

## EUGEN MÜLLER und ECKART W. SCHMIDT

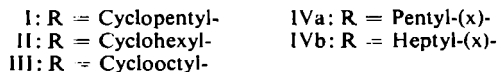
Photo-Sulfenchlorierung, III<sup>1a)</sup>**Photoreaktion gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Dichlordisulfan**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 27. März 1964)

Alkane und Cycloalkane werden mit Dichlordisulfan unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 250–400 nm zu Alkyl- bzw. Cycloalkyl-chlor-disulfanen (RSSCl) umgesetzt. Die Verbindungen werden wegen ihrer großen Zersetzlichkeit meist in Form von Derivaten isoliert.

Analog der Photo-Sulfenchlorierung<sup>1)</sup> entstehen bei der Belichtung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Dichlordisulfan die entsprechenden Alkyl- bzw. die bisher unbekanntenen Cycloalkyl-chlor-disulfane<sup>2)</sup>:



Da das Dichlordisulfan aber nicht nur unter Homolyse der Cl–S-, sondern auch unter Spaltung der –S–S-Bindung photolytisch wird (s. Reaktionsmechanismus S. 2624), gestalten die vielfachen Reaktionsmöglichkeiten das Bild des Reaktionsmechanismus ebenso unübersichtlich wie bei der Photo-Sulfenchlorierung mit Schwefeldichlorid<sup>3)</sup>. Beim Dichlordisulfan tritt als störende Nebenreaktion vor allem die photolytische Schwefelbildung in Erscheinung<sup>\*</sup>). Trotz dieser Schwierigkeiten gelingt es, das Cyclohexyl-chlor-disulfan in Substanz zu gewinnen und damit weitere Umsetzungen durchzuführen.

## A. PHOTOREAKTION VON DICHLORDISULFAN MIT CYCLOALKANEN BZW. ALKANEN

Zur Ausarbeitung dieser Reaktion wurde wieder das Cyclohexan herangezogen<sup>1)</sup>. Da S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Gegensatz zum SCl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur im Dunkeln stabil ist, braucht es nicht unmittelbar vor der Photoreaktion noch einmal destilliert zu werden; auch ist bei der Photoreaktion eine Kühlung entbehrlich. Die Photoreaktion mit Dichlordisulfan kann ebenfalls nicht bis zur stöchiometrischen Umsetzung nach Gl. (1)

<sup>\*</sup>) Diese Schwefelbildung verhindert auch eine photochemische Umsetzung mit Dichlortrisulfan.

1) a) II. Mitteil.: EUGEN MÜLLER und E. W. SCHMIDT, Chem. Ber. 97, 2614 [1964], vorstehend; b) I. Mitteil.: Chem. Ber. 96, 3050 [1963].

2) Alkyl-chlor-disulfane konnten bisher praktisch nur nach RSH + SCl<sub>2</sub> → RSSCl + HCl (F. FEHÉR und W. KRUSE, Chem. Ber. 91, 2528 [1958]) und CH<sub>3</sub>COSSR + Cl<sub>2</sub> → RSSCl + CH<sub>3</sub>COCl (H. BÖHME und G. v. HAM, Liebigs Ann. Chem. 617, 62 [1958]) hergestellt werden.

3) E. W. SCHMIDT, Dissertat. Univ. Tübingen 1964.

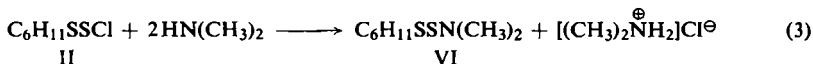
durchgeführt werden, da die entstehenden Alkyl- bzw. Cycloalkyl-chlor-disulfane unter dem Einfluß von Licht in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen zu schwer identifizierbaren Gemischen weiterreagieren. Ein Überschuß an Dichlordisulfan ist günstig, da er den entstehenden Crackschwefel in Lösung hält. Will man größere Mengen an Alkyl- bzw. Cycloalkyl-chlor-disulfanen herstellen, so ist es besser, ebenso wie bei der Photo-Sulfenchlorierung mit Schwefeldichlorid mit einer kontinuierlichen Anlage zu arbeiten <sup>1b)</sup>.

#### B. DER WIRKSAME SPEKTRALBEREICH

Die Photoreaktion von Dichlordisulfan mit Kohlenwasserstoffen läßt sich sowohl mit Quecksilber-Hochdrucklampen (z. B. S 81-Lampe der Quarzlampen Gesellschaft mbH Hanau) als auch mit kurzwellig emittierenden Leuchtstofflampen (z. B. Philips TL 40/05) durchführen. Entsprechend der kürzerwelligen Absorption des S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (λ<sub>max</sub> 265 nm) ist zu dessen Photoreaktion energiereicheres Licht erforderlich als beim SCl<sub>2</sub> (λ<sub>max</sub> 390 nm). Man verwendet daher Quarkühler für die Quecksilber-Hochdrucklampen.

#### C. IDENTIFIZIERUNG DER REAKTIONSPRODUKTE

Nach dem Belichten werden die überschüssigen Reaktionspartner bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum abdestilliert. Die verbleibende gelbe, zähflüssige, ähnlich den Sulfensäurechloriden übel riechende Flüssigkeit zersetzt sich bei Raumtemperatur im Lauf von zwei bis drei Stunden unter Dunkelfärbung und Chlorwasserstoffabspaltung. Beim Verdünnen der Rohprodukte mit Petroläther wird die Lösung unter Schwefelabscheidung trüb. Kleine Proben von Cyclohexyl-chlor-disulfan können im Hochvakuum unzersetzt destilliert werden, größere nur im Kurzwegapparat nach UTZINGER. Zur besseren Identifizierung werden die Cycloalkyl-chlor-disulfane in stabile Derivate übergeführt:



Hierbei eignet sich vor allem die Umsetzung mit Kaliumcyanid (s. Gl. 2) zur Identifizierung der Verbindungen und zur Bestimmung der Reinausbeuten (Tab. 1).

Die Umsetzung von rohem Reaktionsprodukt II mit Dimethylamin liefert Cyclohexyl-dimethylamino-disulfan (VI), das auch durch Vergleich mit einer authent. Substanz identifiziert wurde (s. Versuchsteil). Ferner kann die jodometrische Sulfensäureamid-Titration nach O. Foss<sup>4)</sup> auch zur Bestimmung von Alkyl- bzw. Cycloalkyl-dimethylamino-disulfanen herangezogen werden:



<sup>4)</sup> Acta chem. scand. 1, 307 [1947].

Tab. 1. Photoreaktion von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Cycloalkanen und Alkanen

	Kohlenwasserstoff g	S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> g	Lampe Belichtungszeit	Reaktionsprodukt		Reinausb. (Rhodanid) (%) bez. auf umgesetzt. RH S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
				HCl g	RSCN g		
Cyclopentan	280	155	S 81/Q 8 Stdn.	7	10	50	29
Cyclohexan	270	124	S 81/Q 8 Stdn.	6	12	63	48
Cyclooctan	327	104	S 81/Q 8 Stdn.	4	10	ca. 90	43
Cyclohexan	930	242	TL 40/05 12 Stdn.	15	55	73	51
Cyclooctan	950	286	TL 40/05 12 Stdn.	17	68	82	58
n-Pentan	714	334	TL 40/05 12 Stdn.	—	25	59	31
n-Heptan	914	374	TL 40/05 12 Stdn.	—	33	52	33

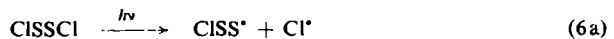
Eine gaschromatographische Untersuchung der Cycloalkyl-dimethylamino-disulfane war bisher wegen der vorzeitigen Zersetzung der Substanzen (bei 130° in der Kolonne) nicht möglich.

Bei der Photoreaktion mit n-Pentan und n-Heptan erhält man ein Gemisch der isomeren Alkyl-(x)-chlor-disulfane. Die Isomerenverteilung der entsprechenden Alkyl-rhodanide ist nach gaschromatographischer Untersuchung dieselbe wie bei der Photoreaktion mit Schwefeldichlorid <sup>1a)</sup>.

