

EUGEN MÜLLER und ECKART W. SCHMIDT

Photo-Sulfenchlorierung, I

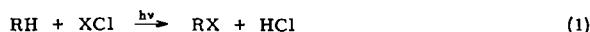
Photo-Sulfenchlorierung cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 7. Juni 1963)

Cycloaliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffe werden mit Schwefel(II)-chlorid in Gegenwart von Licht der Wellenlängen 260—600 nm zu Cycloalkan-sulfensäurechloriden umgesetzt. Die so erhaltenen Cycloalkyl-chlor-sulfane erlauben dank ihrer großen Reaktionsfähigkeit vielfältige Umsetzungen zu anderen Schwefelverbindungen. Die Photoreaktion ist auf gesättigte offenkettige Kohlenwasserstoffe übertragbar.

Cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe können verschiedene photochemische Radikalreaktionen nach dem allgemeinen Schema



eingehen, wobei $X = -Cl^{1)}, -Br^{2)}, -SO_2Cl^{3)}, -NO^{4)}, -CN^{5)} \text{ oder } -SCN^{6)}$ sein kann.

Es wurde nun gefunden, daß man bei Anwendung von Schwefel(II)-chlorid ($X = -SCl$) die bisher nicht beschriebenen Cycloalkyl-chlor-monosulfane (= Cycloalkan-sulfensäurechloride) erhält⁷⁾:



I—IV

I: R = Cyclohexyl—

III: R = Cycloheptyl—

II: R = Cyclopentyl—

IV: R = Cyclooctyl—

¹⁾ F. ASINGER, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, S. 157, Akademie-Verlag, Berlin 1961.

²⁾ J. L. SPEIER, J. Amer. chem. Soc. **73**, 826 [1952].

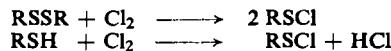
³⁾ C. L. HORN, übertr. v. C. F. REED, Amer. Pat. 2 046 090 (1936), C. 1937 I, 720; M. S. KHARASCH und H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2142 [1939]; M. S. KHARASCH und A. T. READ, ebenda **61**, 3089 [1939].

⁴⁾ E. MÜLLER, Zusammenfassende Darstellung und Literaturangaben, Melland Textilber. **44**, 484 [1963].

⁵⁾ E. MÜLLER und H. HUBER, Chem. Ber. **96**, 670 [1963]; II. Mitteil.: ebenda **96**, 2319 [1963].

⁶⁾ R. G. R. BACON und R. G. GUY, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2428, 2436.

⁷⁾ Alkan-sulfensäurechloride konnten bisher praktisch nur aus Disulfiden oder Mercaptanen durch Umsetzung mit Chlor oder anderen Chlorierungsmitteln hergestellt werden, vgl.:



H. BRINTZINGER und Mitarb., Chem. Ber. **83**, 87 [1950], und E. SCHNEIDER, ebenda **84**, 911 [1951].

A. PHOTOREAKTION VON SCHWEFEL(II)-CHLORID MIT CYCLOALKANEN

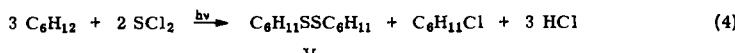
Für diese neue Reaktion schlagen wir den Namen Photo-Sulfenchlorierung vor. Die Photo-Sulfenchlorierung läßt sich mit den verschiedensten gesättigten Kohlenwasserstoffen durchführen. Zur Ausarbeitung des Verfahrens wurde bevorzugt das Cyclohexan herangezogen, weil seine Monosubstitutionsprodukte keine Stellungsisomerie zulassen und andererseits über sein Verhalten bei photochemischen Radikalreaktionen zahlreiche Untersuchungen vorliegen.

Das in die Reaktion einzusetzende Schwefel(II)-chlorid befindet sich bereits bei Raumtemperatur im Zersetzungsgleichgewicht:



Da Chlor und auch Dichlordisulfan⁸⁾ jeweils eigene Photoreaktionen geben können, erschwert ihre Anwesenheit die Beurteilung der Reaktionen des Schwefel(II)-chlorids. Man kann diese Schwierigkeit weitgehend vermeiden, indem man stets frisch destilliertes Schwefel(II)-chlorid zur Belichtung einsetzt und durch Kühlung des Reaktionsgemisches auf 0° die Geschwindigkeit der SCl_2 -Zersetzung verringert, wobei gleichzeitig die bereits während der Belichtung erfolgende thermische Zersetzung der Reaktionsprodukte verzögert wird.

Die Photo-Sulfenchlorierung kann nicht bis zur vollständigen Umsetzung nach Gl. (2) durchgeführt werden, da die entstehenden Cycloalkyl-chlor-sulfane weitere Photoreaktionen eingehen⁹⁾. Man kann daher aus Schwefel(II)-chlorid und einem Kohlenwasserstoff, z. B. Cyclohexan, in einem Ansatz zum Dicyclohexyldisulfid (V) gelangen, wenn man über die zur Photo-Sulfenchlorierung erforderliche Zeit hinaus belichtet:



Diese zur Photo-Sulfenchlorierung erforderliche optimale Belichtungszeit kann experimentell dadurch bestimmt werden, daß man das Molverhältnis von entstandenem Chlorwasserstoff zu umgesetztem Schwefelchlorid betrachtet. Bei Umsetzung nach Gl. (2) sollte dieses Verhältnis gerade 1.0 sein. Belichtet man zu lange, so steigt das Verhältnis bis zum Wert 1.5 an. In der Praxis bleibt man zweckmäßig unterhalb des theoretischen Wertes, da immer ein Teil Chlorwasserstoff im Reaktionsgemisch gelöst bleibt.

