

Über die Anlagerung von Trichlormethylsulfenylchlorid an die Äthylenbindung

Von

V. Prey, E. Gutschik und H. Berbalk

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Juni 1960)

Bei der Anlagerung von Trichlormethylsulfenylchlorid an Äthylenbindungen konnte gezeigt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Radikalfänger wie O_2 oder NO beeinflusst werden kann, womit der radikalische Mechanismus dieser Reaktion ziemlich wahrscheinlich ist. Durch U-Rotspektren konnte auch die Anlagerungsrichtung festgestellt werden. Sie ist entgegengesetzt der Regel von *Markownikoff* und entspricht ebenfalls einer radikalischen Reaktion. Die U-Rotspektren einiger erstmalig hergestellter Verbindungen werden mitgeteilt und im Bereich der C—Cl-Bindung diskutiert.

Wir haben schon früher¹ über die Anlagerung von Trichlormethylsulfenylchlorid (TMS) an ungesättigte alicyclische und heterocyclische Ringe berichtet und die Vermutung ausgesprochen, daß die Reaktion radikalisch abläuft.

Um unsere Vermutungen zu bestätigen, versuchten wir einerseits durch Radikalfänger, z. B. O_2 , NO , die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen (durch Kettenabbruch), andererseits die Anlagerungsrichtung an Olefine festzustellen.

Aus den durchgeführten Versuchen mit Cyclohexen (Tab. 2) geht hervor, daß schon durch geringe Mengen O_2 (z. B. mit Bombenstickstoff) eine beträchtliche Verminderung der Ausbeute gegenüber der Verwendung von katalytisch gereinigtem, sauerstofffreiem Stickstoff bei sonst gleichen Versuchsbedingungen und Reaktionszeiten eintritt. Bei Ablauf der Reaktion in Gegenwart von NO fällt die Ausbeute sogar um 60%.

¹ V. Prey und E. Gutschik, *Mh. Chem.* **90**, 551 (1959).

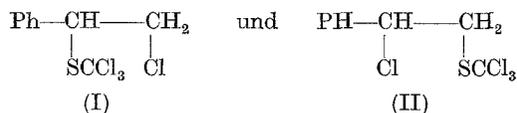
Die gewonnenen Endprodukte (Anlagerungsprodukte) sind in ihrer Zusammensetzung identisch, ob mit oder ohne Radikalfänger gearbeitet wurde.

Dies ist in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen von *L. A. K. Staveley* und *C. N. Hinshelwood*² über die Zersetzung von Propionaldehyd, bei der in Gegenwart von NO ebenfalls ein starker Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt. Die Autoren nehmen an, daß NO als Radikalfänger die Reaktionsketten abbricht und damit den Verzögerungseffekt herbeiführt.

Um Einblick in die Anlagerungsrichtung zu bekommen, führten wir auch Anlagerung von TMS an geradkettige Olefine wie Hexen-(1), Octen-(1), Styrol, Allylacetat und Allylchlorid durch.

Für die radikalische Addition ist bekannt, daß das nach dem ersten Anlagerungsschritt an eine olefinische Doppelbindung gebildete neue Radikal stets das jeweils stabilste ist³.

Diese Stabilität nimmt in der Reihenfolge $\text{H}_3\text{C}\cdot < \text{R}\text{H}_2\text{C}\cdot < \text{R}_2\text{HC}\cdot < \text{R}_3\text{C}\cdot$ zu. Für den Fall des Styrols kann man daher annehmen, daß das erste radikalische Bruchstück des TMS an das β -ständige C-Atom der Seitenkette tritt und so zur Bildung eines $\text{Ph}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{X}$ -Radikales führt. Ähnliche Überlegungen haben auch für die Anlagerung an Hexen-(1) Octen-(1), Allylchlorid und Allylacetat zu gelten. Lediglich bei Cyclohexen und anderen symmetrisch gebauten Verbindungen mit $-\text{C}=\text{C}-$, bei welchen die Addition stets zu einer $\text{R}_2\text{HC}\cdot$ -Gruppierung führen muß, ist der Ort der ersten Anlagerung gleichgültig. Der nun folgende Anlagerungsschritt findet zwangsläufig an der noch freien Stelle statt, im Falle des Styrols also am α -ständigen C-Atom. Für das Styrol bleiben damit aber immer noch zwei mögliche Endprodukte, und zwar:

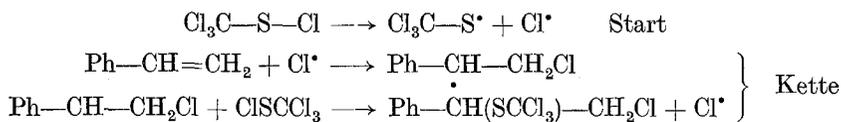


Fall (I) würde bedeuten, daß zunächst $\text{Cl}\cdot$ am β -C-Atom und dann erst $\cdot\text{SCCl}_3$ in α -Stellung angelagert wird, während (II) primär die Anlagerung von $\cdot\text{SCCl}_3$ voraussetzt. Um auch diese Frage zu klären, wurden die Infrarotspektren von α -Chloräthylbenzol und β -Chloräthylbenzol aufgenommen. Die Auswertung dieser und einiger anderer Aufnahmen lieferte den eindeutigen Beweis für das Vorliegen eines Additionsproduktes der Form (I). Damit ist nun auch der erste Schritt, die Anlagerung von $\text{Cl}\cdot$

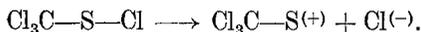
² *L. A. K. Staveley* und *C. N. Hinshelwood*, *J. Chem. Soc. [London]* **1936**, 812.

³ *F. Seel*, *Z. Naturforsch.* **3 a**, 35 (1948); *C. F. Koelsch*, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 57 (1943); **66**, 412 (1944); *W. Jost*, *Naturwiss.* **33**, 269 (1946).

an die Doppelbindung wahrscheinlich und damit unter der Annahme einer Radikalreaktion auch der folgende Reaktionsmechanismus:



Wollte man einen kryptoionischen Mechanismus annehmen, so müßte man zunächst voraussetzen, daß eine Ionisierung von TMS, bedingt durch die größere Elektronenaffinität des Cl zu folgenden Bruchstücken führt:



Beim Styrol dürfte wohl das α -ständige C-Atom der Seitenkette infolge der elektronenanziehenden Wirkung des Benzolringes einen mehr oder minder stark positiven Charakter aufweisen. Damit ist jedoch der Ort der Cl-Anlagerung, eben das α -C-Atom, ziemlich eindeutig festgelegt, gleichgültig ob nun das $\text{Cl}^{(-)}$ oder das $(+)\text{SCCl}_3$ primär angelagert wird. Die Anlagerungsrichtung ist somit genau umgekehrt zu jener, die bei Vorliegen eines radikalischen Mechanismus zu erwarten ist, und steht außerdem im Widerspruch mit dem spektographischen Befund.

Nach der Regel von *Markownikoff*, die für kryptoionische Mechanismen gilt, würde die Anlagerung ebenfalls in dieser Richtung erfolgen. Dies geht auch aus Arbeiten von *J. Schramm*⁴ hervor, der die Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren an Styrol studiert hat und die Gültigkeit der obigen Regel für Styrol bestätigt hat.

Zur Aufklärung verschiedener Fragen, besonders der Anlagerungsrichtung, wurden die Spektren der in Tab. 1 angeführten Substanzen, vor allem im Bereich der C—Cl-Valenzfrequenz 650—800 K, aufgenommen und näher untersucht.

In diesem Bereich liegen außer den C—Cl-Frequenzen auch noch C—H-Schwingungen, so daß die Zuordnung für manche Spektren nicht vollständig gegeben werden kann. Ziemlich sicher dürfte eine starke Bande bei 694—695 K, die in den meisten der untersuchten Benzolderivate auftritt, einer mono-Substitution (C—H-wagging) zuzuschreiben sein. Eine Ausnahme macht das Trichlorthioanisol V, bei dem zwei Banden, eine bei 685 K (stark) und eine bei 702 K, auftreten.

