

Zur Kenntnis des Trichlormethylsulfenylchlorids

Von

V. Prey und E. Gutschik

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Wien

(Eingegangen am 24. Juni 1959)

Die Addition von Trichlormethylsulfenylchlorid an ungesättigte Bindungen in alicyclischen und heterocyclischen Ringen wurde versucht. Die Reaktion, die vermutlich radikalisch verläuft, wird besser durch UV-Bestrahlung als durch Benzoylperoxyd katalysiert.

Die Chemie des Trichlormethylsulfenylchlorids (TMS) hat in den letzten Jahren, besonders seit Kittleson¹ das N-(Trichlormethylthio)-tetrahydrophthalimid, genannt Captan, SR-406 oder Orthocide entdeckte, große Fortschritte gemacht².

Auch die Anlagerung von (TMS) an aliphatischen Doppelbindungen wurde versucht³ und die Anlagerungsprodukte an Allyläther, Allylacetat und Diisobutylen beschrieben. Die bei der Reaktion von (TMS) mit Styrol⁴ und Vinyl-cyclohexen entstehenden Reaktionsprodukte wurden nicht weiter untersucht, so daß über die dabei gebildeten Verbindungen, außer Vermutungen, keine chemischen und physikalischen Angaben aufscheinen.

Wir studierten die Möglichkeit, (TMS) durch Anlagerung an ungesättigte Bindungen in alicyclische und heterocyclische Ringe einzuführen.

Da es sich dabei offenbar um radikalische Reaktionsmechanismen handelt, versuchten wir, Benzoylperoxyd als Katalysator zu verwenden, wie dies schon bei den Anlagerungen von (TMS) an Styrol beschrieben wurde. Wir mußten aber feststellen, daß die Abtrennung von überschüssi-

¹ A. R. Kittleson, US-Patent Nr. 2553770 (1951); Chem. Abstr. **45**, 6791 i.

² G. Sosnovsky, Chem. Rev. **58**, 509 (1958).

³ A. R. Kittleson und H. L. Yowell, US-Patent Nr. 2553772 (1951); Chem. Abstr. **45**, 7292 f.

⁴ W. P. Ter Horst, US-Patent Nr. 2696502 (1954); Chem. Abstr. **49**, 3463 g.

gem Peroxyd nicht immer leicht möglich ist und führten daher eine zweite Versuchsreihe unter denselben Versuchsbedingungen, aber unter Bestrahlung mit UV-Licht durch.

Wir erhielten in fast allen Fällen größere Ausbeuten und reinere Produkte.

Es gelang uns so, (TMS) an Styrol, Cyclohexen, Cumaron, Hexachlordihydrothiophen und Inden sowohl mit Benzoylperoxyd als auch unter Bestrahlung mit UV-Licht anzulagern, die Produkte durch Destillation zu reinigen und durch Analyse zu charakterisieren. Dabei sind natürlich für die unsymmetrisch gebauten Verbindungen zwei strukturisomere Formeln möglich.

Weiters addiert sich (TMS) an die Doppelbindungen z. B. von Maleinsäureanhydrid, Phenanthren und andere mehr, doch gelang es bisher nicht, die dabei entstehenden Reaktionsprodukte rein darzustellen, da die Abtrennung der Ausgangsstoffe nicht gelang; wir werden darüber später mehr berichten.

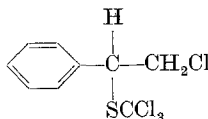
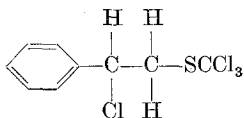
Experimenteller Teil

1. Anlagerung an Styrol

a) 10,5 g Styrol (0,1 Mol) wurden durch Destillation vom Inhibitor getrennt und mit 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) in einem Kolben aus Uviolglas, der mit einem eingeschliffenen Rückflußkühler versehen war, 8 Std. lang mit einer UV-Lampe bestrahlt. Dann wurde der dunkle Kolbeninhalt von nicht umgesetzten Produkten durch Destillation im Wasserstrahlpumpenvakuum befreit; aus dem Rückstand wurden durch Fraktionieren (= 15,7 g 54% d. Th.) des bei 116—120° C/0,23 mm siedenden Reaktionsproduktes als gelbe Flüssigkeit erhalten.

$C_9H_8Cl_4S$. Ber. S 11,08, Cl 48,80. Gef. S 11,21, Cl 49,22.

Für die Struktur der Verbindung sind zwei Formeln möglich:



b) 10,5 g Styrol (0,1 Mol) wurden durch Destillation vom Inhibitor befreit, mit 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) und 1 g Benzoylperoxyd vermisch und 8 Std. im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 11,8 g (40,6% d. Th.) des Anlagerungsproduktes.