Nach einer bestimmten, von der Art der Lampe, der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und vom Volumen der Apparatur abhängigen Belichtungszeit stellt sich im Reaktionsraum eine stationäre Konzentration an Cycloalkyl-chlor-sulfan ein, da ebensoviel gebildet wird, wie durch Folgereaktionen nach GUTSCHIK

8) Über die Photoreaktion von Dichlordisulfan mit Cycloalkanen berichten wir später.

9) Wie E. GUTSCHIK und V. PREY (Mh. Chem. 92, 827 [1961]) feststellten, reagieren aliphatische und aromatische Sulfensäurechloride verschiedener Art bei UV-Belichtung in einem gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff, z. B. Cyclohexan, nach folgender Bruttogleichung:



R = aliphat. oder aromat. Rest

und PREY⁹⁾ verloren geht. Es empfiehlt sich deshalb bei präparativer Ausführung der Photo-Sulfenchlorierung in kleineren Ansätzen, die Belichtung noch vor diesem Zeitpunkt abzubrechen und die nicht umgesetzten Reaktionspartner abzudestillieren. Bei Herstellung größerer Mengen an Cycloalkyl-chlor-sulfanen hat sich eine kontinuierlich arbeitende Anlage sehr bewährt, bei der das belichtete Gemisch, um es vor einer Weiterreaktion zu schützen, in eine Destillationsapparatur abfließt. Das abdestillierte, nicht umgesetzte Gemisch wird im Kreislauf in die Belichtungsausrüstung zurückgeführt (vgl. Versuchsteil).

Die mit der kontinuierlichen Anlage erhaltenen Produkte übertreffen die der charakteristischen Arbeitsweise nicht nur an Menge und Ausbeute, sondern auch an Reinheit.

B. DER WIRKSAME SPEKTRALBEREICH

Zu den meisten Versuchen wurde eine Quecksilber-Hochdrucklampe S 81 (Quarzlampengesellschaft Hanau mbH) als wassergekühlte Tauchlampe verwendet, die im Bereich von 248 bis 436 nm ein Linienspektrum mit starker Druckverbreiterung emittiert. Die Wirkung der wassergekühlten Lampe ist sehr verschieden, je nachdem, ob man sie mit einem Kühler aus Glas oder Quarz umgibt. Während der Quarzkühler auch noch kurzwelliges UV unterhalb von 330 nm fast ungeschwächt durchläßt, wird dieses vom Glaskühler bis auf wenige Prozent absorbiert. Durch das kurzwellige UV wird zwar ein größerer zeitlicher Umsatz erreicht, doch bewirkt es gleichzeitig eine Reihe unerwünschter Nebenreaktionen; außerdem vergrößert sich die Ausbeute an Produkten der Abbruchreaktionen auf Kosten der Produkte aus der Kettenreaktion (vgl. D, Reaktionsmechanismus). Die Photo-Sulfenchlorierung läßt sich jedoch nicht nur mit ultraviolettem, sondern auch mit sichtbarem Licht durchführen. Beim Belichten eines Gemisches von Cyclohexan und Schwefel(II)-chlorid mit einer 200 W-Glühlampe kann die Bildung von Cyclohexan-sulfensäurechlorid nachgewiesen werden. Bessere Ergebnisse erzielt man mit Leuchtstofflampen, bei denen die lästige Wärmeentwicklung entfällt. Als besonders wirksam erwiesen sich Philips TL 40 W/18 (300 bis 600 nm, Maximum bei 430 nm) und vor allem Philips TL A 40/05 (300 bis 500 nm, Maximum bei 365 nm).

C. IDENTIFIZIERUNG DER REAKTIONSPRODUKTE

Nach dem Belichten werden aus dem Reaktionsgemisch die überschüssigen Reaktionspartner bei möglichst niedriger Temperatur i. Vak. abdestilliert. Als Rückstand erhält man gelbe, übelriechende, sehr zersetzbare Flüssigkeiten, die im wesentlichen aus den gewünschten Cycloalkyl-chlor-sulfanen bestehen. Da sich diese Verbindungen als solche schlecht identifizieren lassen, setzt man sie mit sekundären Aminen zu Sulfensäure-dimethylamiden (vgl. Versuchsteil), mit Kaliumcyanid zu Cycloalkylrhodaniden (vgl. Versuchsteil) oder mit Lithiumaluminiumhydrid (vgl. Versuchsteil) zu Mercaptanen um.

Die Belichtungsprodukte, z. B. die der Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexan mit Schwefel(II)-chlorid, enthalten außer Cyclohexan-sulfensäurechlorid (I) (~70%) als Hauptprodukt noch x-Chlor-cyclohexan-sulfensäurechlorid (~0.3%), chlorierte Cyclohexane (~3%), Cyclohexyl-chlor-disulfan (~4%), Dichlordisulfan (~18%) und höhere Chlorsulfane (~2%) als Nebenprodukte.

