

LUCRETIA ALMASI und ANDREI HANTZ

Die Arylschwefelchloride und ihre Molekularrefraktion

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Rumänischen Volksrepublik, Cluj

(Eingegangen am 4. Oktober 1960)

Synthese und Molekularrefraktionen bekannter und unbekannter Vertreter der Arylschwefelchloride werden angegeben. Aus den Werten der Molekularrefraktion wird die bisher unbekannte Refraktion der S—Cl-Bindung und der Bindungen der Atomgruppe C_{ar} —S—Cl berechnet.

Die Arylschwefelchloride werden als „sulfenylierende Agentien“ in der präparativen organischen Chemie vielfach angewandt, da mit ihrer Hilfe der Mercaptanrest eingeführt werden kann. Sie reagieren mit metallorganischen¹⁾ und mit bewegliche Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen²⁾ und addieren sich an Doppel- und Dreifach-Bindungen^{1,3)}. Ihre Reaktionsfähigkeit beruht auf der großen Beweglichkeit des an Schwefel gebundenen Chloratoms bzw. auf ihrer Fähigkeit, in Gegenwart nucleophiler Reagenzien RS^{\oplus} -Kationen abzuspalten.

Obwohl die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse bereits 1911 durch TH. ZINCKE⁴⁾ dargestellt worden sind, ist doch bis zur Gegenwart eine ziemlich geringe Anzahl synthetisiert worden. Über die Molekularrefraktion und die Dichte der Arylschwefelchloride finden sich in der Literatur keine Angaben. Auch der Brechungsindex ist nur von wenigen Vertretern bekannt⁵⁾, wahrscheinlich weil die Arylschwefelchloride feuchtigkeitsempfindlich, einige von ihnen wenig beständig und deshalb schwer zu handhaben sind.

Wir konnten nun auf reproduzierbare Weise den Brechungsindex und die Dichte von 16 Vertretern dieser Klasse (bekannten und unbekanntem) bestimmen und bringen in der vorliegenden Arbeit neben der allgemeinen Synthese der Arylschwefelchloride die Werte der Molekularrefraktion, aus welchen wir die bisher unbekannte Refraktion der S—Cl-Bindung berechnet haben.

Arylschwefelchloride werden durch Chlorieren des entsprechenden Thiophenols mit einer überschüssigen Chlormenge dargestellt^{5,6)}. Wir haben reine Arylschwefelchloride mit 80–90% Ausbeute durch Chlorieren mit der stöchiometrischen Chlor-

1) H. LECHER, F. HOLSCHNEIDER, K. KÖBERLE, W. SPEER und P. STÖCKLIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 409 [1925].

2) a) G. W. PEROLD und H. L. F. SNYMAN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2379 [1951]; b) L. ALMASI und A. HANTZ, Studii si Cercetări de Chimie Cluj **11**, Nr. 1, 135 [1960].

3) M. KHARASCH, CH. M. BUSS und I. SUMNER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3422 [1952]; W. L. ORR und N. KHARASCH, ebenda **75**, 6030 [1953]; M. KHARASCH und ST. Y. ASSONY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1081 [1953].

4) Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 769 [1911].

5) Org. Syntheses **7**, 52 [1956] (russische Ausgabe).

6) a) M. B. SPARKE, J. L. CAMERON und N. KHARASCH, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4907 [1953]; b) W. E. TRUCE und M. FR. AMOS, ebenda **73**, 3013 [1951].

menge erhalten. Es zeigte sich, daß die im Benzolkern negative Substituenten enthaltenden Arylschwefelchloride beständiger sind als die mit positiven Substituenten, da die elektronegativen Substituenten die Elektronendichte an der Bindung S—Cl vermindern und deshalb die Dissoziation des Chloratoms erschweren.

Die berechneten Molekularrefraktionen der S—Cl-Bindung und der Bindungen der Gruppe $C_{ar}-S-Cl$ wurden auf Grund der Additivität der von A. I. VOGEL und Mitarbb.⁷⁾ bestimmten Bindungsrefraktionen erhalten, unter Benützung der Mittelwerte der Bindungsrefraktionen für die D-Linie:

$C_{ar}-C_{ar}$	2.688	$C_{ar}-Cl$	6.64
$C_{ar}-C$	1.59	$C_{ar}-Br$	9.49
$C_{ar}-F$	1.48	$C_{ar}-S$	5.45
$C-H$	1.676		

Die mit R_D bezeichnete Refraktion der S—Cl-Bindung wurde nach der folgenden Gleichung berechnet:

$R_D = MR_D - (21.578 + R_{Dn})$, wobei MR_D die gefundene Molekularrefraktion (nach LORENTZ und LORENZ), 21.578 der Wert der Refraktion von 6 $C_{ar}-C_{ar}$ -Bindungen und einer $C_{ar}-S$ -Bindung ist. R_{Dn} ist die Summe der Bindungsrefraktionen der im Benzolkern befindlichen C—H-Bindungen und Substituenten.

