

Ulrich Hasserodt

Zur Chemie der Schwefelchloride, I

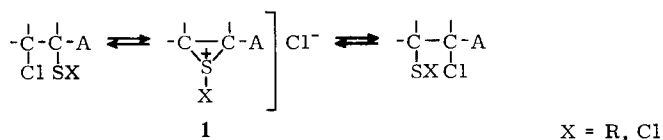
Die Reaktion von Schwefeldichlorid mit Acrylester und Acrylnitril sowie ihren Homologen

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven/Siegbreis

(Eingegangen am 10. November 1966)

Durch Addition von Schwefeldichlorid an die Doppelbindung von Methacrylsäureestern und Methacrylnitril entstehen die entsprechend substituierten β -Chlor-alkan-sulfonylchloride. Die Stellung des Chlorsulfonyl-Substituenten zur Alkoxy-carbonyl- bzw. Nitril-Gruppe wurde bestimmt. In einer Reihe von nucleophilen Substitutionsreaktionen am Schwefel der beschriebenen Sulfonylchloride wurde keine Änderung der Isomerenverteilung in den Reaktionsprodukten festgestellt.

Über die Reaktion von SCl_2 mit den Estern der Acrylsäure sowie des Acrylnitrils und ihrer Homologen gibt es in der Literatur nur wenige Angaben. Die Methylester der Acrylsäure, der Crotonsäure und der Methacrylsäure liefern in 60–37-proz. Ausbeute mit SCl_2 2:1-Anlagerungsprodukte¹⁾. Während β,β -Dimethyl-acrylsäuremethylester und SCl_2 unter gleichen Bedingungen nur zu harzigen Produkten reagieren¹⁾, entsteht das 1:1-Additionsprodukt **2**, wenn mit einem Überschuß von SCl_2 gearbeitet wird²⁾. Bei der Anlagerung von SCl_2 wie auch von Alkyl- oder Arylsulfonylchloriden an Verbindungen >C=C-A besteht grundsätzlich die Möglichkeit, daß der Sulfonylrest in die α - oder β -Stellung zum Rest A tritt. Zwar ist bei einem elektronenentziehenden Rest A primär ein Eintritt des elektrophilen Restes XS^+ ($\text{X} = \text{R}, \text{Cl}$) in die α -Stellung zu erwarten, doch wurden in einzelnen Fällen (Acrylsäureester, $\text{X} = \text{R}$ ^{1,3)}) Reaktionsprodukte mit dem Sulfonylrest in der β -Stellung gefunden. Die



Bildung derartiger Isomere läßt sich über intermediäre Thiiranium-chloride **1**^{1,4)} erklären, deren Dreiring durch nucleophile Partner an zwei Stellen geöffnet werden

1) K. D. Gundermann und C. Burba, Chem. Ber. **94**, 2157 (1961).

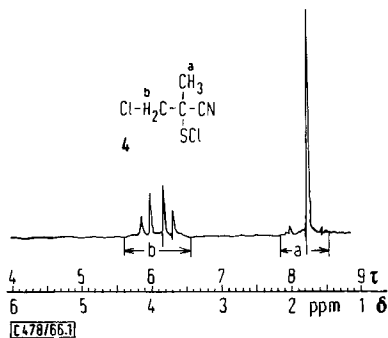
2) I. L. Knunyants, M. G. Linkova und P. G. Ignatenok, Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect. **1955**, 47, C. A. **50**, 1592 a (1956).

3) K. D. Gundermann und P. Huchting, Chem. Ber. **95**, 2191 (1962).

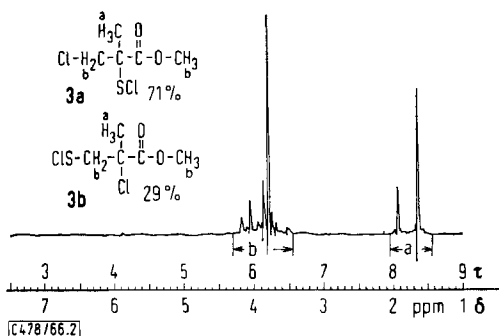
4) N. Kharash und C. M. Buess, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2724 (1949).