Versuche, die Cycloalkan-sulfensäurechloride im Hochvakuum in einer normalen Apparatur zu destillieren, schlugen fehl. Kurze Zeit nach dem Aufheizen setzt jeweils unter Erwärmung, HCl-Abspaltung und Schwarzfärbung eine heftige Zersetzungreaktion ein. Es gelingt jedoch, z. B. I in der Kurzwegdestillationsapparatur nach UTZINGER ohne Zersetzung zu destillieren und so in reiner Form zu gewinnen.

Als *Rohausbeute* kann man den durch Bestimmung des hydrolysierbaren oder schwefelgebundenen Chlors im rohen Reaktionsprodukt berechneten Gehalt an Cycloalkan-sulfensäurechlorid zum umgesetzten Schwefel(II)-chlorid in Beziehung setzen. Zur genaueren Ausbeutebestimmung kommt man nicht umhin, das Reaktionsprodukt nach einer der drei oben erwähnten Methoden in stabile Derivate zu überführen und die *Reinausbeute* an Derivat auf das umgesetzte Schwefel(II)-chlorid zu beziehen. Dazu eignet sich besonders die Umsetzung mit Kaliumcyanid zum Cycloalkylrhodanid.

Die Tab. 1 gibt einen Vergleich der so gewonnenen Roh- bzw. Reinausbeuten an Cycloalkan-sulfensäurechloriden (Durchschnittswerte mehrerer Versuche mit der Lampe S 81).

Tab. 1. Sulfensäurechloridausbeuten verschiedener Cycloalkane in %

| Eingesetzter Kohlenwasserstoff | Rohausbeute bez. auf umges. SCl_2 | Rohausbeute bez. auf umges. RH | Reinausbeute bez. auf umges. SCl_2 | Reinausbeute bez. auf umges. RH |
|--------------------------------|--|--------------------------------|---|---------------------------------|
| Cyclopentan | 58 | 87 | 33 | 55 |
| Cyclohexan | 56 | 91 | 34 | 58 |
| Cycloheptan | 49 | 94 | 31 | 56 |
| Cyclooctan *) | 33 | 77 | 9 | 17 |

*) Diese Versuche mußten wegen des starken Crackbelages auf dem Lampenkühler vorzeitig abgebrochen werden.

Innerhalb der geringen Genauigkeit der Ausbeutebestimmung, die durch die über zwei Stufen verlaufenden Umsetzungen bedingt ist, lassen sich in der Reihe der Cycloalkane zunächst keine charakteristischen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit feststellen. Die auf das umgesetzte Schwefel(II)-chlorid bezogenen Ausbeuten sind wesentlich geringer als die auf den Kohlenwasserstoff bezogenen, da Schwefel(II)-chlorid durch Nebenreaktionen in stärkerem Maße verbraucht wird als der Kohlenwasserstoff. Die erhaltenen Cycloalkan-sulfensäurechloride unterscheiden sich charakteristisch hinsichtlich ihrer Beständigkeit. Während Cyclohexan-sulfensäurechlorid (I) nach dem raschen Auftauen von Trockeneistemperatur auf $+20^\circ$ noch ca. $1/2$ Stde. haltbar ist, zersetzen sich Cyclopentan-sulfensäurechlorid (II) und ganz besonders Cycloheptan-sulfensäurechlorid (III) schon nach kürzerer Zeit. Auf die Reindarstellung von Cyclooctan-sulfensäurechlorid (IV) mußte bisher verzichtet werden, da es sich schon beim Abdestillieren des überschüssigen Cyclooctans zersetzt. Die Cycloalkan-sulfensäurechloride konnten wegen ihrer leichten Zersetzungskraft zum Teil noch nicht analysiert werden. Zur Identifizierung werden daher nur die Analysen der entsprechenden Rhodanide angegeben.

Die Photo-Sulfenchlorierung kann auch auf aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. n-Heptan, angewandt werden, wobei ein Gemisch der theoretisch zu erwartenden isomeren n-Heptan-sulfensäurechloride entsteht.

D. ZUM MECHANISMUS DER PHOTO-SULFENCHLORIERUNG

Für die Reaktion von gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Schwefel(II)-chlorid unter dem Einfluß von UV-Licht nehmen wir in Analogie zu den bekannten $X-Cl$ -Reaktionen folgenden radikalischen Mechanismus an: Im ersten Reaktionsschritt wird ein Schwefel(II)-chlorid-Molekül photolysiert und liefert ein Cl^{\bullet} -Atom und ein $^{*}SCl$ -Radikal:



Das Chloratom abstrahiert in der Folge ein Wasserstoffatom des gesättigten Kohlenwasserstoffs:

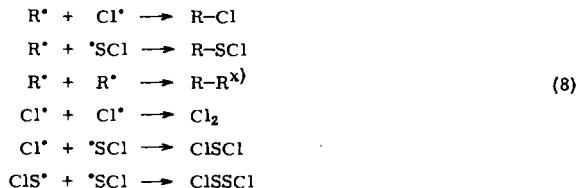


wobei ein Alkyl- bzw. Cycloalkylradikal entsteht, das mit weiterem Schwefel(II)-chlorid die Reaktionskette weiterträgt:



Die Reaktionskette kann auch dadurch gezündet werden, daß das im Zersetzungs-gleichgewicht (vgl. Gl. 3) des Schwefel(II)-chlorids vorhandene Chlor photolysiert wird.