Ein Zuordnungsversuch für die C—Cl-Frequenzen ergibt etwa folgendes Bild:

Im α -Chloräthylbenzol II tritt Absorption bei 761 K, im β -Chloräthylbenzol III bei 715 K auf. Diese Verschiebung entspricht der Erwartung, nach der das α -ständige Halogen durch die Wirkung des aromatischen Ringes fester gebunden sein müßte. Das Anlagerungsprodukt (IV) von

⁴ *J. Schramm*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **26**, 1709 (1893).

TMS an Styrol zeigt eine Bande bei 709 K. Die Verschiebung nach niederen Frequenzen darf man wohl dem Einfluß der benachbart stehenden SCCl_3 -Gruppe zuschreiben. Dieser Befund spricht jedenfalls dafür, daß die Anlagerung des Cl in β -Stellung erfolgt.

1-Chlor-octan VI und 2-Chlor-octan VII absorbieren beide bei 723 K, zeigen also keine Bandenverschiebung. Dadurch wird es unmöglich, eine Festlegung der Anlagerungsrichtung von TMS an Hexen zu treffen. Das Anlagerungsprodukt selbst absorbiert bei 709 K. An der gleichen Stelle liegt auch die C—Cl-Bande des Anlagerungsproduktes (XII) von TMS an Cyclohexen, während Chloreyclohexan X eine starke Bande bei 728 K zeigt. Auch diese langwellige Verschiebung wird man dem Einfluß der benachbarten SCCl_3 -Gruppe zuschreiben dürfen. Eine im Allylacetatanlagerungsprodukt bei 715 K auftretende Bande wird man ebenfalls der C—Cl-Schwingung zuordnen können.

Eine Anhäufung mehrerer Cl-Atome an einem C-Atom führt bekanntlich⁵ einerseits zu einer Verschiebung der Absorption nach höheren Frequenzen und andererseits zu einer Aufspaltung in zwei Banden (symmetrische und asymmetrische Schwingungen). Diese beiden Banden liegen für CCl_4 XIX bei 768 K und 797 K. Es war nun interessant festzustellen, ob der SCCl_3 -Gruppierung ebenfalls eine charakteristische Frequenz zuzuordnen ist⁶.

Das Anlagerungsprodukt (XI) von $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ an Cyclohexen besitzt orthoständig zu Cl eine CCl_3 -Gruppe, da bei der Reaktion SO_2 abgespalten wird. Erwartungsgemäß liegt die niederfrequente Bande hier bei 758 K, die höherfrequente bei 775 K, die Aufspaltung ist damit kleiner als im Falle des CCl_4 und die Verschiebung beider Banden nach höheren Frequenzen geringer. Steht die SCCl_3 -Gruppe an einem Benzolring, so tritt sowohl eine höherfrequente Verschiebung beider Banden (760 K und 788 K) als auch eine größere Aufspaltung ein, wie im Falle des Trichlorthioanisols V gezeigt werden konnte. Die Anlagerungsprodukte von TMS an aliphatische C=C-Bindungen mit der Gruppe —C(Cl)—C(SCCl_3)— haben zwei starke Bande (bei 760—770 K und 790—800 K), deren Lage auffallend konstant ist, wie die folgenden Beispiele zeigen:

Anlagerungsprodukte von TMS an:	Bande I	Bande II
Styrol; IV	769 K	798 K
Cyclohexen; XII	765 K	795 K
Hexen; VIII	766 K	798 K
Allylacetat; XIV	768 K	800 K

⁵ W. Brügel, Einführ. Ultrarotspektroskopie, Darmstadt 1957; L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum u. chem. Konstit., Darmstadt 1955.