Bei der Berechnung der Molekularrefraktion verwendeten wir die Additivität der Bindungsrefraktion und nicht der Atomrefraktion, da die Refraktion den Bindungselektronen zwischen den Atomen und nicht den Atomen selbst zuzuschreiben ist⁸⁾. Deshalb geben die auf Grund der Additivität der Bindungsrefraktionen berechneten Molekularrefraktionen die Beziehung zwischen dem additiven Schema und der Struktur der Verbindungen genauer wieder, als die aus der Additivität der Atomrefraktionen berechneten Refraktionen.

Da die Abweichungen von der Regel der Refraktionsadditivitäten⁹⁾ meistens bei Molekülen auftreten, die polarisierbare Elemente oder Gruppen wie Halogene, Schwefel, Carbonyl- und Sulfonylgruppe enthalten, berechnet man oft die Refraktion einer Atomgruppe, d. h. diejenige der Bindungen zwischen mehreren Atomen. Wegen des möglichen Einflusses der S—Cl-Bindung auf die Refraktion der nächstliegenden $C_{ar}-S$ -Bindung berechneten wir auch die Refraktion der Gruppe $C_{ar}-S-Cl$.

Aus Tab. 1 geht hervor, daß die Arylschwefelchloride der Additivitätsregel der Bindungsrefraktionen bis zu dem Grenzwert 0.42 gehorchen mit Ausnahme der Verbindungen, die im Benzolkern zwei Substituenten in *p*-Stellung enthalten. Bei wiederholten Bestimmungen der Molekularrefraktion ein und derselben Verbindung erhielten wir befriedigend übereinstimmende Resultate (in den Grenzen 0.01—0.1 schwankend).

Die maximale Differenz von 0.42 zwischen den Refraktionswerten verschiedener Arylschwefelchloride schreiben wir dem Einfluß der Substituenten auf die Polarisierbarkeit der S—Cl-Bindung zu.

⁷⁾ A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL, G. JEFFERY und J. LEICESTER, J. chem. Soc. [London] 1952, 514.

⁸⁾ R. SAYRE, J. Amer. chem. Soc. 80, 5438 [1958].

⁹⁾ H. TILLES, J. Amer. chem. Soc. 81, 714 [1959].

Tab. 1. Physikalische Konstanten von Arylschwefelchloriden, RSCl

R	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D gef.	R_D der S—Cl- Bindung	R_D der C _{ar} —S—Cl- Bindungen
C ₆ H ₅	61.5/5 55/3	1.6120	1.2520	40.15	10.19	15.64
4-FC ₆ H ₄	69/6 80/12	1.5795	1.3517	40.01	10.24	15.69
4-ClC ₆ H ₄	89/4 74/0.6	1.6290	1.4009	45.42	10.49	15.94
4-BrC ₆ H ₄	105/4 91/0.6	1.6547	1.6977	48.30	10.52	15.97
4-CH ₃ C ₆ H ₄	88/5 107/12	1.6025	1.1966	45.51	10.61	16.06
3.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	87/1.5 98/5	1.6055	1.1874	50.11	10.26	15.71
3.4-Cl ₂ C ₆ H ₃	89/0.5 80/0.1	1.6415	1.5372	50.14	10.25	15.70
3-CH ₃ (4-Cl)C ₆ H ₃	90/0.3 97/0.5	1.6165	1.3453	50.19	10.32	15.77
3-CH ₃ (4-Br)C ₆ H ₃	106/0.7 112/1	1.6408	1.6112	53.18	10.46	15.91
2.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	78/0.8 87/2	1.5980	1.1746	50.16	10.31	15.76
2-CH ₃ (4-Br)C ₆ H ₃	87/0.2 91/0.35	1.6448	1.6236	53.03	10.31	15.76
2.5-Cl ₂ C ₆ H ₃	83/0.3 85/0.4	1.6323	1.5402	49.47	9.58	15.03
2.5-Br ₂ C ₆ H ₃	118/4 112/1	1.6835	2.0650	55.57	9.99	15.44
2.5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	87/0.8 99/5	1.5941	1.1774	49.77	9.93	15.38
2-CH ₃ (5-Cl)C ₆ H ₃	103/4 96/1	1.6140	1.3555	49.66	9.79	15.24
2-CH ₃ (5-Br)C ₆ H ₃	95/0.1 99/0.2	1.6392	1.6268	52.56	9.84	15.29