Für den Kettenabbruch lassen sich folgende Reaktionen heranziehen:



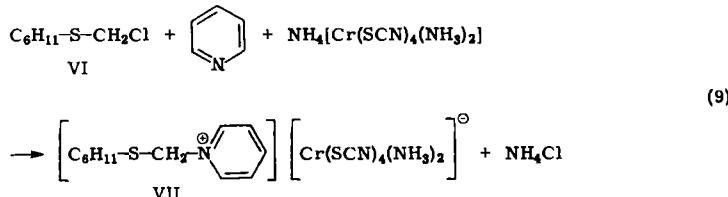
Als Abbruchreaktion ist, vor allem bei großen SCl_2 -Konzentrationen, die Dimerisierung von $^{*}SCl$ -Radikalen zu beobachten, die zu S_2Cl_2 und dessen photochemisch bedingten, hier unerwünschten Folgereaktionen führt. Als Nebenprodukt der Photo-Sulfenchlorierung von Cyclohexan mit Schwefel(II)-chlorid wird stets Chlorgyclohexan gefunden, wozu möglicherweise die Photolyse des nach Gl. (3) gebildeten Chlors beiträgt.

E. UMSETZUNGEN MIT CYCLOALKAN-SULFENSÄURECHLORIDEN

Dank der außergewöhnlichen Reaktionsfähigkeit nehmen die Alkan- bzw. Cycloalkan-sulfensäurechloride eine zentrale Stellung in der organischen Schwefelchemie ein. Sie können leicht in eine Vielzahl von teils bisher schlecht oder nicht zugänglichen Schwefelverbindungen übergeführt werden.

*) Bicyclohexyl konnte bisher nicht nachgewiesen werden, so daß, wenn überhaupt, diese Reaktion nur in untergeordnetem Maße abläuft.

Außer den schon auf S. 3052 erwähnten Umsetzungen können Cycloalkyl-chlor-sulfane katalytisch mit Wasserstoff und Metallpolysulfidkatalysatoren zu den entsprechenden Mercaptanen reduziert werden (vgl. Versuchsteil). Mit Alkoholaten entstehen stabile Sulfensäureester. Die Umsetzung von Cyclohexan-sulfensäurechlorid mit Diazomethan führt zum Chlormethyl-cyclohexyl-sulfid (VI), das als *N*-Cyclohexylmercaptomethyl-pyridinium-reineckat (VII) charakterisiert werden kann:



ZUSAMMENFASSUNG

Die Photo-Sulfenchlorierung stellt neben den bisher bekannten Verfahren der Photo-Chlorierung, -Oximierung, -Cyanierung u. a. m. einen weiteren Typ einer im präparativen Maßstab durchführbaren Photoreaktion zur Herstellung von Schwefelverbindungen dar, die unmittelbar aus einem Kohlenwasserstoff und Schwefel(II)-chlorid gewonnen werden können. Während die anderen photochemischen Verfahren vielfach bis zum vollständigen Umsatz des eingesetzten, mit dem Kohlenwasserstoff in Reaktion zu bringenden Stoffes durchgeführt werden können, muß die Photo-Sulfenchlorierung, verfügt man nicht über eine kontinuierlich arbeitende Anlage, nach einer bestimmten Zeit zur Erzielung einer optimalen Ausbeute an Sulfensäurechlorid abgebrochen werden.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DIREKTION DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen/Rhein, danken wir für die Unterstützung der Arbeiten. Herr H.-J. WURMSTICH führte dankenswerterweise eine Reihe von Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen in unserem Laboratorium durch.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die mitgeteilten Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Mikro-Elementaranalysen wurden von Dr. SCHOELLER, Kronach/Of., ausgeführt.

Reagentien: Die für die Versuche verwendeten Kohlenwasserstoffe werden durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß über Natrium getrocknet und destilliert. Schwefel(II)-chlorid wird nach I. c.¹⁰⁾ hergestellt und vor jedem Versuch frisch über Phosphor(III)-chlorid destilliert.

Belichtungsapparatur und diskontinuierliche Ausführung der Reaktion

Die Belichtungsapparatur besteht aus einem 500 ccm fassenden Gefäß¹¹⁾ (vgl. Abbild.) mit Gaseinleitungsrohr, angesetzter G3-Glasfritte, Thermometerstutzen, Kühlslange, seitlichem Ansatz mit aufgesetztem Rückflußkühler und einer eingesetzten Quecksilber-Hoch-

10) G. BRAUER: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, S. 336, Verlag F. Encke, Stuttgart 1960.