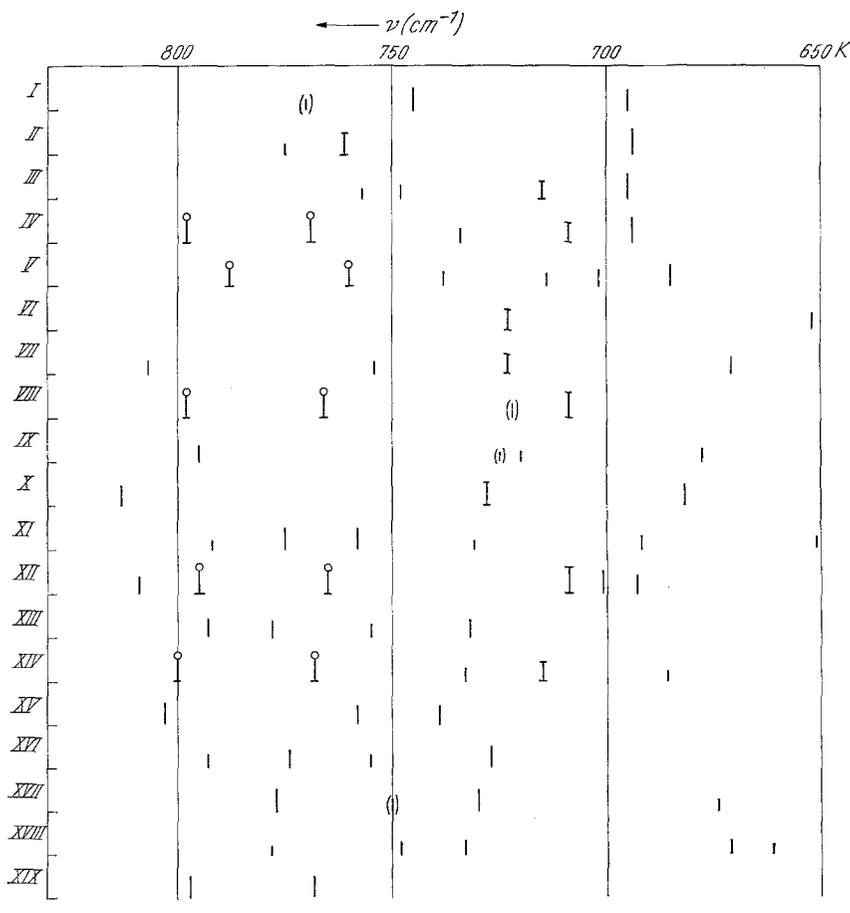
⁶ J. A. A. Ketelaar und W. Vedder, Rec. trav. chim. Pays. Bas 74, 1482 (1955).

Die Lage und Aufspaltung dieser beiden Banden entspricht somit weitgehend derjenigen, die für CCl_4 bekannt ist.

Die am Ende der Tab. 1 angeführten Banden von TMS XV (739 K, 758 K, 803 K, alle stark) und Hexachlordimethyldisulfid XVI (727 K, 755 K, 774 K, 793 K, stark bis mittel) konnten bisher nur für TMS zugeordnet werden⁶.

In den verseiften Anlagerungsprodukten von TMS an Hexen (XVII), bzw. Allylchlorid (XVIII) verschwinden die der SCCl_3 - und der C—Cl-Gruppe zugeordneten Banden, dafür treten mindestens zwei neue im Bereich 650—800 K auf, die im Falle des Hexens bei 730 K, bzw. 777 K liegen. Beim Allylchlorid liegen die Verhältnisse etwas komplizierter.

Tabelle 1*

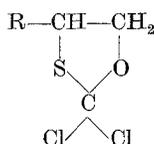


* Die mit einem Ringlein gekennzeichneten Striche sind die Frequenzen der $-\text{SCCl}_3$ -Gruppe, die übrigen sind C—Cl-Frequenzen. Die Strichlänge ist ein ungefähres Maß für die Absorption.

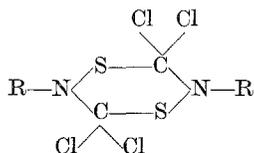
Erklärung zur Tabelle 1 (Spektren)

