

Eine neue Reaktion des Trichlormethyl-sulfonylchlorids

Von

V. Prey, E. Gutschik und H. Berbalk

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 28. April 1960)

Eine neue Reaktion des Trichlormethyl-sulfonylchlorids wurde gefunden und der Reaktionsablauf als radikalischer Mechanismus wahrscheinlich gemacht.

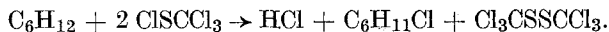
Die Reaktion ist eine präparative Methode zur Darstellung von Hexachlordimethyldisulfid.

Die Einwirkung von Trichlormethyl-sulfonylchlorid (TMS) auf ketten- oder ringförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe ist noch nicht untersucht worden.

Wir erhitzen (TMS) mit Cyclohexan durch 24 Stunden am Rückflußkühler und konnten außer der Entwicklung von Spuren HCl keinerlei Reaktion beobachten.

Führten wir denselben Versuch unter Bestrahlung mit UV-Licht durch, so trat stürmische HCl-Entwicklung auf.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab, daß neben HCl (100% d. Th.), Cyclohexylchlorid (80% d. Th.), und Hexachlordimethyldisulfid (80% d. Th.) entstanden. Wenn man die zurückgebliebenen verharzten Produkte und die üblichen Destillationsverluste berücksichtigt, ergibt dies eine fast vollständige Erfassung der Umsetzung:



Wir haben auch n-Hexan denselben Reaktionsbedingungen unterworfen und erhielten nach 12 Stunden ca. 40% HCl, 40% Summe aller n-Hexylchloride und 40% Hexachlordimethyldisulfid.

Auch hier führte stundenlanges Kochen von n-Hexan mit (TMS) zu keiner Reaktion; es konnten beide Stoffe durch Destillation fast quantitativ zurückgewonnen werden.

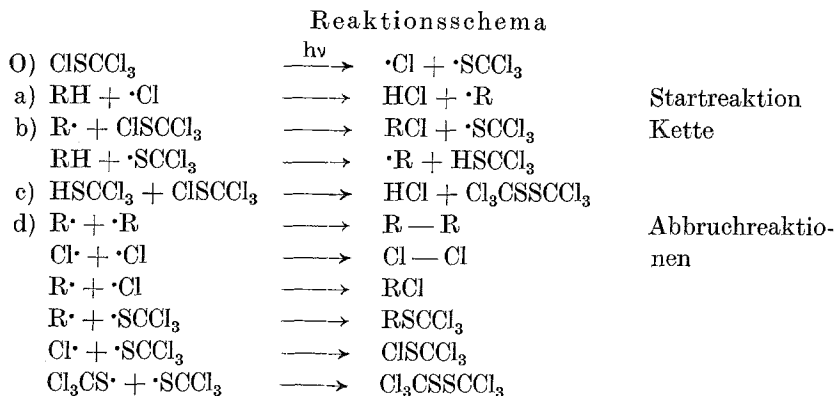
In einem U.S.P.¹ und einem D.B.P.² ist die Darstellung von Thiophosgen aus (TMS) und einem Kohlenwasserstoff (z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Tetra- oder Dekahydronaphthalin) entweder bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder bei Temperaturen von 180—220° beschrieben. Wir wiederholten diese Versuche mit n-Hexan, (TMS) und Aluminiumchlorid unter Rückfluß bei 70° und konnten dabei neben etwas HCl-Entwicklung nur starke Verharzung beobachten. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab 90% n-Hexan und 86% (TMS); es fanden sich noch 1—2 g dunkelgefärbter Rückstand, aber keine Spur Thiophosgen. Wir erhitzen dann noch n-Hexan mit Aluminiumchlorid, wobei nach stundenlangem Kochen am Rückfluß n-Hexan quantitativ zurückgewonnen wurde. Auch (TMS) und Aluminiumchlorid ergaben nach stundenlangem Erhitzen am Wasserbad starke Verharzungen, aber kein Thiophosgen.

Die von uns gefundene Reaktion von (TMS) mit gesättigten Kohlenwasserstoffen unter Belichtung mit UV hat also mit den in den Patenten beschriebenen Reaktionen nichts zu tun und verläuft in anderer Richtung.

Wir haben schon in unserer ersten Mitteilung³ vermutet, daß (TMS) unter gewissen Bedingungen (UV-Licht, Abwesenheit von Sauerstoff usw.) in einem radikalischen Reaktionsschema an Äthylendoppelbindungen angelagert wird.

Auch die vorliegende Reaktion kann nur mit einem radikalischen Reaktionsverlauf erklärt werden.

Wir möchten folgenden Mechanismus vorschlagen:



Das dabei in 80% Ausbeute entstehende Hexachlordimethyldisulfid kann nur aus der Reaktion c) stammen, da die Abbruchreaktion unter d) keinesfalls so hohe Ausbeuten liefern kann.

¹ Sharples Chem. Inc., US. Pat. 2 668 853 (1954).

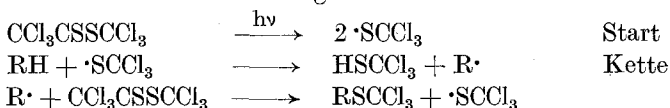
² Farbenfabriken Bayer, D. B. P. 853 162 (1952).

³ V. Prey und E. Gutschik, Mh. Chem. **90**, 551 (1959).

Die Reaktion unter c) ist für (TMS) und Thiophenole bzw. Mercaptane in der Literatur⁴ eingehend beschrieben und verläuft schon bei tiefer Temperatur rasch und mit ausgezeichnete Ausbeute.