11) Versuche mit geringen Substanzmengen wurden in einer kleineren, 200 ccm fassenden Apparatur ohne Kühlslange ausgeführt.

druckdampf-Tauchlampe der Quarzlampengesellschaft Hanau vom Typ S 81 mit Glaskühler. Die Kühlslange und der Rückflußkühler werden mit dem auf -15° gekühlten Methanolkreislauf eines Kryostaten verbunden. Der zum Rühren verwendete Stickstoff durchströmt eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, ein Trockenrohr mit Phosphor(V)-oxyd auf Bimsstein und einen Staudruck-Strömungsmesser. Die frisch gemischten Reaktionspartner werden unter Feuchtigkeitsausschluß in die trockene Apparatur eingefüllt. Nach Verdrängen der Luft durch N_2 und Anstellen der Kühlung kann die Lampe eingeschaltet werden. Die Art der Aufarbeitung nach der Belichtung richtet sich nach den Siedepunkten der verwendeten Kohlenwasseroxyde. Am besten werden die nicht umgesetzten Reaktionspartner aus einem Bad von höchstens 20° in mehrere, auf Trockeneistemperatur gekühlte Vorlagen i. Vak. oder Hochvak. abdestilliert. Die Temperatur im Kolben soll auf keinen Fall 20° übersteigen. Nachdem keine Flüssigkeit mehr überdestilliert, wird der Rückstand möglichst rasch auf Trockeneistemperatur gekühlt und gewogen. Der Gehalt an schwefelgebundenem oder hydrolysiertbarem Chlor wird nach den Vorschriften von H. BÖHME und E. SCHNEIDER¹²⁾ bestimmt.

Cycloalkan-sulfensäurechloride (vgl. Tab. 2)

Cyclopentan-sulfensäurechlorid (II): 40 g (0.39 Mol) *Schwefel(II)-chlorid* werden mit 109 g (1.56 Mol) *Cyclopentan* gemischt (Molverhältnis *Schwefel(II)-chlorid* : Kohlenwasserstoff = 1:4) und wie oben beschrieben 4 Stdn. bei 10° belichtet. Man erhält nach der Aufarbeitung als Rückstand 17 g Rohprodukt *II*, das durch 20% Dichlordisulfan verunreinigt ist. Die beiden Substanzen lassen sich durch Destillation nicht trennen, da rasche Zersetzung von *II* eintrat. Nach Umsetzung mit einem Überschuß von *Kaliumcyanid* in Petroläther erhält man 8 g *Cyclopentylrhodanid* vom Sdp.₂₄ 106°.

Cyclohexan-sulfensäurechlorid (I): 34 g (0.33 Mol) *Schwefel(II)-chlorid* werden mit 110 g (1.3 Mol) *Cyclohexan* gemischt und wie oben beschrieben 4 Stdn. bei 10° belichtet. Man erhält nach der Aufarbeitung 15 g Rohprodukt *I*, das durch 13% Dichlordisulfan verunreinigt ist. Nach Umsetzung mit *Kaliumcyanid* (vgl. Versuchsteil, S. 306), erhält man 9.7 g *Cyclohexylrhodanid* vom Sdp._{0,08} 58°.

Analog wurden die anderen Cycloalkan-sulfensäurechloride dargestellt und als Rhodanide zur Auswaage und Analyse gebracht.

Belichtungsapparatur und kontinuierliche Reaktionsführung

Die gesamte Apparatur (Abbild.) besteht aus einem 1-l-Dreihalskolben E, in dem die Reaktionspartner gemischt und unter Stickstoff in den Tropftrichter mit Kühlmantel 3 eingebracht werden. Aus diesem wird das Belichtungsgefäß 1 gefüllt. Eine Stde. nach Einschalten der Lampe beginnt man, das belichtete Gemisch mit einer Geschwindigkeit von 2 ccm/Min. in den auf 40° geheizten, geneigten Kühler A abzulassen, in dem die nicht umgesetzten Reaktionspartner im Wasserstrahl- bzw. Ölpumpenvakuum abdestillieren, während das Reaktionsprodukt in die auf -78° gekühlte Vorlage B abfließt. In dem gleichen Maße (2 ccm/Min.) läßt man frisches Gemisch aus 3 zutropfen. Das abdestillierte Gemisch aus Schwefelchlorid und Kohlenwasserstoff kondensiert im Kühler C (-40°) und fließt durch den eigens für diese Anlage konstruierten ANSCHÜTZ-THIELE-Vorstoß D mit Kühlmantel (-40°) in den als Vorlage dienenden 1-l-Dreihalskolben E, der auf -78° gekühlt wird, zurück. Die Öl- bzw. Wasserstrahlpumpe ist über den auf -40° gekühlten Rückflußkühler F, eine Kühlzelle und einen Trockenturm an die Apparatur angeschlossen. Das belichtete Gemisch wird mit 3 N l/h trockenem Stickstoff gerührt. Der Stickstoff verläßt die Apparatur durch den Rückflußkühler 2 (-15°), die Kühlzelle 4 (-78°) und zwei Absorptionstürme mit Kaliumhydroxyd/Calciumchlorid zur Absorption des entstandenen Chlorwasserstoffs. Jedesmal, wenn sich die

¹²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 483 [1943].