- I: Äthylbenzol
 II: α -Chlor-äthylbenzol
 III: β -Chlor-äthylbenzol
 IV: Anlagerungsprodukt von TMS + Styrol
 V: Trichlorthioanisol
 VI: 1-Chlor-octan
 VII: 2-Chlor-octan
 VIII: Anlagerungsprodukt von TMS + n-Hexen-(1)
 IX: Cyclohexan
 X: Chlor-cyclohexan
 XI: 1-Trichlormethyl-2-chlor-cyclohexan (Anlagerungsprodukt von Tri-chlormethylsulfonylchlorid an Cyclohexen)
 XII: Anlagerungsprodukt von TMS + Cyclohexen
 XIII: Anlagerungsprodukt von TMS + Allylchlorid
 XIV: Anlagerungsprodukt von TMS + Allylacetat
 XV: TMS
 XVI: Hexachlordimethyldisulfid
 XVII: Anlagerungsprodukt von TMS + n-Hexen-(1), verseift
 XVIII: Anlagerungsprodukt von TMS + Allylchlorid, verseift
 XIX: Tetrachlorkohlenstoff

Auf Grund der Analyse und der Reaktionsträgheit der Cl-Atome könnte man das Vorliegen einer O—CCl₂—S-Gruppierung in einem heterocyclischen Fünfring annehmen, also z. B.



Eine dieser ähnliche Konfiguration, nämlich —N—CCl₂—S—, wird von *Connolly* und *Dyson*⁷ beschrieben in Verbindungen vom Typus



die man erhält, wenn man Umsetzungsprodukte von (TMS) mit primären Aminen einer alkalischen Verseifung unterwirft. Die Cl-Atome dieser Verbindungen sind beständig gegen Wasser, wäßrige HCl, verd. HCl und Zinkstaub, KMnO₄ und Alkalilauge. Dieselben Beobachtungen konnten wir an den oben beschriebenen Verseifungsprodukten (XVII) und (XVIII) machen.

⁷ J. M. Connolly und G. M. Dyson, J. Chem. Soc. [London] 1934, 822.

Die beiden Banden im Bereich 650—800 K müßten dann dieser CCl_2 -Anordnung zugeschrieben werden.

Allerdings erscheint dann die Aufspaltung unverhältnismäßig groß. Untersucht man die Spektren auch in den anderen Frequenzbereichen, so findet man das Neuaufreten von folgenden Banden:

Verseifungsprodukt aus
TMS + Hexen XVII 847 K 1015 K 1148 K 1700 K

Verseifungsprodukt aus
TMS + Allylchlorid XVIII 847 K 1011 K 1149 K 1700 K

Der Bereich 1700 K ist im allgemeinen charakteristisch für $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen, eventuell auch noch für eine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung, während die anderen Absorptionsstellen möglicherweise einer $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ Gruppierung in Äthern oder Estern zugehören. So absorbiert z. B. das

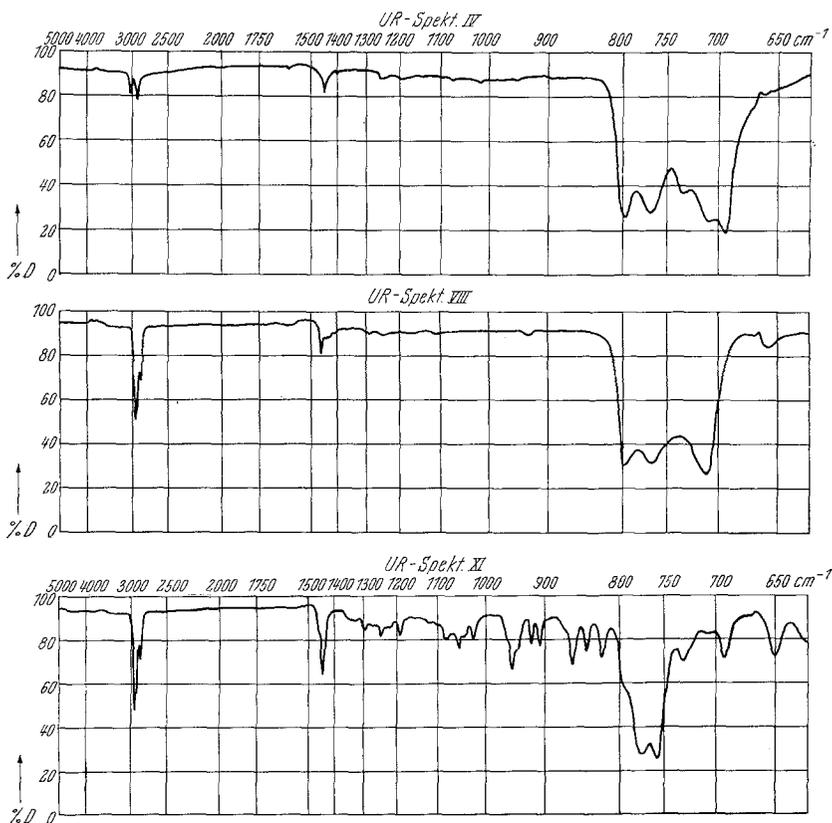


Abb. 1—3

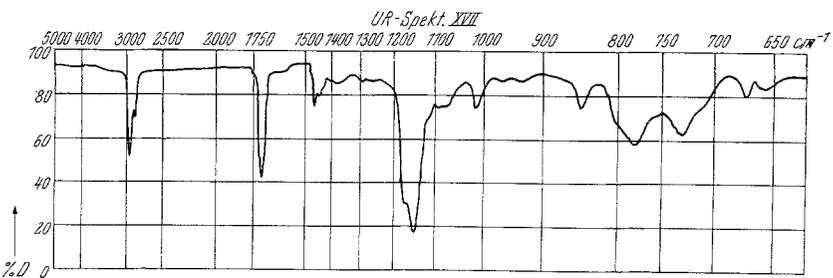
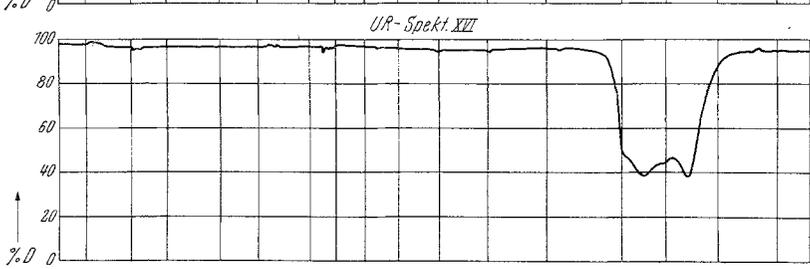
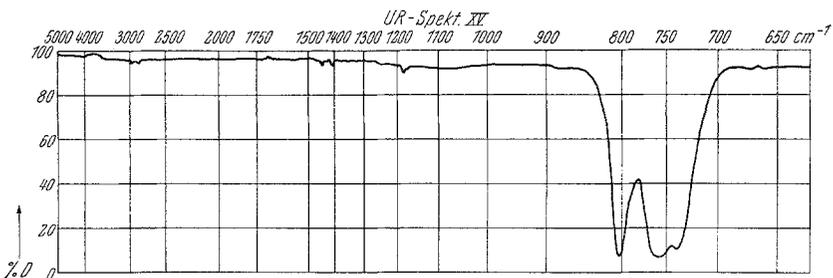
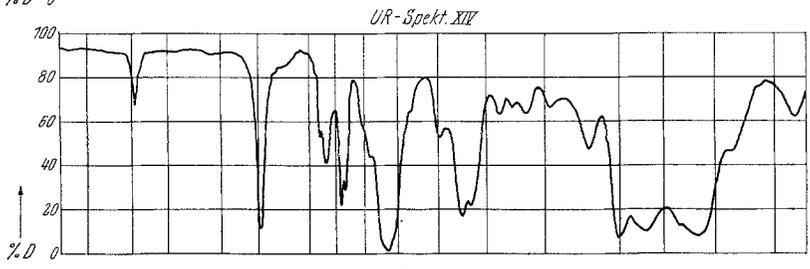
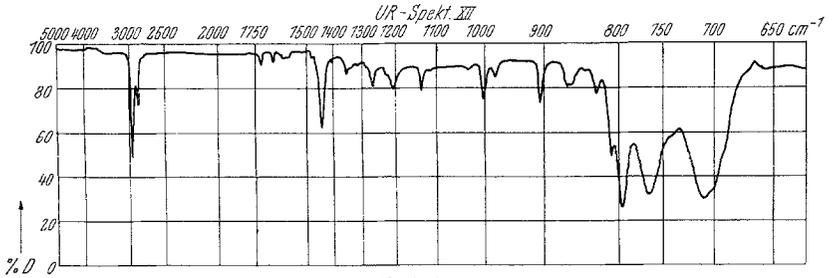