Die Arylschwefelchloride mit einem oder zwei Substituenten im Benzolkern (mit Ausnahme der Verbindungen, welche diese zwei Substituenten in *p*-Stellung zueinander tragen) zeigen eine Exaltation der Molekularrefraktion im Vergleich zu dem im Benzolkern nicht substituierten Arylschwefelchlorid, die mit der Erhöhung der Elektropositivität der Substituenten wächst ($CH_3 > F$). Befinden sich im Benzolkern der Arylschwefelchloride zwei Substituenten in *p*-Stellung zueinander, so beobachtet man eine Verminderung des Molekularrefraktionswertes im Vergleich zu dem Werte des nichtsubstituierten Arylschwefelchlorids.

Auf Grund unserer experimentellen Befunde schlagen wir als Refraktionsmittelwert für die Bindung S—Cl 10.36 und für die Gruppe C_{ar}—S—Cl 15.81 vor.

Für die Phenylschwefelchloride mit zwei weiteren Substituenten in *p*-Stellung zueinander schlagen wir für die S—Cl-Bindung den Mittelwert 9.82, für die C_{ar}—S—Cl-Gruppe den Mittelwert 15.27 vor.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Herstellung der Arylschwefelchloride

In einen mit Rührer, Tropftrichter, Calciumchloridrohr und Thermometer *) versehenen Dreihalskolben, der sich in einer Kältemischung befand, wurden $\frac{1}{10}$ Mol des entsprechenden Thiophenols in 50 ccm wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff eingetragen. Eine Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol Chlor (7.09 g) in 100 ccm wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff ließ man unter Rühren zutropfen und rührte danach noch 1 Stunde weiter. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand unter vermindertem Druck abdestilliert. Ausb. 80–90% d. Th.

Alle Operationen wurden unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

Die physikalischen Konstanten wurden an der doppelt destillierten Verbindung bestimmt.

Tab. 2. Analysen der untersuchten Arylschwefelchloride, RSCl

R	Mol.-Gew.	% C		Analyse % H		% Cl		Literaturhinweise
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
C ₆ H ₅	144.6	49.83	50.06	3.48	3.74	—	—	10)
4-FC ₆ H ₄	162.6	—	—	—	—	21.80	21.61	2b)
4-ClC ₆ H ₄	179.1	40.24	40.30	2.25	2.61	—	—	6a)
4-BrC ₆ H ₄	223.5	32.24	32.50	1.80	2.06	—	—	6b)
4-CH ₃ C ₆ H ₄	158.6	53.00	53.26	4.44	4.70	—	—	5)
3.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	172.7	55.64	55.92	5.25	5.54	—	—	—
3.4-Cl ₂ C ₆ H ₃	213.5	33.75	34.03	1.41	1.83	—	—	—
3-CH ₃ (4-Cl)C ₆ H ₃	193.1	43.54	43.56	3.12	3.32	—	—	—
3-CH ₃ (4-Br)C ₆ H ₃	237.6	35.39	34.97	2.54	2.44	—	—	—
2.4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	172.7	55.64	55.65	5.25	5.37	—	—	—
2-CH ₃ (4-Br)C ₆ H ₃	237.6	—	—	—	—	14.93	14.73	—
2.5-Cl ₂ C ₆ H ₃	213.5	33.75	33.90	1.41	1.65	—	—	11)
2.5-Br ₂ C ₆ H ₃	302.4	23.82	24.34	0.99	1.35	—	—	—
2.5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	172.7	55.64	55.95	5.25	5.15	—	—	—
2-CH ₃ (5-Cl)C ₆ H ₃	193.1	43.54	43.20	3.13	3.12	—	—	—
2-CH ₃ (5-Br)C ₆ H ₃	237.6	35.39	34.92	2.54	2.49	—	—	—

*) Die Temperatur im Reaktionskolben soll -1° nicht übersteigen. Bei den Verbindungen, die zwei Methylgruppen im Benzolkern enthalten, wird bei -12° chloriert.

10) J. GOERDELER und J. VITT, Chem. Ber. **92**, 2563 [1959].

11) E. GEBAUER-FÜLNEGG, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2270 [1927].