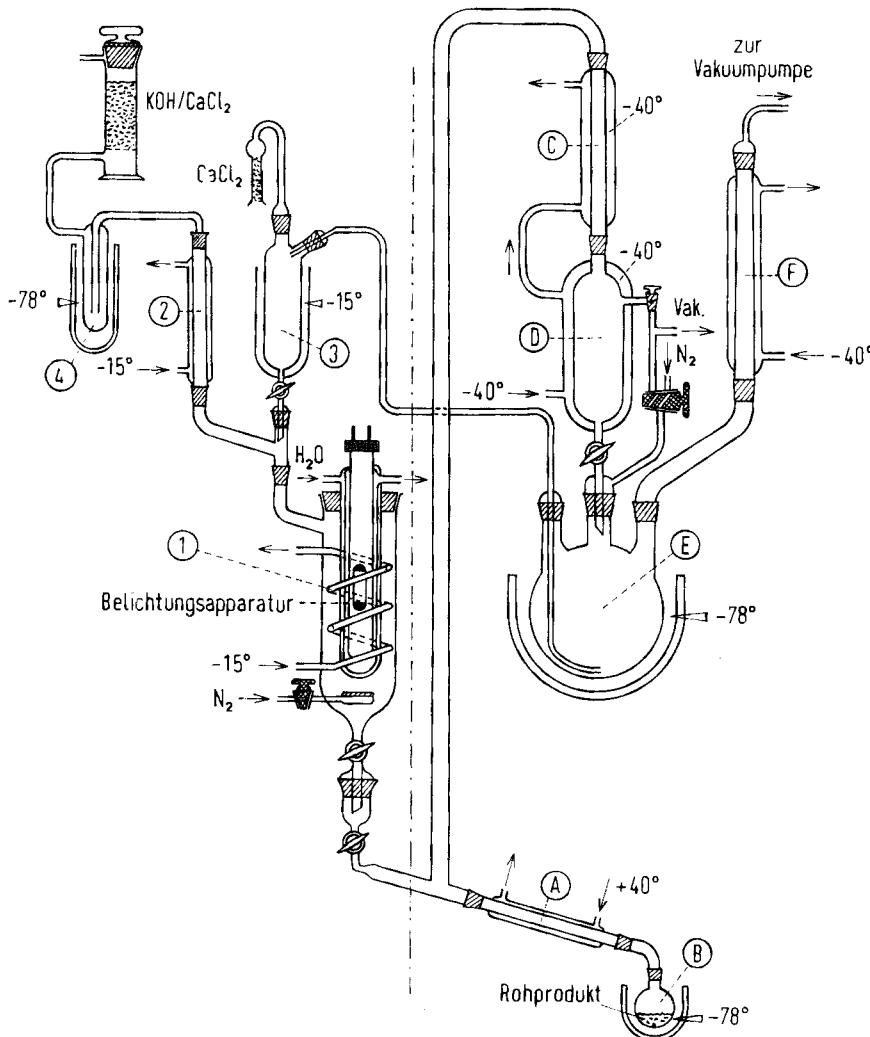
Tab. 2. Darstellung von Cycloalkan-sulfensäurechloriden bei diskontinuierlicher Reaktionsführung

| Belichtung SCl ₂ in Stdn. | Einges. Menge in g RH | Sulfensure- chlorid- Rohprodukt in g (20% S ₂ Cl ₂) | Sdp. °C/Torr | Summenformel (Mol.-Gew.) | Rhodanide | | Ausbeute an Rhodanid bez. auf um- ges. SCl ₂ % |
|--|-----------------------------|--|---|-----------------------------|--|--|--|
| | | | | | | Analysenwerte | |
| II 4 | 40 | 109 | 17 (20% S ₂ Cl ₂) | 106/24 | C ₈ H ₉ NS (127.2) | Ber. C 56.65 H 7.13 N 11.01 S 25.21 Gef. C 57.08 H 7.01 N 10.96 S 25.05 | 33.5 58.6 |
| I 4 | 34 | 110 | 15 (13% S ₂ Cl ₂) | 50/0.08 | C ₇ H ₁₁ NS (141.2) | Ber. C 59.53 H 7.85 N 9.92 S 22.70 Gef. C 58.66 H 7.86 N 9.84 S 21.39 | 43.0 75.8 |
| III 4 | 28 | 103 | 13 (10% S ₂ Cl ₂) | 58/0.007 | C ₈ H ₁₃ NS (155.3) | Ber. C 61.88 H 8.44 N 9.02 S 20.65 Gef. C 62.20 H 8.17 N 9.00 S 20.08 | 30.5 60.0 |
| IV 3*) | 26 | 113 | 27 (73% C ₈ H ₁₄) | 71/0.001 | C ₉ H ₁₅ NS (169.3) | Ber. C 63.85 H 8.93 N 8.27 S 18.94 Gef. C 63.01 H 8.73 N 8.20 S 18.29 | 9.2**) 17.0**) |

→ Vorsicht: abgebrochen wegen Crackbelag auf der Lampe.

*) Nach zweimaliger Destillation.

Vorlage E gefüllt hat, wird das Kondensat nach Schließen des ANSCHÜTZ-THIELE-Vorstoßes D aufgetaut und mit Stickstoff in den Tropftrichter 3 (-20°) gedrückt, aus dem es wieder in 1 tropft.



