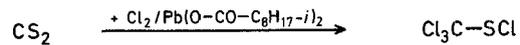


Quecksilber, Zink, oder Aluminium<sup>3</sup>. Diese Versuche blieben jedoch ohne Erfolg. Erst Mägerlein et al. konnten über die erfolgreiche Herstellung von Trichloromethansulfonylchlorid durch Chlorierung von Schwefelkohlenstoff an einer großen Kohle-Oberfläche berichten<sup>4</sup>. Auch ein weiteres neueres Verfahren arbeitet in heterogener Phase<sup>5</sup>.

Auf der Suche nach einem Katalysator, der die Chlorierung von Schwefelkohlenstoff in homogener Phase ermöglicht, machten wir Versuche mit fettsauren bzw. naphthensauren Schwermetallsalzen. Der beste Erfolg wurde bei der Anwendung von Bleisalzen erzielt. In Gegenwart von 1% Blei(II)-isononanoat verlief die Chlorierung bei der üblichen Chlorierungstemperatur von 10–30° mit über 99%iger Chlor-Absorption und einer Ausbeute von über 75%.



Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach der im experimentellen Teil beschriebenen chemischen Methode<sup>6</sup> ergab eine ~70%ige Ausbeute an Trichloromethansulfonylchlorid (berechnet auf Schwefelkohlenstoff).

Die Tabelle zeigt den Einfluß der Katalysator-Menge auf die Chlor-Absorption und auf die Ausbeute des nach chemischer Reinigung erhaltenen Trichloromethansulfonylchlorids.

Sämtliche Chlorierungen wurden mit einem Mol-Verhältnis  $\text{Cl}_2:\text{CS}_2=3.0$  bei einer Chlor-Menge von 0.750 kg  $\text{Cl}_2/\text{kg CS}_2/\text{h}$  bei 28–30° durchgeführt.

Die Effektivität der mit sauerstoff-abgebenden Mitteln<sup>6</sup> durchgeführten Reinigung konnte durch anschließende Methanol-Extraktion noch gesteigert werden; die Schmelzpunkte des Kondensationsproduktes [*N*-(Trichloromethylthio)-phthalimid] dienten als Maßstab für die Reinheit und konnten bei nur 1–2%igem Ausbeute-Verlust um etliche Grade angehoben werden. Gleichzeitig wurden die Brechungsindices um eine bis mehrere Einheiten in der 4. Dezimale niedriger. Sämtliche in dieser Arbeit gemachten Angaben beziehen sich auf ein solches Reinigungsverfahren.

Von besonderem Interesse dürfte sein, daß sich das neue Verfahren<sup>9</sup> direkt auf die bereits bestehenden Herstellungskapazitäten ohne grundsätzliche Veränderungen der Apparaturen anwenden lassen sollte. Außerdem entfällt bei der hier beschriebenen Methode die sonst übliche Regenerierung des Katalysators.

#### Herstellung von reinem Trichloromethansulfonylchlorid:

*Chlorierung von Schwefelkohlenstoff:* In einem 3000-ml Vierhals-Kolben mit Thermometer, Rückflußkühler und Gas-Einleitungsrohr mit Fritte wurde zu Schwefelkohlenstoff (800 g, 635 ml; mit Calciumchlorid getrocknet) Blei(II)-isononanoat (21.4 g) mit

### Zur katalysierten Herstellung von Trichloromethansulfonylchlorid in homogenem System

B. G. ZUPANČIČ

Kemijski Institut „Boris Kidrič“, Ljubljana, Jugoslavija

Trichloromethansulfonylchlorid (Perchloromethylmercaptan) wird heute fast immer noch<sup>1</sup> nach dem alten Verfahren von Rathke<sup>2</sup> durch Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Chlor in homogenem Medium in Gegenwart von Jod als Katalysator hergestellt. Wegen des hohen Preises von Jod und den bei Verfahren im größeren Maßstab hierdurch erforderlichen Regenerierungsprozessen sind viele Versuche unternommen worden, das Jod durch einen anderen Katalysator zu ersetzen, z. B. durch Eisen, Schwefel, Kohle, Phosphor,

**Tabelle.** Einfluß des Katalysators auf die Herstellung von Trichloromethansulfonylchlorid aus Schwefelkohlenstoff

Katalysator-Menge (%)	Destillationsrückstand <sup>a</sup> (%)	$n_D^{20}$ vor Reinigung	Ausbeute (%) nach chemischer Reinigung	$n_D^{20}$ nach chemischer Reinigung	Kondensation mit Phthalimid Ausbeute (%)	F <sup>b</sup>
1	90	1.5448	71	1.5395	93	173–175°
0.5	84	1.5434	68	1.5395	94	175–177°
0.2	80	1.5442	67	1.5396	92	175–177°
0.1	71.5	1.5409	63	1.5382	91	175–177°

<sup>a</sup> Nach Destillation des erhaltenen Chlorierungsgemisches bei 50°/100 torr.