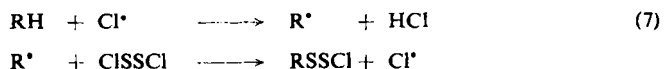
#### D. REAKTIONSMCHANISMUS

Es ist wahrscheinlich, daß die Photoreaktion von Dichlordisulfan mit gesättigten Kohlenwasserstoffen analog der Photo-Sulfenchlorierung und anderen X—Cl-Reaktionen <sup>3)</sup> einen radikalischen Verlauf nimmt.

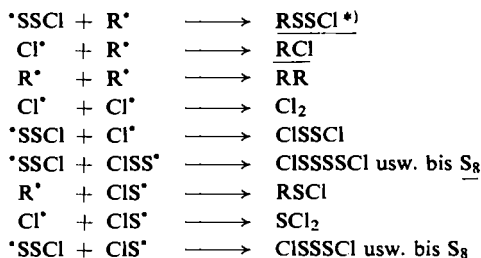
Als Primärreaktion wird ein CISSCl-Molekül photolysiert, wobei zwei Möglichkeiten offenstehen:



Den Reaktionsprodukten zufolge läuft die Reaktion nach Gleichung (6a) bevorzugt ab. Unter Chlorwasserstoffbildung entsteht aus Kohlenwasserstoff und dem Chloratom ein Alkyl- bzw. Cycloalkylradikal, das die Reaktionskette weiterträgt:



Folgende Abbruchreaktionen wären denkbar:



Von anderen Halogensulfanen reagiert das Dibromdisulfan unter Belichtung nur sehr langsam mit Cyclohexan (Tab. 2). Das zu erwartende Cyclohexyl-brom-disulfan läßt sich nicht isolieren, sondern nur über das Cyclohexylrhodanid (gaschromatographisch) indirekt nachweisen.

Tab. 2. Umsetzung von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{S}_2\text{Br}_2$ , gemessen an der Halogenwasserstoffentwicklung

Halogendisulfan	S 81-Lampe mit Glaskühler mMol HX/Stde.	S 81-Lampe mit Quarzkühler mMol HX/Stde.
$\text{S}_2\text{Br}_2$	1.3 HBr	1.5 HBr
$\text{S}_2\text{Cl}_2$	15 HCl	36 HCl

Die im Vergleich zum Dichlordisulfan 10- bis 20mal geringere Umsetzungsgeschwindigkeit beim Dibromdisulfan ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß das Bromatom die zur Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Cyclohexan erforderliche Energie nicht aufbringt \*\*).

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, der DIREKTION DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen/Rhein, und der QUARZLAMPEN GESELLSCHAFT MBH, Hanau, danken wir für die Unterstützung der Arbeiten.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Cyclohexyl-chlor-disulfan (II)*: 242 g Dichlordisulfan und 930 g Cyclohexan (Molverhältnis 1 : 6) werden in der bereits beschriebenen Apparatur<sup>1b)</sup> 12 Stdn. bei 10° mit einer Philips-TL 40/05-Leuchtstoffröhre belichtet, wobei 14.8 g Chlorwasserstoff gebildet werden. Nach Abdestillieren der überschüss. Reaktionsteilnehmer erhält man 105 g eines gelben, übelriechenden Reaktionsproduktes (II). Eine Probe davon zersetzt sich beim Erwärmen auf 80° ebenso wie Cyclohexan-sulfensäurechlorid. Bei rascher Arbeitsweise kann das Rohprodukt an einer leistungsfähigen Hochvakuumpumpe (ROOTS-Pumpe) destilliert werden, Sdp.<sub>0.05</sub> 58°, Ausb. 60 g (55%, bez. auf umgesetztes  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bzw. 90%, bez. auf umgesetztes  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ). Analyse wegen Zersetzlichkeit nicht möglich.

\*) Nachgewiesene Reaktionsprodukte sind unterstrichen.

\*\*\*) Die HBr-Bildung liefert im Gegensatz zur HCl-Bildung (103 kcal/Mol) nur 85 kcal/Mol, während zur Spaltung einer C—H-Bindung etwa 95 kcal/Mol erforderlich sind.