Belichtungsapparatur. Zur diskontinuierlichen Ausführung der Reaktion wird nur der linke Teil der Apparatur benötigt

Cyclohexan-sulfensäurechlorid (I): 285 g Schwefel(II)-chlorid und 826 g Cyclohexan werden in die oben beschriebene Apparatur eingesetzt. Nach 24 Stdn. kontinuierlichem Betrieb werden 105 g rohes Reaktionsprodukt erhalten, die durch Destillation in der UTZINGER-Apparatur bei 0.01 Torr gereinigt werden. Man erhält 65 g I vom Sdp. 0.01 $\sim 35^\circ$. Ausb. 45% d. Th., bez. auf umgesetztes Schwefel(II)-chlorid, bzw. 80%, bez. auf umgesetztes Cyclohexan. Die Bestimmung des hydrolysierbaren Chlors ergibt:



Isomere n-Heptan-sulfensäurechloride bzw. -rhodanide: 204 g *Schwefel(II)-chlorid* und 800 g *n-Heptan* werden in der oben beschriebenen Apparatur 12 Stdn. bei 0° belichtet. Man erhält 59.0 g Rohprodukt, aus dem nach Umsetzung mit *Kaliumcyanid* 26.5 g der isomeren *Heptylrhodanide* vom Sdp.0.2 58° gewonnen werden. Ausb. 36%, bez. auf umgesetztes *Schwefel(II)-chlorid*, bzw. 37%, bez. auf umgesetztes *n-Heptan*.

$C_8H_{15}NS$ (157.3) Ber. C 61.09 H 9.61 N 8.91 S 20.39
Gef. C 61.90 H 9.10 N 8.71 S 20.05
Mol.-Gew. 158 (nach BECKMANN in Benzol)

Belichtungsapparatur mit Leuchtstofflampen

In einem senkrecht stehenden, 1.3 l fassenden Doppelmantelrohr aus Duran®-Glas von 1 m Länge (inn. Ø 45 mm, äuß. Ø 65 mm), das ein Gaseinleitungsrohr, einen Kühlkreislauf nach dem Thermosyphonprinzip und einen Rückflußkühler trägt, wird eine Leuchtstoffröhre vom Typ Philips TLA 40/05 koaxial eingespannt. Das zu belichtende Gemisch wird mit Stickstoff gerührt und durch den Kühlkreislauf auf 10° gekühlt.

Cyclohexan-sulfensäurechlorid (I): In die voranstehend beschriebene Apparatur werden 201 g *Schwefel(II)-chlorid* mit 960 g *Cyclohexan* zur Reaktion eingesetzt und 12 Stdn. belichtet. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 90 g Rohprodukt, das 82 g *I* enthält. Rohausb. 95%, bez. auf umgesetztes *Cyclohexan*, bzw. 60%, bez. auf umgesetztes *Schwefel(II)-chlorid*. Reinausb. an *Cyclohexylrhodanid*: 68%, bez. auf umgesetztes C_6H_{12} bzw. 43%, bez. auf umgesetztes SCl_2 .

Bei Anwendung der im sichtbaren Bereich emittierenden blauen Leuchtstoffröhre Philips TL 40 W/18 beträgt die unter analogen Bedingungen erhaltene Menge Rohprodukt nur die Hälfte.

Dicyclohexyl-disulfid (V): 66 g *Schwefel(II)-chlorid* und 1020 g *Cyclohexan* werden wie beschrieben 15 Stdn. mit einer Leuchtstofflampe Philips TLA 40/05 belichtet, wobei sich die Lösung fast vollständig entfärbt. Der nach Abdestillieren des überschüssigen *Cyclohexans* erhaltene Rückstand wird zur Entfernung von Schwefel 12 Stdn. mit Na_2SO_3 -Lösung gekocht und ergibt bei der Destillation i. Hochvak. 40 g *V* vom Sdp.0.01 131° (Lit.¹³): Sdp.0.35 130—131°, n_D^{20} 1.5456 (Lit.¹³: 1.5454). Ausb. 54%, bez. auf eingesetztes SCl_2 .

Umsetzungen mit Cycloalkan-sulfensäurechloriden

Cyclohexan-sulfensäuredimethylamid: 22 g *I* in 100 ccm Tetrachlormethan werden bei —20° zu einem Überschuß *Dimethylamin* in Äther getropft. Nach Abnutzten vom Hydrochlorid, Abziehen des Lösungsmittels und Destillation i. Vak. erhält man 13.5 g *Cyclohexan-sulfensäuredimethylamid*, eine übelriechende Flüssigkeit vom Sdp.0.8 72°, n_D^{20} 1.4894.

$C_8H_{17}NS$ (159.3) Ber. C 60.32 H 10.76 N 8.79 S 20.13
Gef. C 60.21 H 10.74 N 8.59 S 19.58
Mol.-Gew. 163 (nach BECKMANN in Benzol)

Analog wurden erhalten:

Cyclohexan-sulfensäurepiperidid: Sdp.0.01 72—78°.

$C_{11}H_{21}NS$ (199.4) Ber. C 66.32 H 10.62 N 7.03 S 16.08
Gef. C 66.27 H 10.63 N 7.66 S 16.73
Mol.-Gew. 203 (nach BECKMANN in Benzol)

Cyclohexan-sulfensäuremorpholid: Sdp.0.005 76—78°.

$C_{10}H_{19}NOS$ (201.3) Ber. C 59.66 H 9.51 N 6.96 O 7.95 S 15.93
Gef. C 59.95 H 9.21 N 7.12 O 8.18 S 15.70
Mol.-Gew. 211 (nach BECKMANN in Benzol)

¹³) B. WEIBULL, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 23, No. 18 [1946].

Die Charakterisierung der vorstehenden, bisher noch nicht bekannten Sulfensäureamide gelingt nach der von O. Foss¹⁴⁾ beschriebenen Methode.