<sup>b</sup> Lit.<sup>7</sup>, F: 177°; Lit.<sup>8</sup>, F: 180°.

einem Blei-Gehalt von 37.4% gegeben [das entspricht 1% Blei(II), berechnet auf das Gewicht des eingesetzten Schwefelkohlenstoffs] und das Gemisch 15 min bei 10° gerührt. Danach wurde mit dem Einleiten von Chlor begonnen (750 g Cl<sub>2</sub>/kg CS<sub>2</sub>/h), wobei die Temperatur nach 5 min 28° erreichte, dann aber durch intensiveres Kühlen in den nächsten Minuten auf 24° herabgesetzt wurde. Anschließend wurde die Temperatur im Bereich 20–25° gehalten. Innerhalb von 3 h wurden insgesamt 1900 g Chlor eingeleitet; hiervon wurden 1860 g (98%) absorbiert. Das Chlorierungsgemisch wurde weitere 30 min gerührt, dann auf 10–15° abgekühlt und das abgeschiedene Bleichlorid abgesaugt. Aus den verbliebenen 2600 g Chlorierungsgemisch wurden in einer Chlor-Atmosphäre bei 100 torr bei einer Bad-Temperatur von 50° die flüchtigen Anteile abdestilliert, wobei 100 g Chlor verbraucht wurden. Die Temperatur am oberen Ende der Vigreux-Kolonne erreichte 33°. Innerhalb 1 h wurden erhalten: 670 g Destillat und 1675 g (85%) Destillationsrückstand mit n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.5448. Das entspricht einem Gehalt an S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> von 4.20%.

*Reinigung des Rohproduktes auf chemischem Weg:* Zu dem hellbraunen Destillationsrückstand (1670 g) wurde unter kräftigem Rühren ein Emulgator (1.4 g; z. B. ITA-80, Teol, Ljubljana, ein nicht-ionogenes oberflächen-aktives Mittel) gegeben. Das Gemisch wurde auf 5–10° abgekühlt und an eine Wasserstrahl-Pumpe angeschlossen. Unter Kühlung mit Eis-Wasser-Gemisch und weiterem Rühren wurde bei ~160 torr innerhalb von 50 min Salpetersäure (67%; 370 ml) zugegeben. Danach wurde noch 10 min ohne Betätigung der Pumpe gerührt und anschließend die braunen Dämpfe bei 115–190 torr innerhalb von 10 min entfernt. In einem Scheidetrichter wurde die obere, saure Schicht sauber entfernt; es verblieben 1395 g (84%, bezogen auf eingesetztes Chlorierungsgemisch) gereinigtes Produkt; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.5395. Zu diesem Produkt wurde unter intensivem Rühren bei 10–15° Methanol (70 ml) gegeben. Dann wurde 15 min bei Normaldruck und 15 min im Wasserstrahl-Vakuum gerührt und die untere Schicht sauber abgetrennt; Ausbeute: 1350 g (81%, bezogen auf eingesetztes Chlorierungsgemisch; 69%, bezogen auf eingesetzten Schwefelkohlenstoff); strohfarbenedes Produkt, n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.5384.

CCl <sub>4</sub> S	ber.	Cl 76.2
(185.9)	gef.	75.6

Durch Kondensation des so hergestellten Trichloromethansulfenylchlorids mit Phthalimid (F: 233–234°) wurde *N*-(Trichloromethylthio)-phthalimid erhalten; Ausbeute: 95.6%; F: 177–179°.

*Methoden zur Reinheitsbestimmung der erhaltenen Produkte:*

Im Destillationsrückstand (50°/100 torr) wurde der S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Gehalt refraktometrisch mit Hilfe einer Eichkurve (Brechungsindex in Abhängigkeit von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Gehalt in einem S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cl<sub>3</sub>C–SCl-Gemisch) bestimmt.

Die Chlor-Bestimmung im gereinigten Trichloromethansulfenylchlorid wurde nach der Methode von Schöninger durchgeführt. Der Reinheitsgrad des gereinigten Endproduktes wurde gas-chromatographisch ermittelt: Säule 1850 × 5.08 mm, 10% Voltalef auf Chromosorb HP W/AW-DMCS, Merck, 100–120 mesh, Argon 60 psi, 30 ml/min, F.I.D.

Die Kondensation mit Phthalimid lieferte im Rahmen unserer Untersuchungen die anschaulichste Methode zur Reinheitsbestimmung des erhaltenen Trichloromethansulfenylchlorids.

Eingang: 8. Oktober 1974 (überarbeitete Fassung: 14. November 1974)

- 1 E. Kühle, E. Klauke, F. Grewe, *Angew. Chem.* **76**, 808 (1964).  
E. Kühle, *The Chemistry of the Sulfinic Acids*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 2.
- 2 B. Rathke, *Liebigs Ann. Chem.* **167**, 198 (1873).
- 3 O. B. Heflerich, E. E. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.* **43**, 591 (1921).
- 4 H. Mägerlein, G. Meyer, H. D. Rupp, *Synthesis* **1971**, 478.
- 5 J. Mašat, M. Zbirowsky, *Franz. Patent* 1437908 (1966); *C. A.* **66**, 37431 (1967).

<sup>6</sup> B. G. Zupančič, *BRD-Patentanmeldung* P 23 17967.1 vom 10. 4. 1973, Lek, Ljubljana.

<sup>7</sup> *The Merck Index*, 8th Edit., S. 468.

<sup>8</sup> G. Zweig, *Analytical Methods for Pesticides, Plant-Growth Regulators, and Food Additives*, Vol. III, Academic Press, New York - London, 1964, S. 138.

<sup>9</sup> B. G. Zupančič, *BRD-Patentanmeldung* P 23 52922.8 vom 22. 10. 1973, Lek, Ljubljana.