*Cyclohexylrhodanid (V)*: 25 g rohes *II* in 80 ccm Petroläther werden unter Rühren zu einer Dispersion von 40 g *KCN* in 150 ccm Petroläther und 150 ccm Äthanol getropft. Die Reaktion kommt oft erst nach Zutropfen von etwas Wasser in Gang. Zum Schluß gibt man noch 20 ccm Wasser zu, rührt 1 Stde., trennt die Phasen und extrahiert die untere nach Zugabe von ca. 300 ccm Wasser mit Äther. Aus den vereinigten Extrakten und der oberen Phase erhält man 11 g *V* (70% d. Th.) vom Sdp.<sub>0.1</sub> 58°, das gaschromatographisch identifiziert wird.

*Cyclohexyl-dimethylamino-disulfan (VI)*: 20 g rohes *II* in 100 ccm Petroläther werden bei -10° zu 10 g *Dimethylamin* in 200 ccm Petroläther getropft, wobei *Dimethylammoniumchlorid* ausfällt. Aus dem Filtrat werden 7.0 g *VI* vom Sdp.<sub>0.05</sub> 60–70° erhalten, die nach O. Foss<sup>4)</sup> jodometrisch titriert werden:

Einwaage mg	Verbrauch ccm 0.01 <i>n</i> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2⊖</sup>	Gefunden mg
54.4	28.7	54.8
62.1	32.4	61.8

Brechungsindex  $n_D^{20}$  1.5330 und UV-Spektrum stimmen mit einer Vergleichssubstanz (vgl. S. 2627) überein.

*Cyclohexylmercaptan (VII)*: 20 g rohes *II*, 22 g Molybdänpolysulfid-Katalysatorpaste und 80 ccm Dioxan werden in einem 500-ccm-Schüttelautoklaven 4.5 Stdn. bei 140° mit 100 at *Wasserstoff* behandelt. Nach Abfiltrieren vom Katalysator werden 9.0 g *VII* vom Sdp.<sub>18</sub> 51° erhalten, das gaschromatographisch identifiziert wird. Ausb. 71% d. Th.

*Cyclopentylrhodanid über Cyclopentyl-chlor-disulfan (I)*: 280 g *Cyclopentan* und 155 g *Dichlordisulfan* werden 8 Stdn. in einer Belichtungsapparatur mit Kühlschlange (vgl. l. c.<sup>1b)</sup>) mit einer S 81-Lampe (Quarzkühler) belichtet. Der nach Abdestillieren des *Cyclopentans* erhaltene, noch stark S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-haltige Rückstand wird mit *KCN* umgesetzt und ergibt 10 g *Cyclopentylrhodanid* vom Sdp.<sub>18</sub> 90°, das gaschromatographisch identifiziert wird. Reinausb. 29%, bez. auf umgesetztes S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. 50%, bez. auf umgesetztes C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>.

*Cyclooctylrhodanid über Cyclooctyl-chlor-disulfan (III)*: 327 g *Cyclooctan* und 104 g *Dichlordisulfan* werden wie oben 8 Stdn. belichtet. Man erhält 10 g *Cyclooctylrhodanid* vom Sdp.<sub>0.001</sub> 70°, das gaschromatographisch identifiziert wird. Reinausb. 43%, bez. auf umgesetztes S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. ca. 90%, bez. auf umgesetztes C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>.

*Isonere Pentylrhodanide über isomere Pentyl-(x)-chlor-disulfane (IVa)*: 714 g *n-Pentan* und 334 g *Dichlordisulfan* werden 12 Stdn. mit einer Philips-TL 40/05-Leuchtstoffröhre belichtet. Man erhält 25 g der isomeren *Pentylrhodanide* vom Siedebereich 60–90°/20 Torr, Ausb. 31%, bez. auf umgesetztes S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. 59%, bez. auf umgesetztes C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, die gaschromatographisch identifiziert werden.

*Isonere Heptylrhodanide über isomere Heptyl-(x)-chlor-disulfane (IVb)*: 914 g *n-Heptan* und 374 g *Dichlordisulfan* werden 12 Stdn. mit einer Philips-TL 40/05-Leuchtstoffröhre belichtet. Man erhält 33 g der isomeren *Heptylrhodanide* vom Siedebereich 80–90°/0.1 Torr, Ausb. 33%, bez. auf umgesetztes S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. 52%, bez. auf umgesetztes C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, die gaschromatographisch identifiziert werden.