Cyclohexylrhodanid: Zu 40 g feinkörnigem *Kallumcyanid*, die in 180 ccm Petroläther dispersiert sind, gibt man unter Röhren und Kühlung auf +20° eine Lösung von 28 g rohem Reaktionsprodukt I in 100 ccm Petroläther. Nach vollständiger Umsetzung wird vom Salz abgenutscht und das Lösungsmittel abdestilliert. Die Destillation über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne ergibt als Vorlauf Chlorcyclohexan, als Hauptfraktion 15 g *Cyclohexylrhodanid* vom Sdp._{0,08} 58° (Lit.¹⁵): Sdp.₁₀ 103–104°, das gaschromatographisch identifiziert wird.

Cyclooctylmercaptan: 26 g (0.14 Mol) IV (rohes Reaktionsprodukt) in 86 g Cyclooctan werden unter Röhren zu 0.3 Mol Lithiumaluminiumhydrid in 360 ccm Äther getropft. Bei jedem Zutropfen setzt heftige Reaktion ein. Nach üblicher Aufarbeitung wird die ätherische Phase unter Stickstoff erschöpfend mit 10-proz. Natronlauge extrahiert. Die alkalische Lösung des Mercaptides wird mit 300 ccm Äther überschichtet und unter Eiskühlung mit 4n H_2SO_4 angesäuert. Die wässr. Phase wird nochmals ausgeäthert und die vereinigten Ätherphasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird das Mercaptan i. Hochvak. über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält 6 g *Cyclooctylmercaptan* vom Sdp._{0,01} 56°.

Das bisher noch nicht bekannte Mercaptan wurde identifiziert als *Cyclooctyl-2,4-dinitro-phenyl-sulfid* vom Schmp. 123°.

C₁₄H₁₈N₂O₄S (310.4) Ber. C 54.18 H 5.84 N 9.03 S 10.33
Gef. C 54.38 H 5.98 N 9.08 S 10.10

Cyclohexylmercaptan: 19 g rohes Begasungsprodukt I mischt man mit 80 g Dioxan und 24 g einer Kobaltpolysulfid-Katalysatorpaste¹⁶⁾ (Trockensubstanz 70%) und preßt im 500-ccm-Schüttelautoklaven 47 atü *Wasserstoff* auf. Beim Aufheizen auf 160° ist bereits bei 100° Wasserstoffabsorption festzustellen. Das nach dem Abkühlen abgelassene Gas enthält Schwefelwasserstoff. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels werden 6 g *Cyclohexylmercaptan* vom Sdp.₁₈ 51° erhalten, das gaschromatographisch identifiziert wird.

Cyclohexan-sulfensäuremethylester: 10 g *I* in 100 ccm Tetrachlormethan werden bei -15° unter kräftigem Rühren zu einer Dispersion von 10 g *Natriummethylat* in 150 ccm Petroläther getropft. Nach Abnutschen vom ausgefallenen Salz, Abziehen des Lösungsmittels und Destillation erhält man 5.2 g Cyclohexan-sulfensäuremethylester vom Sdp. $_{0.08}$ 27° , n_D^{20} 1.4857.

C₇H₁₄OS (146.3) Ber. C 57.49 H 9.65 S 21.92
 Gef. C 57.78 H 9.46 S 20.34
 Mol.-Gew. 143 (nach BECKMANN in Benzol)

Chlormethyl-cyclohexyl-sulfid (VI): Zu 32 g I in 250 ccm Äther werden 0.3 Mol *Diazomethan* in 250 ccm Äther unter Rühren und Kühlen auf -15° zugetropft. Nach Abziehen des Äthers erhält man 12.8 g VI vom Sdp._{0.9} 76–78° (Lit.¹⁷): Sdp.₁₃ 78–80°, Ausb. 55% d. Th.

C₇H₁₃ClS (164.7) Ber. C 51.05 H 7.96 Cl 21.53 S 19.47
 Gef. C 50.83 H 7.79 Cl 21.68 S 19.64
 Mol.-Gew. 163 (nach BECKMANN in Benzol)

14) Acta chem. scand. 1, 307 [1947].

15) R. RIEMSCHNEIDER und G. ORLICH, *Mh. Chem.* **84**, 313 [1953].

¹⁶⁾ Herstellung vgl. Amer. Pat. 2 402 613; C. A. 40, 5758 [1946].

17) L. A. WALTER, J. Amer. chem. Soc. 67, 655 [1945].

N-Cyclohexylmercaptomethyl-pyridinium-reineckat (VII): 4 g *VI* in 50 ccm Tetrachlormethan werden zu 8 g *Pyridin* in 50 ccm Tetrachlormethan gegeben. Es fällt ein farbloses Pyridiniumchlorid aus, das abgenutscht, mit Tetrachlormethan gewaschen, in wenig Wasser aufgenommen und sofort mit einer währ. *Reineckesalz*-Lösung umgesetzt wird. *VII* fällt in rosa Flocken als schwerlösliche Verbindung aus, die abgenutscht und nach dem Waschen mit Äthanol im Exsiccator getrocknet wird. Die Chrombestimmung nach Aufschluß der Substanz mit NaOH/H₂O₂ ergibt:

C₁₆H₂₄CrN₇S₅ (526.8) Ber. Cr 9.87 Gef. Cr 9.72
