

Notiz / Note

Die Synthese von Chlor(trichlormethyl)sulfin, $\text{Cl}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}=\text{SO}$

Christian Maletzo und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 17. Januar 1991

Key Words: Anthracene adducts / Sulfine, chloro(trichloromethyl)-**Synthesis of Chloro(trichloromethyl)sulfine, $\text{Cl}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}=\text{SO}$**

The unstable trichlorothioacetyl chloride (**2**) could be trapped by a Diels-Alder reaction with anthracene to form the adduct **3**, which in turn could be oxidized to the corresponding sulfine

adduct **4**. Finally, chloro(trichloromethyl)sulfine (**5**) was prepared in good yield by vacuum thermolysis (retro Diels-Alder reaction) of **4**.

Sulfine (Thionoxide, $\text{R}_2\text{C}=\text{SO}$) sind geeignete Synthesebausteine für Schwefel-haltige Heterocyclen¹⁾ und besonders interessant zur Einführung perhalogenierter Substituenten²⁻⁴⁾ zum Beispiel in der Wirkstoff- und Polymerchemie. In diesem Zusammenhang interessierte uns auch die Synthese des bisher unbekannten Chlor(trichlormethyl)sulfin (**5**).

dung durch Anlegen von Vakuum unerwünschten Nebenreaktionen zu entziehen und erst anschließend zu dimerisieren, blieben erfolglos.

Schließlich gelang es, **5** auf einem früher von uns beschriebenen neuen Weg zur Sulfin-Synthese darzustellen^{2,3)}. Das relativ instabile **2** wurde während der SnCl_2 -Reduktion im heterogenen System $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in situ über eine Diels-Alder-Reaktion mit Anthracen abgefangen und das Addukt **3** in guter Ausbeute erhalten. Durch Oxidation von **3** mit *m*-Chlorperbenzoesäure wurde anschließend Addukt **4** dargestellt, in dessen Massenspektrum bereits deutlich ein Fragment-Peak der Masse 212 erschien. Entsprechend ergab die Vakuum-Thermolyse von **4** bei 180°C in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion das gesuchte Chlor(trichlormethyl)sulfin (**5**) mit 78% Ausbeute als hellgelbe, bei 166°C unter Zersetzung siedende Flüssigkeit, die sich auch bei Raumtemperatur langsam zersetzt.

Versuche, **4** analog zum Syntheseweg für $\text{CF}_3(\text{Cl})\text{C}=\text{SO}$ über die Hydrolyse von **1** in Gegenwart von Anthracen zu erhalten, führten nur zu spektroskopisch nachweisbaren Mengen.

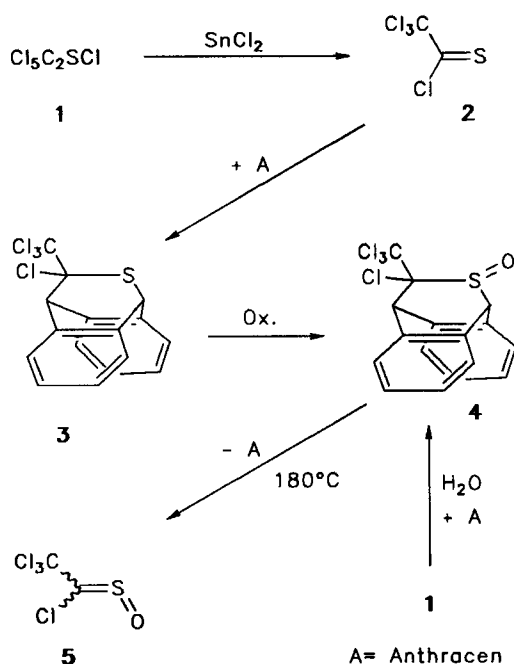
Herrn Prof. Dr. A. Senning, Universität Aarhus, danken wir für freundliche Hinweise und Diskussionen und Herrn Dr. R. Geist für die massenspektrometrischen Messungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie stellten uns Sachmittel, die BASF AG und die Peroxid-Chemie GmbH Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte: unkorrigiert. — IR: Perkin-Elmer 457. — ^1H - und ^{13}C -NMR (TMS interner Standard): Jeol FX 90 Q. — MS: VG 7070 H Micromass. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Chemischen Institute, Universität Heidelberg.

16-Chlor-16-(trichlormethyl)-15-thiatetracyclo[6.6.2.0^{2,7}.0^{9,14}]tetradeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (**3**): In einem 2-l-Zweihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 450 ml konz. Salzsäure, 225 g (1.00 mol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 46.3 g (0.26 mol) Anthracen, das in 200 ml CH_2Cl_2 suspendiert ist, vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wird mit einem Ölbad so erwärmt, daß das CH_2Cl_2 leicht siedet. Zu dieser Mischung tropft man im Verlauf von 3 h eine Lösung von 70.0 g (0.26 mol) **1** in 100 ml CH_2Cl_2 zu.