Abb. 4—8

Anlagerungsprodukt von TMS an Allylacetat bei 839 K, 1030 und 1050 K, 1228 K und 1727 K. Hier liegt mit Sicherheit eine Acetat-Gruppe (Ester) vor, der man einige dieser Banden mit großer Wahrscheinlichkeit zuordnen wird dürfen. Die spektroskopischen Befunde stehen hier zunächst mit den chemischen und analytischen Ergebnissen in einem gewissen Widerspruch, der erst durch weitere Untersuchungen geklärt werden kann. Es erscheint daher vorderhand nicht möglich, nähere Aussagen über die Struktur der Verseifungsprodukte zu machen*.

Experimenteller Teil

a) 58 g n-Hexen-(1) und 128 g (TMS) (je 0,7 Mol) wurden in einer Apparatur aus Uviolglas 10 Stdn. mit einer UV-Lampe bestrahlt. Danach wurden die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte abdestilliert und der Rückstand bei 0,11 mm überdestilliert; zwischen 81—86° gehen 148 g eines gelben Öles (79,5% d. Th.) über; $n_D^{20} = 1,5220$, $d_4^{20} = 1,3551$.

$C_7H_{12}Cl_4S$. Ber. S 11,88, Cl 52,52. Gef. S 11,93, Cl 52,81.

b) 72 g n-Octen-(1) und 120 g (TMS) (je 0,65 Mol) wurden wie oben 10 Stdn. bestrahlt und aufgearbeitet.

Bei 0,10 mm wurden 126 g (66% d. Th.) eines gelben Öles gewonnen, die zwischen 113° und 117° destillierten; $n_D^{20} = 1,5176$, $d_4^{20} = 1,2998$.

$C_9H_{16}Cl_4S$. Ber. S 10,76, Cl 47,65. Gef. S 10,81, Cl 47,72.

c) 20,5 g Cyclohexen und 46,5 g (TMS) (je 0,25 Mol) wurden in einer Apparatur aus Uviolglas mit eingeschmolzenem Gaseinleitungsrohr und eingeschlifffenem Rückflußkühler mit einer UV-Lampe bestrahlt, welche sich der Mündung des Gaseinleitungsrohres unmittelbar gegenüber befand.

Während der Bestrahlungsdauer wurde einerseits handelsüblicher Stickstoff, andererseits katalytisch gereinigter Stickstoff (nach *M. Schütze*⁸) oder NO durch den Kolben geleitet.

NO wurde durch Zutropfen von H_2SO_4 zu einer Lösung von $NaNO_2$ und KJ gewonnen, mit konz. H_2SO_4 und 50proz. NaOH gewaschen und durch eine auf —78° gehaltene Kühlfalle geleitet.

Die gebildete Anlagerungsverbindung wurde nach dem Abdestillieren der nicht umgesetzten Reaktionspartner bei 0,3 mm und 106—110° überdestilliert; $n_D^{20} = 1,5539$, $d_4^{20} = 1,4550$.

$C_7H_{10}Cl_4S$. Ber. S 11,86, Cl 52,99. Gef. S 12,40, Cl 53,52.

Die Versuchsergebnisse sind der folgenden Tab. 2 zu entnehmen.

d) 100 g Allylacetat und 186 g (TMS) (je 1 Mol) wurden wie unter a) 8 Stdn. bestrahlt, danach die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte abdestil-

* Wir danken der Zolltechnischen Untersuchungsanstalt, Vorstand Hofrat Dipl. Ing. *F. Sachs*, für die freundliche Erlaubnis zur Benutzung des Infrarotspektrografen, Beckman IR 5.

⁸ *M. Schütze*, Angew. Chem. **70**, 697 (1958).

liert und der Rückstand bei 0,1 mm Hg destilliert. Zwischen 106—113° wurden 101 g (35,4% d. Th.) eines schwach gelblichen Öles erhalten.

$C_6H_8Cl_4O_2S$. Ber. S 11,21, Cl 49,59. Gef. S 11,6, Cl 50,1.