Eine Aktivierung von Hexachlordimethyldisulfid durch UV-Licht unter Bildung von $\cdot\text{SCCl}_3$ -Radikalen, die dann nach b) reagieren würden, kann nicht angenommen werden, obwohl dies für andere Disulfide in der Literatur⁵ beschrieben wurde.

Eine Reaktion wie die folgende:



müßte zum völligen Verbrauch des Cyclohexans führen, während aus Versuch 1 hervorgeht, daß 50% Kohlenwasserstoff unumgesetzt bleiben. Außerdem müßte RSCCl_3 in erheblicher Menge (ca. 50%) entstehen, welches aber nicht gefunden werden konnte.

Die Umsetzung von (TMS) mit ring- oder kettenförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffen unter UV-Licht stellt somit eine ausgezeichnete präparative Methode zur Darstellung von Hexachlordimethyldisulfid dar.

Dieses wurde erstmalig von P. Klason⁶ bei der Einwirkung von Silberpulver auf (TMS) gefunden.

Experimenteller Teil

1. Je 1 Mol (TMS) (186 g) und Cyclohexan (84 g) wurden 24 Stdn. in einer Apparatur aus Uviolglas mit UV-Licht bestrahlt, während ein langsamer trockener sauerstoff-freier Stickstoffstrom durchgeleitet wurde.

Die abgespaltene HCl wurde in NaOH aufgenommen und argentometrisch bestimmt:

Nach 12 Stdn. Reaktionszeit		0,38 Mol
„ 24 „	„	weitere 0,13 Mol
insgesamt		0,51 Mol, das sind 100% der abspaltbaren HCl.

Das Reaktionsgemisch wurde dann über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert:

Bei 760 Torr destillierten bei	82—84°	41 g	I
„ 13 „ „ „	37—38°	29,5 g	II
	38—40°	16,0 g	III
„ 11 „ „ „	40—125°	Spuren	
	125—129°	5 g	IV
	129—133°	119 g	V
	(fast alles bei 131,5°)		
	133—134°	4 g	VI

⁴ H. J. Backer und E. Westerhuis, Rec. Trav. chim. Pays-bas **71**, 1065 (1952); H. Lecher und F. Holschneider, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 755 (1924).

⁵ W. E. Lyons, Nature [London] **162**, 1004 (1948); M. S. Kharasch, W. Nudenberg und T. H. Meltzer, J. org. Chem. **18**, 1233 (1953); S. F. Birch, T. V. Cullum und R. A. Dean, J. Inst. Petr. Technol. **39**, 206 (1953).

⁶ P. Klason, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2376 (1887).

Frakt.	g	% d. Ausg.	% d. Theor.	Identifizierung		Bezeichnung
				gefunden	Literatur	
I	41	48		$n_D^{20} = 1,4287$ Sdp. = 81°	$n_D^{20} = 1,4266$ Sdp. = 81°	Cyclohexan
II, III	45,5		78	$n_D^{20} = 1,4632$ Sdp. = 143°	$n_D^{20} = 1,4626$ Sdp. = 144°	Cyclohexylchlorid
IV	5					Zwischenfraktion
V	119		79,5	Sdp _{II} = 131,5 $M = 300$ S = 21,1% Cl = 70,58%	Sdp ₁₀ = 130 Sdp _{vak} = 135 $M = 301$ S = 21,25% Cl = 70,77%	Hexachlordimethyldisulfid
VI	4					Rückstand

2. Je 0,7 Mol (TMS) (130 g) und 0,7 Mol n-Hexan (60 g) wurden wie in Versuch 1 12 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt und wie beschrieben aufgearbeitet. Es wurden 0,138 Mol, d. s. 38%, HCl gefunden. Die Fraktionierung ergab

Bei 760 Torr destillierten bei	68,5—	69°	32 g	I
„ 60 „ „ „	62 —	64°	15 g	II
	64 —	70°	24 g	III
	70 —	72°	51 g	IV
„ 9 „ „ „	—	125°	5 g	V
	127 —	128°	5 g	VI
	128 —	130°	28 g	
	—	131°	2 g	

Frakt.	g	% d. Ausg.	% d. Theor.	Identifizierung		Bezeichnung
				gefunden	Literatur	
I	32	53		$n_D^{20} = 1,3752$	$n_D^{20} = 1,3748$	n-Hexan
II						
III	90					Chlorhexane und TMS
IV						
V						Zwischenfraktion
IV	33		31,9	Sdp _{II} = 131,5 $M = 300$ S = 21,1% Cl = 70,58%	Sdp ₁₀ = 130 Sdp _{vak} = 135 $M = 301$ S = 21,25% Cl = 70,77%	Hexachlordimethyldisulfid
VII	2					Rückstand

3. 0,2 Mol (TMS) (37,2 g) wurden 12 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt. Nach Abdestillieren des (TMS) verblieb im Kolben nur ein winziger Tropfen als Rückstand. Es tritt keinerlei Reaktion ein.

4. Je 0,2 Mol (TMS) (37,2 g) und n-Hexan (17,2 g) wurden 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Destillation des Kolbeninhaltes ergab nur (TMS) und n-Hexan. Es tritt keine Reaktion ein.

5. Wie 4., jedoch unter Zugabe von 1 g Aluminiumchlorid. Es tritt schwache HCl-Entwicklung ein und starke Verharzung. Die Aufarbeitung des Kolbeninhaltes durch Destillation ergab 16 g n-Hexan und 32 g (TMS). Rückstand 1—2 g.

6. n-Hexan und Aluminiumchlorid unter Rückfluß erhitzt. Es tritt keinerlei Reaktion ein.

7. (TMS) und Aluminiumchlorid 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt ergibt starke Verharzung.