆H₁₁ (cyclo)
 R₁ = C₃H₇[−]; C₄H₉[−];
 C₆H₅[−]; C₇H₈[−].

³ N. Kharash, J. Chem. Educat. **33**, 585 (1956).

Im Einklang damit stehen die Versuchsergebnisse, aus denen hervorgeht, daß Arylreste im Falle des Benzol- oder p-Toluolsulfonylchlorids die homolytische Spaltung begünstigen, während mit Nitrogruppen substituierte Phenylkerne einen solchen Zerfall weitestgehend hemmen.

Wir möchten annehmen, daß unser für die Reaktion von TMS mit Cyclohexan aufgestelltes Schema auch hier vorgeschlagen werden kann.

Experimenteller Teil

Die Sulfonylchloride wurden durch Chlorierung der entsprechenden Disulfide bzw. Thiophenole erhalten: Propan- und Butansulfonylchlorid wurden nach *H. Brintzinger* und *M. Langheck*⁴ aus Dipropyl- bzw. Dibutyldisulfid, Benzol- und p-Toluolsulfonylchlorid nach *H. Lechner*⁵ aus Thiophenol und p-Thiokresol, 2-Nitrobenzolsulfonylchlorid aus 2,2'-Dinitrodiphenyldisulfid nach *M. H. Hubacher*⁶ und 2,4-Dinitrobenzolsulfonylchlorid aus 2,2',4,4'-Tetranitrodiphenyldisulfid nach *N. Kharash* und Mitarbeitern⁷ dargestellt.

Die Sulfonylchloride wurden jeweils mit überschüssigem Cyclohexan (absoluiert über Na) in einem Uviolglaskolben mit eingeschmolzenem Gasableitungsrohr und eingeschlifffenem Rückflußkühler mit einer UV-Lampe bestrahlt. Während der Operation wurde ein langsamer, trockener Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet, welcher gleichzeitig dazu diente, abgespaltene HCl verlustlos in eine nachgeschaltete Waschflasche mit p. a. Natronlauge überzuführen. In der Waschflüssigkeit wurde nach der jeweils unten angegebenen Zeit Cl⁻ argentometrisch bestimmt. Bei Versuch Nr. 5 wurde Stickstoff durch NO ersetzt. Ansonsten blieb die Versuchsdurchführung gleich.

Versuch Nr. 1

33 g (0,298 Mol) Propansulfonylchlorid wurden in der genannten Apparatur mit 25 g Cyclohexan vermischt und mit UV-Licht bestrahlt. Die abgespaltene HCl-Menge ist Tab. 1 zu entnehmen. Das Reaktionsgemisch ergab nach Abdestillieren der leichtflüchtigen Produkte 8,8 g (39,4% d. Th.) Dipropyldisulfid. Sdp.₇₆₆ = 192—194; n_D^{20} = 1,4981; Literatur: Sdp.₇₆₀ = 192—193,5; n_D^{20} = 1,4976.

Die relativ geringe Disulfidausbeute erklärt sich durch Eintreten einer beträchtlichen Verharzung.

Versuch Nr. 2

27 g (0,218 Mol) Butansulfonylchlorid und 18,5 g Cyclohexan ergaben 11,3 g (58,2% d. Th.) Dibutyldisulfid; abgespaltene HCl s. Tab. Sdp.₁₁ = 101—103° C, n_D^{20} = 1,4922; Lit.: Sdp.₁₀ = 101° C, n_D^{20} = 1,4926.

Auch hier trat Dunkelfärbung und starke Verharzung ein.

⁴ *H. Brintzinger* und *M. Langenbeck*, Chem. Ber. **87**, 325 (1954).

⁵ *H. Lechner*, *F. Holschneider*, *K. Köberle*, *W. Speer* und *P. Stöcklin*, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 409 (1925).

⁶ *M. H. Hubacher*, Org. Synth., Coll. Vol II, 455 (1943).

⁷ *N. Kharash*, *H. L. Wehrmeister* und *H. Tigermann*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1612 (1947).

Versuch Nr. 3

34 g (0,236 Mol) Benzolsulfonylchlorid und 20 g Cyclohexan wurden wie vorstehend bestrahlt. Es trat keine Dunkelfärbung ein; gemessene HCl-Mengen s. Tab. 1. Nach Abdestillieren von leichtflüchtigen Produkten (bis Wasserbadtemperatur bei 10 mm Hg) verblieb ein gelblich gefärbter Rückstand von 23,6 g. Durch Abpressen und Umkristallisieren wurden daraus 12,4 g (48,3% d. Th.) Diphenyldisulfid erhalten. Schmp.: 60—61° C; (Lit.: 59—60°, 60°, 61,5° C). Die Ausbeute ist zweifellos durch Abwandlung der Aufarbeitung steigerungsfähig, doch wurde in Anbetracht der Tatsache, daß dem Verfahren für die Herstellung dieses Produktes keinerlei Bedeutung zukommen kann, auf eine Bearbeitung dieses Gebietes verzichtet.