Als gut zugängliche Vorstufe bot sich Pentachlorethansulfonylchlorid (**1**)⁵⁾ an, das sich durch Reduktion mit SnCl_2 zum Trichlorthioacetylchlorid (**2**) umsetzen läßt⁶⁾. **2** ist an seiner intensiv roten Farbe erkennbar und dimerisiert bei der Herstellung zu *trans*-2,4-Dichlor-2,4-bis(trichlormethyl)-1,3-dithietan. Allerdings entsteht dieses Produkt nur mit 23% Ausbeute, so daß die denkbare Synthese von **5** über das entsprechende 1,3-Dithietan-1,3-dioxid und dessen Vakuum-Thermolyse (vgl. Lit.²⁾) ausschied. Versuche, **1** mit Zn/Cu -Paar in Sulfolan zu dehalogenieren, **2** während seiner Bil-



Man rührt weitere 0.5 h, trennt die organische Phase ab und entfernt ungelöstes Anthracen durch Filtration. Die organische Phase wird dreimal mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt durch Umkristallisieren aus Petrolether (Siedebereich 60–70°C) gereinigt. Man erhält 55.6 g (56%) eines farblosen Kristallpulvers vom Schmp. 163–164°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1463 cm^{-1} , 810, 800, 772, 758, 735, 655. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.53–6.97 (m, 8H), 5.29 (s, 1H), 5.26 (s, 1H). — MS (70 eV): m/z (%) = 374 (4) [M^+], 178 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{S}$ (376.1) Ber. C 51.09 H 2.68 Cl 37.70 S 8.53
Gef. C 51.04 H 2.70 Cl 37.56 S 8.52

16-Chlor-16-(trichlormethyl)-15-thiatetracyclo[6.6.2.0^{2,7}.0^{9,14}]tetradeca-2,4,6,9,11,13-hexaen-15-on (4): 2.0 g (5.3 mmol) 3 werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf 0°C gekühlt. Im Verlauf von 2 h tropft man eine Lösung von 1.1 g (5.3 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 10 ml CH_2Cl_2 zu. Man rührt weitere 2 h bei Raumtemp., filtriert und schüttelt das Filtrat mit NaHCO_3 -Lösung. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach Umkristallisieren aus Diethylether erhält man 1.4 g (67%) farblose Kristalle vom Schmp. 140–141°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1465 cm^{-1} , 1140, 1090, 818, 800, 772, 760, 743, 495. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.51–7.20 (m, 8H), 5.56 (s, 1H), 5.27 (s, 1H). — MS (70 eV): m/z (%) = 374 (0.2) [$\text{M}^+ - \text{O}$], 178 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{OS}$ (392.1) Ber. C 49.01 H 2.57 Cl 36.16 S 8.18
Gef. C 48.99 H 2.60 Cl 36.29 S 8.47

Chlor(trichlormethyl)sulfin (5): 0.7 g (1.8 mmol) 4 werden im Hochvakuum während 2 h mit einem Ölbad auf 180°C erhitzt. Ab ca. 150°C beginnt das Produkt in die angeschlossene, auf –196°C gekühlte Falle überzudestillieren. Das Sulfin wird durch Umkondensieren im dynamischen Hochvakuum in eine auf 0°C gekühlte Falle gereinigt; Ausb. 0.30 g (78%) einer hellgelben Flüssigkeit vom Sdp. 166°C (Zers.). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1170 cm^{-1} , 1065, 1000, 890, 795, 760, 510, 445. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 185.0 (s), 89.7 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 212 (5) [M^+], 164 (79) [C_2Cl_4^+].

$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{OS}$ (213.9) Ber. C 11.23 Cl 66.30 S 14.99
Gef. C 11.40 Cl 66.27 S 15.13

CAS-Registry-Nummern

1: 5940-94-3 / 3: 132566-10-0 / 4: 132566-11-1 / 5: 132566-12-2 / Anthracen: 120-12-7

¹⁾ B. Zwanenburg, B. G. Lenz in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.) 4. Aufl., Bd. E 11, S. 911, Thieme, Stuttgart 1985.

²⁾ W. Sundermeyer, *Synthesis* 1988, 349.

³⁾ H. Fritz, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1757.

⁴⁾ B. Schuler, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 123 (1990) 177.

⁵⁾ A. Senning, M. A. Chevallier, B. Jensen, *Sulfur Lett.* 3 (1985) 177.

⁶⁾ E. A. Laifa, M. F. Abdel-Megeed, A. B. A. G. Ghattas, B. Jensen, A. Senning, *Sulfur Lett.* 5 (1987) 153.

[39/91]

Heft 5 wurde am 3. Mai 1991 ausgegeben.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1991 — Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Heinrich Nöth, München (Teil A), Prof. Dr. Henning Hopf, Braunschweig (Teil B). Redaktion: Dr. Robert Temme, Weinheim.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Hans Dirk Köhler, Dr. Hardy G. Sehr), Pappelallee 3, Postfach 101161, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber, Redaktion und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung. — This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editors and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.
Satz und Druck: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.

Printed on acid-free and low chlorine paper / Gedruckt auf säurefreiem und chlorarm gebleichtem Papier