Wurden je 0,5 Mol Allylacetat und (TMS) ohne Bestrahlung 50 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt, entstanden 48 g (33,6% d. Th.) an Anlagerungsprodukt⁹.

e) 38,5 g Allylchlorid und 93 g (TMS) (je 0,5 Mol) wurden wie oben 8 Stdn. bestrahlt und die überschüssigen Ausgangsprodukte abdestilliert. Bei 0,1 mm destillierten dann 76,5 g (58,5% d. Th.) eines Öles bei 77—81° C; $n_D^{20} = 1,5569$, $d_4^{20} = 1,6048$.

$C_4H_5Cl_5S$. Ber. S 12,22, Cl 67,56. Gef. S 12,40, Cl 67,61.

Tabelle 2. Versuche mit Cyclohexen

Nr.	TMS in g (Mol)	Cyclohexen in g (Mol)	Bestrah- lungs- dauer. Stdn.	Schutzgas	Ausb. in g (% d. Th.)	Abfall der Ausb. in g	Abfall des Umsatzes in %
1	46,5 (0,25)	20,5 (0,25)	3	katalyt. ger. N ₂	38,5 (57,8)	0,0	0,0
2	46,5 (0,25)	20,5 (0,25)	6	katalyt. ger. N ₂	39,5 (58,9)	0,0	0,0
3	46,5 (0,25)	20,5 (0,25)	3	handelsübl. N ₂	30,5 (45,5)	8,0	20,8
4	46,5 (0,25)	20,5 (0,25)	6	handelsübl. N ₂	35,0 (52,2)	4,5	11,4
5	46,5 (0,25)	20,5 (0,25)	3	NO	16,1 (24,0)	22,4	58,2
6	46,5 (0,25)	20,5 (0,25)	6	NO	28,2 (42,1)	11,3	28,7

f) 16,4 g Cyclohexen und 43,6 g Trichlormethyl-sulfonylchlorid (je 0,2 Mol) wurden wie oben 7 Stdn. mit einer UV-Lampe bestrahlt. Trotz Durchleitens eines schwachen Stickstoffstromes durch die Apparatur tritt teilweise Verharzung ein. Nach üblicher Aufarbeitung destillierten bei 10 mm Hg und 118—120° C 22,5 g eines farblosen Öles (52,3% d. Th.).

$C_7H_{10}Cl_4$. Ber. Cl 60,10. Gef. Cl 60,6.

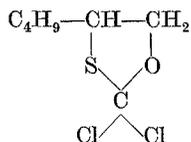
g) Trichlorthioanisol wurde durch Chlorieren von Thioanisol hergestellt¹⁰.

h) Verseifung des Anlagerungsproduktes von (TMS) an n-Hexen-(1). 0,2 Mol d. s. 27 g der genannten Verbindung wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, und tropfenweise eine Lösung von 0,6 Mol (34 g) KOH in 80 ccm Wasser innerhalb von 2 Stdn. zugegeben und noch 1 Stde. weiter erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches ergaben sich 2 Schichten, von denen die nichtwäßrige abgehoben wurde. Die wäßrige Schicht wird ausgeäthert, getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rück-

⁹ Standard Oil Devel. Co., US-Patent 2 553 772 (1951).

¹⁰ H. Böhme und H. J. Gran, Ann. Chem. 581, 133 (1933).

stand bei 0,2 mm destilliert. Zwischen 96 und 110° C gehen 23,7 g eines gelben Öles über. Unter der Annahme untenstehender Strukturformel



sind dies 55,4% d. Th.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{OS}$ Ber. C 39,08, H 5,62, Cl 32,96, S 14,9, MG 215,14
 Gef. C 38,55, H 5,53, Cl 32,82, S 15,1, MG 213,5.

i) Verseifung des Anlagerungsproduktes von (TMS) an Allylchlorid.
 0,2 Mol (52,6 g) der obigen Verbindung wurden analog h) behandelt und aufgearbeitet. Die Destillation ergab bei 0,05 mm zwischen 69—72° C 9 g eines intensiv riechenden gelben Öles. Nähere Daten wurden nicht bestimmt.