Versuch Nr. 4

40 g (0,252 Mol) p-Toluolsulfonylchlorid wurden mit 21 g Cyclohexan zur Reaktion gebracht. Aufarbeitung (wie Versuch Nr. 3) ergab nach Abpressen und Umkristallisieren 17,6 g (51,7% d. Th.) schmelzpunktreines Di-p, p'-tolyldisulfid (vgl. obige Anmerkung). Schmp. = 46° C; Lit.: 45—46; 45,2; 46; 48° C.

Versuch Nr. 5

Wiederholung von Versuch Nr. 4, wobei nur der Stickstoffstrom durch einen NO-Strom ersetzt wurde. NO wurde durch Zutropfen von H₂SO₄ zu einer Lösung von NaNO₂ und KJ gewonnen, mit konz. H₂SO₄ und 50proz. NaOH gewaschen und durch eine auf —78° C gehaltene Kühlfalle geleitet. Die Ergebnisse sind der untenstehenden Tabelle zu entnehmen.

Die Aufarbeitung ergab nach entsprechender Reinigung 14,2 g (45,8% d. Th.) des Disulfides.

Versuch Nr. 6

19,0 g (0,1 Mol) 2-Nitrobenzolsulfonylchlorid und 20 g Cyclohexan wurden mit 120 ccm Benzol (absol.) vermischt (um eine klare Lösung zu erhalten, da das Sulfonylchlorid in Cyclohexan nur sehr geringfügig löslich ist).

Die abgespaltene HCl-Menge betrug nach 6 Stdn. erst 0,0018 Mol (3,6% d. Th.). Der Versuch wurde daher abgebrochen.

Versuch Nr. 7

23,5 g (0,1 Mol) 2,4-Dinitrobenzolsulfonylchlorid und 20 g Cyclohexan wurden mit 120 ccm Benzol (absol.) vermischt. Abgespaltene HCl-Menge nach 6 Stdn. 0,0016 Mol (3,2% d. Th.). Trotz der großen Verdünnung trat bei diesem Versuch nach ca. 8 Stunden eine, wenn auch nicht sehr heftige Explosion ein. Er wurde daher abgebrochen.

Versuch Nr. 8

15,8 g (0,1 Mol) p-Toluolsulfonylchlorid, 20 g Cyclohexan und 120 ccm Benzol (absol.) wurden vermischt und wie beschrieben bestrahlt. Die abgespaltene HCl-Menge betrug nach 3 Stdn. 0,048 Mol (96,0%), nach 6 Stdn. 0,052 Mol (104,0%). [Zum Vergleich: Bei Versuch Nr. 4 (ohne Benzol) nach 3 Stdn. 96,8%, nach 6 Stdn. 106,2%.]

Tabelle

Versuch Nr.	Eingesetztes Produkt	Menge g (Mol)	Abgespaltene HCl in Mol (% d. Th.) nach			theoret.	Disulfid in g (% d. Th.)
			3 Stdn.	6 Stdn.	12 Stdn.		
1	C ₃ H ₇ SCl	33,0 (0,298)	0,091 (61,1)	0,107 (71,9)	0,136 (91,3)	0,149	8,8 39,4
2	C ₄ H ₉ SCl	27,0 (0,218)	0,0672 (61,6)	0,0796 (73,0)	0,0944 (86,6)	0,109	11,3 (58,2)
3	C ₆ H ₅ SCl	34,0 (0,236)	0,108 (91,6)	0,116 (99,1)		0,118	12,4 (48,3)
4	CH ₃ C ₆ H ₄ SCl	40,0 (0,252)	0,122 (96,8)	0,134 (106,2)		0,126	17,6 (51,7)
5	CH ₃ C ₆ H ₄ SCl	40,0 (0,252)	0,087 (69,1)	0,108 (85,8)		0,126	14,2 (45,8)
6	NO ₂ C ₆ H ₄ SCl	19,0 (0,100)		0,0018 (3,6)		0,050	
7	(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ SCl	23,5 (0,100)		0,0016 (3,2)		0,050	