*Belichtung von Dichlortrisulfan und Cyclohexan*: 58 g frisch hergestelltes *Dichlortrisulfan* und 260 g *Cyclohexan* werden 5 Stdn. mit einer S 81-Lampe (Quarzkühler) belichtet. Schon nach 1 stdg. Belichtung ist auf dem Lampenkühler ein starker Crackbelag sichtbar, und das Reaktionsgemisch trübt sich. Bei der Aufarbeitung ist nur elementarer Schwefel vom Schmp. 116° zu erhalten.

*Belichtung von Dibromdisulfan und Cyclohexan:* 21 g frisch hergestelltes *Dibromdisulfan* und 110 g *Cyclohexan* werden 7 Stdn. mit einer S 81-Lampe (Quarzkühler) belichtet. Nach Abdestillieren von überschüss.  $C_6H_{12}$  und  $S_2Br_2$  erhält man 12 g dunkelrotes Öl, das sich in Petroläther nicht vollständig löst. Nach Umsetzung mit überschüss. *KCN* erhält man wenige Tropfen einer nach Rhodanid riechenden Flüssigkeit, in der sich *Cyclohexylrhodanid* gaschromatographisch nachweisen läßt.

*Cyclohexyl-acetyl-disulfan:* 45 g (0.40 Mol) *Cyclohexylmercaptan* in 200 ccm Äther werden bei 0° mit 43 g *Acetyl-chlor-sulfan* in 150 ccm Äther versetzt. Man erhält 51 g *Cyclohexyl-acetyl-disulfan* vom Sdp.<sub>0.02</sub> 74°,  $n_D^{20}$  1.5440,  $d_4^{20}$  1.1142, in 70-proz. Ausb.

$C_8H_{14}OS_2$  (190.3) Ber. C 50.48 H 7.41 S 33.69 Gef. C 50.61 H 7.44 S 33.48  
Mol.-Gew. 182 (nach BECKMANN in Benzol)

*Cyclohexyl-chlor-disulfan (II) aus Cyclohexyl-acetyl-disulfan:* 31 g *Cyclohexyl-acetyl-disulfan* in 150 ccm  $CCl_4$  werden bei  $-20^\circ$  mit einer gekühlten Lösung von 11.4 g *Chlor* in 100 ccm  $CCl_4$  versetzt. Nach Abziehen der Lösungsmittel i. Vak. bleibt *II* als gelbe Flüssigkeit zurück.

$C_6H_{11}ClS_2$  (182.7) Ber. Cl 19.45 Gef. Cl 19.2

*Cyclohexyl-chlor-disulfan (II) aus Cyclohexylmercaptan:* 18.4 g *Cyclohexylmercaptan* in 100 ccm Schwefelkohlenstoff werden bei  $-75^\circ$  zu 240 g frisch dest. *Schwefeldichlorid* getropft. Nach Abdestillation von überschüss.  $S_2Cl_2$  und entstandenem  $S_2Cl_2$  i. Vak. erhält man 26 g (89% d. Th.) *II*. Eine kleine Probe wurde bei  $35-55^\circ/0.05$  Torr destilliert;  $n_D^{20}$  1.5469.

$C_6H_{11}ClS_2$  (182.7) Ber. Cl 19.45 Gef. Cl 19.5

*Cyclohexyl-dimethylamino-disulfan (VI):* 21 g *II* aus vorstehendem Versuch werden, wie oben beschrieben, mit *Dimethylamin* umgesetzt. Man erhält 3.0 g *VI* vom Sdp.<sub>0.06</sub> 54–58°,  $n_D^{20}$  1.5338.

$C_8H_{17}NS_2$  (191.3) Ber. C 50.21 H 8.95 N 7.32 S 33.51  
Gef. C 50.84 H 8.54 N 7.66 S 33.4  
Mol.-Gew. 182 (nach BECKMANN in Benzol)