Die Strukturen der Sulfenylchloride und ihrer noch zu beschreibenden Derivate wurden auf kernmagnetischem Wege festgelegt⁷⁾.

In der Annahme, daß — wenigstens in erster Näherung — die Einflüsse verschiedener Substituenten auf die magnetischen Abschirmungsparameter additiv sind⁸⁾, wurden aus weit über tausend Gleichungen für Alkane die Effekte zahlreicher Substituenten berechnet⁹⁾. Auf Grund dieser „Shift-Inkrement“ wurde die Strukturzuordnung der Sulfenylchloride **3** und **4** getroffen.



Abbild. 1. NMR-Spektrum des 1-Chlor-2-cyan-propan-sulfenylchlorids-(2) (**4**) (CCl_4 , KIS 2, 90 MHz)



Abbild. 2. NMR-Spektrum des Isomerengemisches von 1-Chlor-2-methoxycarbonyl-propan-sulfenylchlorid-(2) (**3a**) und 2-Chlor-2-methoxycarbonyl-propan-sulfenylchlorid-(1) (**3b**) (CCl_4 , KIS 2, 90 MHz)

Während **4** durch sein NMR-Spektrum als das fast reine Isomere 1-Chlor-2-cyan-propan-sulfenylchlorid-(2) (Abbild. 1) identifiziert wurde, erwies sich das Anlagerungsprodukt aus SCl_2 und Methacrylsäure-methylester als ein Gemisch der Isomeren **3a** (71%) und **3b** (29%). Das NMR-Spektrum von **3** (Abbild. 2) zeigt, daß die Signale der Methylprotonen der Isomeren **a** und **b** um etwa $0,3 \tau$ voneinander getrennt sind, was eine einwandfreie Bestimmung des Isomerenverhältnisses erlaubt.

⁷⁾ Herrn Dr. H. Weitkamp bin ich für die Interpretation der Spektren nach der Methode der „Shift-Inkrement“ und für weitere Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

⁸⁾ B. P. Daily und J. N. Shoolery, J. Amer. chem. Soc. 77, 39 77 (1959); H. Primas, R. Arndt und R. Ernst, Advances in Molecular Spectroscopy, Vol. 3, S. 1246, Pergamon Press, Oxford 1962.

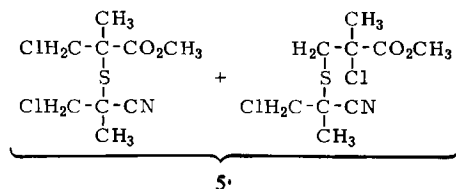
⁹⁾ H. Weitkamp, Privatmitteilung.

Die Struktur **2** für das Additionsprodukt aus SCl_2 und β,β -Dimethyl-acrylsäuremethylester konnte bestätigt werden. Sie war bereits auf Grund einer chemischen Beweisführung angegeben worden²⁾, deren Schlüssigkeit zweifelhaft erscheint¹⁾.

Aus den beschriebenen Experimenten muß der Schluß gezogen werden, daß generell die stärker elektronenziehende Cyangruppe die elektrophile Addition eines XS^+ -Ions an eine α,β -ständige Doppelbindung nicht zuläßt, es sei denn, deren Elektronenunterschub wird durch eine α -ständige Methylgruppe gemildert. Die bei den Nitrilen beobachtete Chlorierung wird auf einen radikalischen Mechanismus zurückgeführt. SCl_2 ist bei Raumtemperatur zu 16% in $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ dissoziiert.

Das Auftreten der Sulfenylchloride **2**, **3** und **4** kann durch zu geringe Reaktivität der ungesättigten Partner oder der Sulfenylchloride selbst erklärt werden, die eine Weiterreaktion zu Sulfiden verhindert.

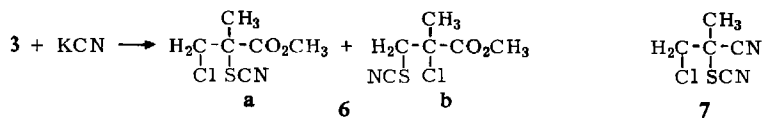
Die Reaktivität der Sulfenylchloride **3** und **4** gegenüber Methacrylnitril war gering: während **4** unter keinen Bedingungen mit Methacrylnitril reagierte, entstand mit **3** nach 45 Stdn. das gemischte Sulfid **5** in nur 15-proz. Ausbeute. Die gemischten Sulfide entstanden aus **3** bzw. **4** und Acrylsäure-äthylester in 36-proz. Ausbeute, wobei die Additionsstellen des Schwefels und Chlors am Acrylester nicht ermittelt wurden. In Übereinstimmung mit dem Reaktionsverhalten von SCl_2 reagierten die Sulfenylchloride **3** und **4** nicht mit Acrylnitril und Crotonitril.



Die beschriebenen Beobachtungen lassen darauf schließen, daß die Reaktivität der ungesättigten Verbindungen bestimmend für die Natur der Reaktionsprodukte ist.

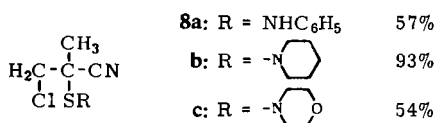
Die Sulfenylchloride wurden mit einer Reihe von nucleophilen Partnern umgesetzt und die Isomerenverteilung der entsprechenden Sulfensäurederivate kernmagnetisch bestimmt.

Die Umsetzung mit KCN verlief exotherm. Während **3** ein Gemisch isomerer Thiocyanate **6** in 78% Ausbeute lieferte, in dem sich das Verhältnis **a** : **b** wie 72 : 28 gegenüber **3a** : **3b** nicht geändert hatte, entstand aus **4** allein das Isomere **7**. Das Gemisch **6** ließ sich gaschromatographisch an einer 2-m-Siliconsäule trennen. Das kernmagnetisch ermittelte Verhältnis von **a** : **b** wurde bestätigt.

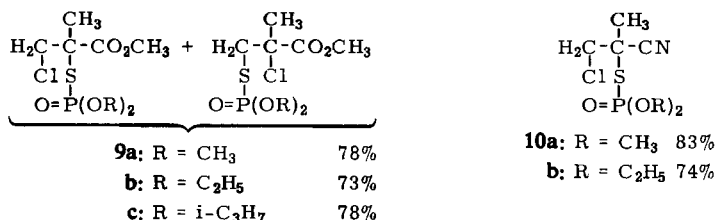


Die Reaktion der Sulfenylchloride **3** und **4** mit Aminen ergab in guten Ausbeuten Sulfensäureamide. Aus **4** entstanden die kristallinen Amide **8a** – **c**, wobei keine Hin-

weise für die Existenz der Isomeren mit endständiger Sulfensäureamidgruppe erhalten wurden. Die aus **3** erhaltenen Gemische isomerer Sulfensäureamide konnten nicht

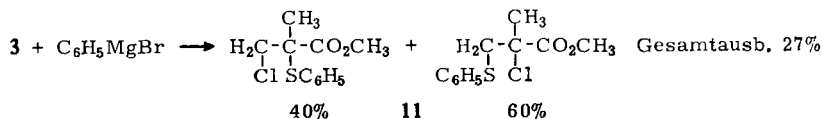


krystallisiert erhalten werden. Schließlich wurde durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion der Sulfonylchloride **3** und **4** mit Trialkylphosphiten eine Anzahl von Thiolphosphaten **9** und **10** hergestellt.



In allen Fällen wurden die gleichen Isomerenverhältnisse vorgefunden wie bei den eingesetzten Sulfonylchloriden.

Weniger übersichtlich scheint die Reaktion der Sulfonylchloride **3** und **4** mit Cyclohexen zu verlaufen. Obwohl es Hinweise dafür gibt¹⁰, daß bei der Addition von Sulfonylchloriden an Cyclohexen nur eines der beiden möglichen geometrischen Isomeren entsteht, ließen sich die NMR-Spektren der Sulfide aus **3** bzw. **4** und Cyclohexen nicht auf der Basis von zwei bzw. einem Isomeren deuten.



Die Gesamtausbeuten der Sulfide aus den Sulfonylchloriden **3** bzw. **4** und Grignard-Verbindungen, z. B. von **11**, lagen trotz vorsichtiger Reaktionsführung zu niedrig, als daß Veränderungen der Isomerenverhältnisse in den Reaktionsprodukten große Bedeutung beigemessen werden müßte.

¹⁰ N. Kharash, H. L. Wehrmeister und H. Tigerman, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1612 (1947).

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Herrn Chem.-Ing. K. H. Erf)

Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1. SCl_2 und Acrylsäure-äthylester

a) 20.6 g (0.2 Mol) SCl_2 wurden zu einer Lösung von 40 g (0.4 Mol) Acrylsäure-äthylester in 100 ccm absol. CCl_4 gefügt. Nach 46stdg. Stehenlassen bei 50° wurde i. Vak. fraktioniert, wobei neben 16.5 g Acrylsäure-äthylester (41 %) 22.3 g (37 %) eines 1 : 2-Additionsprodukts, Sdp._{0.05} 138–142°, erhalten wurden.

$C_{10}H_{16}Cl_2O_4S$ (303.2) Ber. C 39.61 H 5.23 Cl 23.39 S 10.58

Gef. C 39.68 H 5.32 Cl 22.83 S 10.79

b) Zu einer Reaktionsmischung wie unter a) wurden 0.7 g (5 Mol-%) Dimethylformamid gefügt. Das Gemisch wurde nach 24 Stdn. bei 40° fraktioniert und 34.5 g (57 %) des 1 : 2-Additionsproduktes erhalten.

c) 50 g (0.5 Mol) Acrylsäure-äthylester wurden unter Eiskühlung langsam in 154.5 g (1.5 Mol) SCl_2 eingetropft. Nach 47 Stdn. bei Raumtemp. wurde der Ansatz i. Vak. destilliert. 72.9 g (96 %, bez. auf Acrylsäureester) des 1 : 2-Additionsproduktes wurden erhalten.

2. SCl_2 und Methacrylsäure-methylester: Eine Lösung von 50.1 g (0.5 Mol) Methacrylsäure-methylester in 100 ccm absol. CCl_4 wurde mit 51.5 g (0.5 Mol) SCl_2 versetzt und das Gemisch nach 90stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. fraktioniert. Dabei ergaben sich 25.3 g (25 %) eines Gemisches von 1 : 1-Additionsprodukt, Sdp.₂₀ 110–112°, n_D^{20} 1.5020, das 71 % 1-Chlor-2-methoxycarbonyl-propan-sulfonylchlorid-(2) (3a) und 29 % 2-Chlor-2-methoxycarbonyl-propan-sulfonylchlorid-(1) (3b) enthielt (NMR-spektroskopisch ermittelt),

$C_5H_8Cl_2O_2S$ (203.1) Ber. C 29.57 H 3.97 Cl 34.92 S 15.79

Gef. C 29.86 H 3.99 Cl 35.17 S 15.39

und weiterhin 53.6 g (71 %) eines 1 : 2-Additionsproduktes, Sdp._{0.15} 132–139°.

$C_{10}H_{16}Cl_2O_4S$ (303.2) Ber. S 10.55 Gef. S 10.51

Ein Ansatz von 50 g (0.5 Mol) Methacrylsäure-methylester und 103 g (1 Mol) SCl_2 in 100 ccm CCl_4 lieferte nach 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. 63.2 g (62 %) an 3.

3. SCl_2 und Crotonitril: Ein Gemisch von 33.5 g (0.5 Mol) Crotonitril und 103 g (1 Mol) SCl_2 wurde nach 22stdg. Stehenlassen destilliert. Neben Ausgangsmaterial wurde eine Fraktion, Sdp.₁₃ 64–65°, n_D^{20} 1.4532, erhalten, die keinen Schwefel enthielt. Die gleiche Substanz (n_D^{20} 1.4560) wurde durch Chlorierung von Crotonitril in CCl_4 erhalten. Ausb. 30 % α,β -Dichlor-butyronitril.

4. SCl_2 und Methacrylnitril

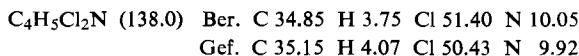
a) 67 g (1 Mol) Methacrylnitril und 206 g (2 Mol) SCl_2 ergaben nach 48stdg. Stehenlassen bei 60° 60.6 g (36 %) 1-Chlor-2-cyan-propan-sulfonylchlorid-(2) (4), Sdp._{0.4} 54.5°, n_D^{20} 1.5023.

$C_4H_5Cl_2NS$ (170.1) Ber. C 28.25 H 2.96 Cl 41.70 N 8.24 S 18.85

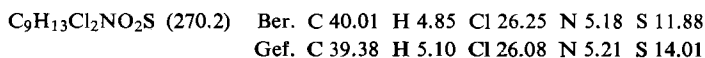
Gef. C 28.28 H 3.37 Cl 41.44 N 8.49 S 19.12

b) 6.7 g (0.1 Mol) Methacrylnitril und 12.4 g (0.12 Mol) SCl_2 wurden in einem geschlossenen Gefäß 94 Stdn. bei 50° gehalten. Die nachfolgende Destillation ergab 8.5 g (50 %) des Sulfonylchlorids 4.

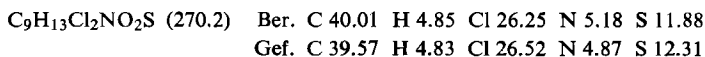
c) Ein Gemisch von 67 g (1 Mol) *Methacrylnitril* und 103 g (1 Mol) SCl_2 wurde nach 24 Stdn. bei Raumtemp. destilliert. Neben 46.9 g (28%) **4** wurden 21.8 g (37%) α,β -Dichlorisobuttersäurenitril, Sdp.₁₃ 60–61.5°, n_D^{20} 1.4600, erhalten.



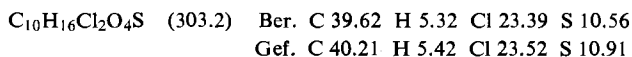
5. Gemisch von [2-Chlor-1-methyl-1-methoxycarbonyl-äthyl]-[2-chlor-1-methyl-1-cyan-äthyl]-sulfid und [2-Chlor-1-methyl-1-cyan-äthyl]-[2-chlor-2-methoxycarbonyl-propyl]-sulfid (**5**): Ein Gemisch von 20.3 g (0.1 Mol) **3** und 6.7 g (0.1 Mol) *Methacrylnitril* wurde nach 45 Stdn. bei Raumtemp. i. Vak. fraktioniert. Neben unverändertem Ausgangsmaterial (70% **3** und 79% *Methacrylnitril*) wurden 4.4 g (16%) **5**, Sdp._{0,7} 132–135°, n_D^{20} 1.5103, erhalten.



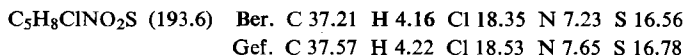
6. **3** bzw. **4** und *Acrylsäure-äthylester*: Ein Gemisch von 31.6 g (0.186 Mol) **4** und 18.6 g (0.186 Mol) *Acrylsäure-äthylester* wurde wie unter 5. umgesetzt und aufgearbeitet. Neben unverändertem Ausgangsmaterial (52% **4** und 56% *Acrylsäure-äthylester*) wurden 18.2 g (36%) des Additionsprodukts, Sdp._{0,5} 135–139°, n_D^{20} 1.5034, erhalten.



Die analoge Umsetzung von **3** mit *Acrylsäure-äthylester* ergab neben unverändertem Ausgangsmaterial (60% **3** und 61% *Acrylsäure-äthylester*) 21.9 g (36%) des Additionsprodukts, Sdp._{0,5} 130–134°, n_D^{20} 1.4940.

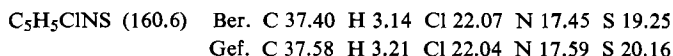


7. β -Chlor- α -thiocyanato-isobuttersäure-methylester (**6a**) und α -Chlor- β -thiocyanato-isobuttersäure-methylester (**6b**): 10 g (0.15 Mol) *KCN* wurden portionsweise zu einer Lösung von 20.3 g (0.1 Mol) **3** in 80 ccm Chloroform gefügt. Nach Beendigung der Wärmeentwicklung wurde 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und das Gemisch nach Abkühlen filtriert. Das Filtrat wurde dreimal mit 100 ccm Wasser gewaschen. Die Destillation der Chloroformphase ergab 15 g (77%) **6**, Sdp._{0,9} 104°, n_D^{20} 1.4930.

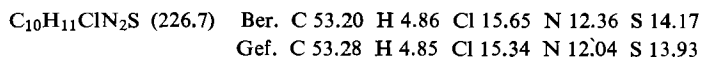


Das Gemisch **6** wurde im Gaschromatographen Perkin-Elmer E 8 (2-m-Siliconsäule SE 52, Temp. 125°, 2.5 l/Min. He) getrennt. Die Integration ergab ein Verhältnis **6a** : **6b** = 3 : 1.

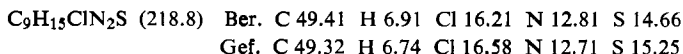
8. β -Chlor- α -thiocyanato-isobutyronitril (**7**): 34 g (0.2 Mol) **4** und 16.3 g (0.25 Mol) *KCN* wurden, wie unter 7. beschrieben, miteinander umgesetzt. Die Destillation ergab 19 g (59%) **7**, Sdp._{0,2} 98–99°, n_D^{20} 1.5078.



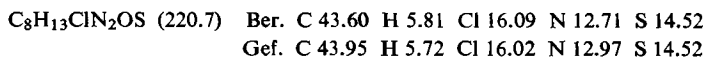
9. 1-Chlor-2-cyan-propan-sulfensäure-(2)-anilid (**8a**): Eine Lösung von 9.3 g (0.1 Mol) *Anilin* in 50 ccm Äther wurde langsam zu einer Lösung von 8.5 g (0.05 Mol) **4** in 50 ccm Äther gefügt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde der Niederschlag abgesaugt und das *Anilid* nach Verdampfen des Äthers aus Benzol/Petroläther umkristallisiert, Ausb. 6.4 g (57%), Schmp. 65°.



10. *1-Chlor-2-cyan-propan-sulfensäure-(2)-piperidid (8b)*: Die Darstellung erfolgte analog 9. Ausb. 10.3 g (93%), Schmp. 40° (aus Hexan).



11. *1-Chlor-2-cyan-propan-sulfensäure-(2)-morpholid (8c)*: Darstellung analog 9. Ausb. 6.9 g (54%), Schmp. 40° (aus Hexan).

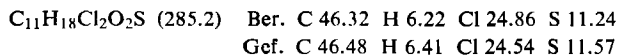


12. *Thiolphosphate 9 und 10 aus den Sulfenylchloriden 3 und 4 und Trialkylphosphiten*: In allen Fällen wurde 0.1 Mol des *Trialkylphosphits* langsam (starke Wärmeentwicklung!) zu einer Lösung von 0.1 Mol des jeweiligen *Sulfenylchlorids* in 50 ccm absol. Benzol gefügt und danach der Ansatz 1 Stde. zum Sieden erhitzt und sodann i. Vak. fraktioniert. Die Ergebnisse sind in der Tab. zusammengefaßt.

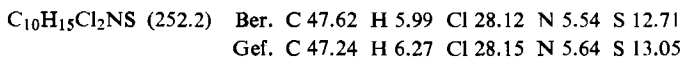
Dargestellte Thiolphosphate 10 sowie Thiolphosphatgemische 9

Thiolphosphate	Sdp./Torr	n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse					
				C	H	Cl	N	P	S
9a	128°/0.5	1.4872	C ₇ H ₁₄ ClO ₅ PS (276.9)	Ber. 30.37	5.09	12.81		11.21	11.58
				Gef. 32.15	5.37	12.82		11.04	11.62
9b	124.5°/0.45	1.4808	C ₉ H ₁₈ ClO ₅ PS (304.7)	Ber. 35.47	5.95	11.64		10.17	10.52
				Gef. 35.96	6.09	11.34		9.93	10.85
9c	134°/1	1.4728	C ₁₁ H ₂₂ ClO ₅ PS (332.8)	Ber. 40.01	6.74	10.82		9.46	9.78
				Gef. 40.65	6.96	10.93		9.68	9.74
10a	121.5°/0.4	1.4929	C ₆ H ₁₁ ClNO ₃ PS (243.7)	Ber. 29.75	4.55	14.79	5.74	12.71	13.16
				Gef. 30.08	5.05	15.01	5.88	13.06	13.33
10b	130°/0.8	1.4838	C ₈ H ₁₅ ClNO ₃ PS (271.7)	Ber. 35.40	5.60	13.04	5.19	11.36	11.80
				Gef. 35.13	5.72	13.55	5.47	11.22	11.97

13. *Addition des Gemisches von 1-Chlor-2-methoxycarbonyl-propan-sulfenylchlorid-(2) und 2-Chlor-2-methoxycarbonyl-propan-sulfenylchlorid-(1) (3) an Cyclohexen*: 8.2 g (0.1 Mol) *Cyclohexen* wurden so langsam zu einer Lösung von 20.2 g (0.1 Mol) **3** in 50 ccm absol. Benzol gefügt, daß die Reaktionstemp. 60° nicht überschritt. Anschließend wurde 5 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Die Destillation ergab 17.6 g (62%) eines 1:1-Additionsprodukts, Sdp._{0.55} 125°.



14. *Addition von 1-Chlor-2-cyan-propan-sulfenylchlorid-(2) (4) an Cyclohexen*: Die Darstellung erfolgte analog zu 13., wobei jedoch nur 2 Stdn. zum Sieden erhitzt wurde. Die Destillation ergab 19.8 g (79%) eines 1:1-Additionsprodukts, Sdp._{0.85} 132°.



Die gaschromatographische Untersuchung des Produktes (Perkin-Elmer Gerät E 8, 2-m-Siliconsäule SE 52, 165°) zeigte 2 Substanzen mit außerordentlich ähnlichen Retentionszeiten, die nicht vollständig trennbar waren.

15. *Isomerengemisch $\beta(\alpha)$ -Chlor- $\alpha(\beta)$ -phenylmercapto-isobuttersäure-methylester (11)*: Eine Lösung von 40.6 g (0.2 Mol) des Sulfonylchlorids **3** in 100 ccm Äther wurde langsam und unter Eiskühlung mit 0.2 Mol *Phenylmagnesiumbromid* in 250 ccm Äther versetzt. Nach 1stdg. Rühren wurden 200 ccm 10-proz. Ammoniumchloridlösung zugefügt und die äther. Phase 4 mal mit 100 ccm Wasser gewaschen. Die Destillation der trockenen Ätherlösung ergab 13.1 g (27%) **11**, Sdp._{0.1} 118–125°, n_D^{20} 1.5568, bestehend aus 60% der α -Chlor- β -phenylmercapto- und 40% der β -Chlor- α -phenylmercapto-Verbindung (NMR-spektroskopisch ermittelt).

$C_{11}H_{13}ClO_2S$ (244.75) Ber. C 53.98 H 5.35 Cl 14.49 S 13.17

Gef. C 54.18 H 5.26 Cl 14.42 S 13.83

16. *β -Chlor- α -äthylmercapto-isobutyronitril*: Die Lösungen von 0.2 Mol *Äthylmagnesiumchlorid* in 100 ccm Äther und von 134 g (0.2 Mol) des Sulfonylchlorids **4** in 80 ccm Äther wurden synchron in 500 ccm Äther eingetropft. Nach Abklingen der Reaktion wurde mit 200 ccm 10-proz. Ammoniumchloridlösung versetzt und die ätherische Phase viermal mit 100 ccm Wasser gewaschen. Die Destillation der getrockneten Ätherlösung ergab 9.5 g einer Fraktion, Sdp._{0.1} 41–43°, die sich gaschromatographisch (Gerät Virus Gasofract, 2.5-m-LAC-Säule, 125°) in 4 Substanzen auftrennen ließ. Die Hauptsubstanz (längste Retentionszeit) wurde ausgefroren und erwies sich bei der NMR-spektroskopischen Analyse als *β -Chlor- α -äthylmercapto-isobutyronitril*. Sie war zu etwa 45% im Ausgangsgemisch enthalten, was einer Ausb. von etwa 13% entspricht.

[478/66]