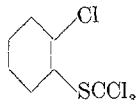
2. Anlagerung an Cyclohexen

a) 8,2 g Cyclohexen (0,1 Mol) und 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) wurden (wie bei Versuch 1) 6 Std. mit einer UV-Lampe bestrahlt. Auch hier färbte sich der Kolbeninhalt dunkel. Nach dem Abdestillieren unumgesetzter Ausgangsstoffe im Wasserstrahlpumpenvakuum verblieb ein dunkel gefärbter Rück-

stand. Eine Destillation bei 0,17 mm Hg ergab eine gelbe Flüssigkeit, die bei 89—93° C überging. Ausbeute 12,7 g (47,4% d. Th.).

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

b) Wurden 8,2 g Cyclohexen und 18,6 g (TMS) mit 1 g Benzoylperoxyd 6 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt, so betrug die Ausbeute 7,0 g (26,2% d. Th.).

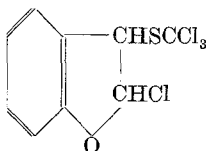
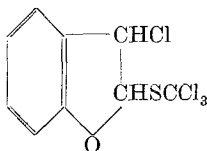


3. Anlagerung an Cumaron

a) 11,8 g Cumaron (0,1 Mol) und 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) wurden 10 Stdn. lang der Einwirkung von UV-Strahlen ausgesetzt und dann verbliebenes Cumaron und Perchlormethylmercaptan bei ca. 10 mm Hg abdestilliert. Dieses Destillat wurde nochmals 20 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt. Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation ergab 6,5 g (21,4% d. Th.) einer bei 77—80° C/0,25 mm siedenden gelben Flüssigkeit.

$C_9H_6Cl_4OS$. Ber. S 10,55, Cl 46,71. Gef. S 11,20, Cl 47,82.

Für die Struktur der Verbindung sind zwei Formeln möglich:

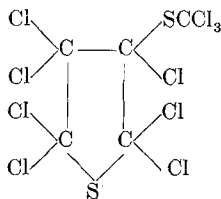


b) 11,8 g Cumaron (0,1 Mol) und 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) wurden mit 1 g Benzoylperoxyd 6 Stdn. im siedenden Wasserbad umgesetzt. Ausb. 4,8 g (15,8 % d. Th.).

4. Anlagerung an Hexachlor-dihydrothiophen

a) 29,3 g Hexachlor-dihydrothiophen (0,1 Mol) wurden mit 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) gemischt und 20 Stdn. lang mit UV-Licht bestrahlt. Im Gegensatz zu den vorstehenden Versuchen färbte sich der Kolbeninhalt hierbei nicht dunkel. Nach Abdestillieren des Hexachlor-dihydrothiophens (Sdp._{1,5} 90 bis 92° C) im Vakuum wurde durch Destillation bei 0,10 mm Hg eine bei 78—82° C siedende gelbe Flüssigkeit erhalten. Ausb. 22,4 g (46,7% d. Th.).

$C_5Cl_{10}S_2$. Ber. S 13,39, Cl 74,03. Gef. S 13,02, Cl 73,58.



b) 29,3 g Hexachlor-dihydrothiophen (0,1 Mol) und 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) wurden mit 20 cem Benzol vermischt und nach Zusatz von 1 g Benzoylperoxyd

8 Stdn. im siedenden Wasserbad erwärmt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wie beim vorstehenden Versuch wurden 25,0 g der Substanz erhalten (50,2% d. Th.).

5. Anlagerung an Inden

a) Es gelang nicht, durch Bestrahlung mit UV-Licht die Anlagerungsverbindung des (TMS) an Inden darzustellen. Während der Bestrahlung war eine Entwicklung von HCl-Dämpfen bemerkbar.

b) 11,6 g Inden (0,1 Mol) und 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) wurden mit 40 ccm Benzol (trocken) und 1 g Benzoylperoxyd 6 Stdn. am Rückflußkühler im siedenden Wasserbad erwärmt und die unumgesetzten Ausgangsstoffe im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert. Die Destillation des Rückstandes bei 0,17 mm Hg ergab eine gelbe, bei 76—79° C siedende Flüssigkeit. Ausb. 5,1 g (16,9% d. Th.).

$C_{10}H_8Cl_4S$. Ber. S 10,62, Cl 47,02. Gef. S 10,34, Cl 47,01.

Für die Struktur der Verbindung sind zwei Formeln möglich:

