

Eberhard Leppin¹⁾ und Klaus Gollnick

Direkte Photolyse von Kohlenoxidsulfid in Alkanen in Gegenwart von Olefinen. Reaktionen von Singulett-Schwefelatomen; Bildung von Sulfiden und Disulfiden

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr

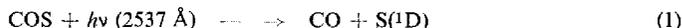
(Eingegangen am 9. März 1970)

Kohlenoxidsulfid wird in der flüssigen Phase zu Kohlenmonoxid und Singulett-Schwefelatomen, S(¹D), photolysiert ($\lambda_{\text{Anregung}} = 2537 \text{ \AA}$). Wie in reinen Alkanen, so reagieren S(¹D)-Atome auch in Gegenwart von Olefinen (Konz. = 0.3 Mol/l) hauptsächlich unter Einschlebung in die Alkan-C--H-Bindungen zu Mercaptanen. Diese werden durch längere Photolyse in H-Atome und Alkansulfenyl-Radikale zersetzt, wodurch es zur Bildung von Sulfiden und Disulfiden kommt. Norbornylalkylsulfide sind auf diese Weise präparativ leicht zugänglich. — Episulfide, die durch Addition sowohl von S(¹D) als auch von Triplett-Schwefelatomen, S(³P), an die Olefin-Doppelbindung gebildet werden können, entstehen nur in untergeordneten Ausbeuten.

Direct Photolysis of Carbonyl Sulfide in Alkanes in the Presence of Olefins. Reactions of Singlet Sulfur Atoms; Formation of Sulfides and Disulfides

Photolysis of carbonyl sulfide in solution at $\lambda_{\text{exc}} = 2537 \text{ \AA}$ results in the formation of carbon monoxide and singlet sulfur atoms, S(¹D), which insert into alkane C—H bonds to give mercaptans even in the presence of olefins (investigated up to olefin-conc. = 0.3 M). Prolonged irradiation leads to the photolytic decomposition of the mercaptans to H-atoms and alkanesulfenyl radicals and thus to the formation of sulfides and disulfides. Norbornyl alkyl sulfides are easily prepared by this method. — Episulfides may be formed by addition of S(¹D) as well as of triplet sulfur atoms, S(³P), to the olefinic double bond; the yields, however, are rather low under the experimental conditions used.

Die Gasphasenphotolyse des Kohlenoxidsulfids gemäß (1) und die Reaktionen



des so gebildeten atomaren Schwefels sind in den letzten Jahren ausführlich von Gunning, Strausz und Mitarbb.²⁾ untersucht worden.

Aber auch in der flüssigen Phase ist die photolytische Zersetzung des Kohlenoxidsulfids eine geeignete Quelle für atomaren Schwefel, wie wir kürzlich zeigen konnten³⁾.

¹⁾ Aus der Dissertation E. Leppin, Univ. Bonn 1969.

²⁾ H. E. Gunning und O. P. Strausz, Adv. Photochem. 4, 143 (1966); O. P. Strausz, The Reactions of Sulfur Atoms in Organosulfur Chemistry, Herausgeber M. J. Janssen, S. 11, Interscience Publishers, New York, N. Y. 1967.

³⁾ E. Leppin und K. Gollnick, Abstr. Papers, 157th Natl. Meeting Amer. chem. Soc., Minneapolis, Minn., April 13–18, 1969, ORGN 124.

Hierbei findet die Photolyse nach (1) und damit die Bildung von Singulett-Schwefelatomen, $S(^1D)$, mit einer Quantenausbeute von 0.9 statt, wenn COS in Alkanen, Alkoholen oder Acetonitril zersetzt wird⁴⁾.

Tatsächlich scheint die Photolyse von COS am besten zur Darstellung atomaren Schwefels geeignet zu sein, da nach bisherigen Erfahrungen Kohlenmonoxid gegenüber Schwefelatomen inert ist und daher bei der COS-Photolyse alle die Schwierigkeiten vermieden werden, denen man bei der Herstellung von S-Atomen durch Photolyse von Methylisothiocyanat⁵⁾ oder des Thiocyanat-Ions⁶⁾ infolge der Reaktivität von Isonitrilen bzw. Cyanid-Ionen gegenüber Schwefelatomen begegnet.

In Alkanen führt die COS-Photolyse neben CO und elementarem Schwefel zu Mercaptanen⁷⁾, die ausschließlich auf eine „Einschubreaktion“ von Singulett-Schwefelatomen in die C–H-Bindungen der Alkane zurückgehen⁴⁾. Im Gegensatz zur Gasphase (hier erfolgt die „Einschubreaktion“ statistisch)²⁾ verläuft diese Reaktion in Lösung selektiv, indem $S(^1D)$ -Atome in tertiäre C–H-Bindungen etwa doppelt so schnell „einschieben“ wie in primäre⁸⁾.

Triplet-Schwefelatome, $S(^3P)$, aber sind bei Raumtemperatur weder in der Gasphase²⁾ noch in der flüssigen Phase⁴⁾ in der Lage, in C–H-Bindungen „einzuschieben“. Sie entstehen in flüssiger Phase aus $S(^1D)$ durch Lösungsmittel-Desaktivierung und geben durch Dimerisation zu S_2 Anlaß zur Bildung elementaren Schwefels⁴⁾. In Alkoholen wie Methanol oder Äthanol sowie auch in Acetonitril findet keine C–H-„Einschiebung“ der primär gebildeten $S(^1D)$ -Atome statt, sondern ausschließlich die $S(^1D) \rightarrow S(^3P)$ -Umwandlung^{4,8)}; die Triplet-Schwefelatome lassen sich in diesen Lösungsmitteln durch Zusatz von Olefinen als Episulfide abfangen⁹⁾.

Reine Olefine scheiden als Lösungsmittel für die COS-Photolyse aus, da sie bei der Wellenlänge der Photolyse, 2537 Å, bereits zu stark absorbieren. COS selbst besitzt bei dieser Wellenlänge nur den relativ kleinen Absorptionskoeffizienten von $\epsilon = 2.5 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}^4$.

In der vorliegenden Arbeit wird nun über die Ergebnisse der COS-Photolyse in Alkanen in Gegenwart von Olefinen berichtet.

Direkte Photolyse von COS in Alkanen in Gegenwart verschiedener Olefine

Die Konzentration einer COS-gesättigten, 1 *m* Lösung von Cyclohexan in Cyclohexan beträgt etwa $[\text{COS}] = 0.68 \text{ Mol/l}^4$). Unter diesen Bedingungen wird das Licht der Photolysen-Wellenlänge, 2537 Å, praktisch ausschließlich von COS absorbiert (direkte COS-Photolyse). Belichtete man nun eine solche Lösung zwischen 5 und 20 Stdn., so war nach Entfernen von Lösungsmittel und Substrat das auf Grund der Gasphasenexperimente²⁾ erwartete Cyclohexanepisulfid nur als Nebenprodukt nachzuweisen. Als Hauptprodukte wurden Dicyclohexylsulfid und eine höhermolekulare Substanz (nach Molekulargewicht und Elementaranalyse $\text{C}_{24}\text{H}_{36-42}\text{S}_4$, nicht weiter

4) K. Gollnick und E. Leppin, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2217 (1970).

5) U. Schmidt, K. Kabitzke, I. Boie und Ch. Osterroht, Chem. Ber. **98**, 3819 (1965).

6) M. Luria und A. Treinin, J. phys. Chem. **72**, 305 (1968).

7) E. Leppin, K. Gollnick und G. Schomburg, Chromatographia **2**, 535 (1969).

8) E. Leppin und K. Gollnick, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2221 (1970).

9) E. Leppin und K. Gollnick, Chem. Ber. **103** (1970), im Druck.

untersucht) isoliert sowie in geringerer Ausbeute Dicyclohexyldisulfid und schließlich in Spuren Cyclohexanthiol und elementarer Schwefel (s. Tab. 1).

Tab. 1. Produktverteilung bei der COS-Photolyse in Cyclohexan in Gegenwart von Cyclohexen (1 *m*) nach 20stdg. Belichtungsdauer im Srinivasan-Griffin-Reaktor

Cyclohexenepisulfid	10%
Dicyclohexylsulfid	40%
Dicyclohexyldisulfid	10%
elementarer Schwefel	Spuren
Cyclohexanthiol	Spuren
Destillationsrückstand	
C ₂₄ H ₃₆ -4 ₂ S ₄	40%

In ähnlicher Weise wurden Langzeitbelichtungen von COS in Cyclohexan in Gegenwart von Cyclopenten, Hepten-(1), 2-Methyl-buten-(2) und Norbornen vorgenommen. Die hierbei als Hauptprodukte auftretenden Cyclohexylalkylsulfide wurden isoliert und zu den entsprechenden Sulfonen oxydiert, da sich letztere auf Grund ihrer charakteristischen Massenspektren besonders gut zur Identifizierung eignen¹⁰.

Hierbei treten als besonders charakteristische Bruchstücke die aus den Molekülionen C₆H₁₁SO₂-R'⁺ durch einfache bzw. doppelte Wasserstoffumlagerung entstehenden Ionen C₆H₁₁SO₂H⁺, R'SO₂H⁺ bzw. C₆H₁₁SO₂H₂⁺, R'SO₂H₂⁺ auf, wobei meist die doppelte Wasserstoffumlagerung begünstigt ist.

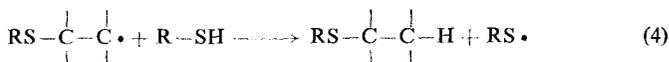
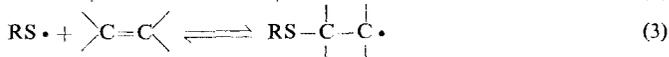
Tab. 2. Massenspektren der zur Charakterisierung der Sulfide dargestellten Sulfone (Hauptpeaks)

Sulfon*):		1	2	3	4	5
M ⁺	<i>m/e</i>	230	216	246	kein	242
	%	3	3	5	Molekülpeak	2
C ₆ H ₁₁ SO ₂ H ₂ ⁺	<i>m/e</i>	149	149	49	149	149
	%	11	12	7	26	7
C ₆ H ₁₁ SO ₂ H ⁺	<i>m/e</i>	148	148	48		148
	%	3	6	2		2
C ₆ H ₁₁ ⁺	<i>m/e</i>	83	83	83	83	83
	%	100	100	00	83	20
C ₆ H ₁₁ ⁺ - C ₂ H ₄	<i>m/e</i>	55	55	55	55	55
	%	32	35	41	48	30
C ₃ H ₅ ⁺	<i>m/e</i>	41	41	41	41	41
	%	15	28	21	28	37
R'SO ₂ H ₂ ⁺	<i>m/e</i>		135	165	137	161
	%	-	15	50	5	2
R'SO ₂ H ⁺	<i>m/e</i>		134	164	136	160
	%	-	3	3	3	3
R' ⁺	<i>m/e</i>		69	99	71	95
	%		36	4	100	100
R' ⁺ - C ₂ H ₄	<i>m/e</i>		-	-	43	67
	%		-	-	47	38

*): 1: Dicyclohexylsulfon; 2: Cyclopentylcyclohexylsulfon (R' = C₅H₉); 3: Heptylcyclohexylsulfon (R' = C₇H₁₃); 4: Isopentylcyclohexylsulfon (R' = C₅H₁₁); 5: Cyclohexylnorbornylsulfon (R' = C₇H₁₁).

¹⁰⁾ J. H. Bowie und D. H. Williams sowie S. O. Lawesson, J. Ø. Madsen, C. Nolde und G. Schroll, Tetrahedron [London] **22**, 3515 (1966); R. T. Aplin und K. Bailey, J. chem. Soc. [London] **B** 1967, 513.

Bei Langzeitbelichtungen muß man stets damit rechnen, daß die photochemisch primär gebildeten Produkte photochemisch weiterreagieren. Wie von uns bereits gefunden, führt die COS-Photolyse in reinem Cyclohexan zu Cyclohexylmercaptan in etwa 50proz. Ausbeute, bezogen auf den photolytisch erzeugten Singulett-D-Schwefel¹⁴). Nun fanden wir, daß auch schon sehr geringe Mengen Cyclohexylmercaptan, in Gegenwart von Olefinen bei 2537 Å photolysiert, die entsprechenden Cyclohexylalkylsulfide ergeben. Hierbei werden nach bekannten Mechanismen die Mercaptane zu H-Atom + Alkansulphenyl-Radikal photolytisch zersetzt, die Alkansulphenyl-Radikale an olefinische Doppelbindungen im Anti-Markownikow-Sinne addiert und die so entstandenen C-Radikale durch Dehydrierung, z. B. des Mercaptans, zu Sulfiden stabilisiert¹¹⁾:



Mit Norbornen als olefinischer Reaktionskomponente findet dabei die Alkansulphenyl-Radikal-Addition ausschließlich in *exo*-Stellung und ohne Wagner-Meerwein-Umlagerung statt¹²⁾.

Es lag daher nahe anzunehmen, daß bei unseren Langzeitbelichtungen Bildung und Zerfall von Mercaptanen der Sulfidbildung vorausgehen. Wir photolysierten daher COS in Alkanen wie Cyclohexan, Cyclopentan und *n*-Pentan in Gegenwart der in Tab. 3 angegebenen Olefine unter stark reduzierter Belichtungszeit (ca. 2 Stdn.) und ermittelten die nun auftretenden Hauptprodukte (etwa 80% der Gesamtreaktionsprodukte) auf gaschromatographischem wie auf massenspektrometrischem Wege.

Für die massenspektrometrischen Untersuchungen mußten die Ausgangsverbindungen (Alkan, Olefin und COS) destillativ vollständig entfernt werden, wobei auch die in geringen Mengen vorhandenen Reaktionsprodukte Episulfide und Mercaptane mitentfernt wurden. Höhermolekulare Anteile als Disulfide waren nach den Kurzzeitbelichtungen nur in Spuren vorhanden und wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie quantitativ aus dem nach Abdestillieren der Ausgangsmaterialien verbleibenden Destillationsrückstand entfernt.

Mit Ausnahme der Ansätze, die in Gegenwart von Norbornen durchgeführt wurden, sind in den Versuchen mit kürzerer Belichtungsdauer als Hauptprodukte Dicyclohexyldisulfid bzw. Dicyclopentylidisulfid gebildet worden, je nachdem ob die COS-Photolyse in Cyclohexan oder Cyclopentan vorgenommen wurde. Gemischte Sulfide des Typs R-S-OI-H (Tab. 3) treten hingegen nur in geringen Mengen auf. Daneben wurde in Cyclohexan stets Dicyclohexylsulfid in kleiner Ausbeute erhalten. Im Falle der Norbornen-Versuche dagegen wurden in allen Lösungsmitteln (Cyclohexan, Cyclopentan und *n*-Pentan) von Anfang an die entsprechenden Alkylnorbornylsulfide zu etwa 80% der Gesamtprodukte gebildet; als Nebenprodukt ist hier nur das (in

¹¹⁾ F. W. Stacey und J. F. Harris, Jr., Organic Reactions, Vol. 13, S. 150, John Wiley, New York, N. Y., 1963; E. N. Prilezhaeva und M. F. Shostakovskii, Russian Chem. Rev. **32**, 399 (1963); W. A. Pryor, Mechanisms of Sulfur Reactions, McGraw-Hill, New York, N. Y., 1962; Ch. Walling, Free Radicals in Solution, John Wiley, New York, N. Y. 1957.

¹²⁾ G. D. Brindell und S. J. Cristol, Organic Sulfur Compounds, Herausgeber N. Kharasch, Vol. 1, S. 121, Pergamon, Oxford 1961.

Tab. 3. Produktverteilung bei der COS-Photolyse ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) in Alkanen in Gegenwart verschiedener Olefine nach zweistündiger Belichtungsdauer im Srinivasan-Griffin-Reaktor

0,05 Mol Olefin (Ol) in 150 cm Alkan (RH) als Lösungsmittel	Rohprodukt g	RSSR %	RSR %	RS-Ol-H %	weitere Produkte %	Nicht identifizierte Produkte (Peaks im GC) %
Cyclohexen in Cyclohexan	0,56	57		8	$C_{12}H_{22}S_3$ (?) 8	20 Peaks zu je 1–2% mehrere kleine Peaks
Cyclopenten in Cyclohexan	0,44	77	5			mehrere kleine Peaks
Cycloocten in Cyclohexan	0,41	67	16	7		mehrere kleine Peaks
2-Methyl-buten-(2) in Cyclohexan	0,37	40	20	15		12 kleine Peaks
Norbornen in Cyclohexan	1,20		2	87	$C_7H_{11}SC_7H_{11}$ 10	8 kleine Peaks
Cyclopenten in Cyclopentan	0,24	45		30	$C_5H_7SSC_5H_7$ 5	4 kleine Peaks zu je 2 1/2% + mehrere kl. Peaks
Norbornen in Cyclopentan	1,20			84	$C_7H_{11}SC_7H_{11}$ 14	mehrere kleine Peaks
Norbornen in n-Pentan	0,95			(3 Isom., 1 : 2 : 3) 78	$C_7H_{11}SC_7H_{11}$ 17	mehrere kleine Peaks

zwei stereoisomeren Formen auftretende) Dinorborylsulfid⁹⁾ bemerkenswert.

Diskussion

Unsere Ergebnisse lassen sich am besten unter der Annahme deuten, daß zunächst die nach (1) entstandenen Singulett-D-Schwefelatome in die C–H-Bindungen der als Lösungsmittel verwendeten Alkane unter Mercaptanbildung „einschieben“, daß darauf in einer zweiten photochemischen Reaktion die Mercaptane zu Alkansulfonyl-Radikalen nach (2) zersetzt werden¹³⁾, die dann unter Addition an die Olefine (3) und Kettentransfer (4) weiterreagieren bzw. nach (5) terminieren¹¹⁾.



Hierbei ist zunächst berücksichtigt, daß die Addition der S(1D)-Atome an die Doppelbindung der Olefine (Episulfidbildung) vernachlässigt werden kann. Bei der Reaktion von S(1D)-Atomen mit Cyclohexen, Cyclopenten und 2-Methyl-buten-(2) in der Gasphase wurde nämlich das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeit aller jeweils entstandenen Mercaptane zur Bildungsgeschwindigkeit des jeweiligen Episulfids zu etwa 0,7–0,8 gefunden²⁾. Wie wir zeigen konnten, verhalten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechender S(1D)-Reaktionen in der Gasphase und in der flüssigen Phase sehr ähnlich⁴⁾, so daß bei obigen Versuchen bei einem Konzentrationsverhältnis Alkan : Olefin von etwa 30 : 1 die Episulfidbildung keine Rolle spielen kann.

Da sowohl Reaktion (3) als auch (4) exotherm verlaufen, kann eine Kettenreaktion ablaufen¹¹⁾. Allerdings ist Reaktion (3) im allgemeinen so schwach exotherm, daß die Addition von Alkansulfonyl-Radikalen an C=C-Doppelbindungen bei Raumtemperatur reversibel ist, was sich unter anderem für Alkansulfonyl-Radikal-katalysierte *cis-trans*-Isomerisierung von Olefinen ausnutzen läßt¹⁴⁾.

Die Reversibilität von (3) ist unserer Meinung nach auch dafür verantwortlich, daß die Geschwindigkeit der Sulfidbildung (außer im Falle der Alkylnorbornylsulfid-

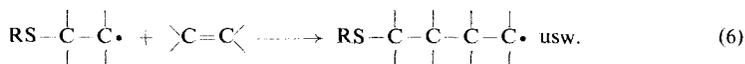
¹³⁾ J. G. Calvert und J. N. Pitts, Jr., Photochemistry, John Wiley, New York, N. Y., 1966.

¹⁴⁾ Ch. Walling und W. Helmreich, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1144 (1959); D. M. Graham, R. L. Mieville und C. Sivertz, Canad. J. Chem. **42**, 2239, 2250 (1964); K. Gollnick und G. Schade, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 689.

synthese) unter den angewendeten Bedingungen nur gering ist. Dies ist folgendermaßen zu verstehen: In den COS/Alkan/Olefin-Systemen kommt es zunächst nur zur Photolyse von COS und damit zur Bildung von S(1D)-Atomen und deren „Einschiebung“ in die C—H-Bindungen der Lösungsmittelmoleküle unter Mercaptanbildung. Da die Mercaptane bei 2537 Å einen wesentlich höheren Extinktionskoeffizienten als das COS besitzen, kommt es schon bei sehr kleinen Mercaptankonzentrationen wieder zu deren Photolyse nach (2). Dadurch wird also im System die Mercaptankonzentration stets sehr gering gehalten, wodurch wiederum Reaktion (4) nur mit geringer Geschwindigkeit ablaufen kann. Infolgedessen werden die meisten Alkansulfenyl-Radikale durch Rekombination (5) zum Disulfid abreagieren. Bei steigender Konzentration des so entstandenen Disulfids ($\epsilon \approx 200 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ bei 2537 Å¹⁵⁾ tritt nun eine dritte photolytische Reaktion, diejenige des Disulfids, ein, wodurch erneut Alkansulfenyl-Radikale entstehen¹³⁾. Obwohl die meisten von ihnen wieder rekombinieren werden, wird doch ein Teil von ihnen nach (3) an das Olefin addieren und das so gebildete Radikal mit einem geeigneten H-Donator zum Sulfid reagieren. Da hierfür die Lösungsmittel und auch die verwendeten Olefine schlechte H-Donatoren darstellen, kommt als H-Donator nun vor allem das Dicycloalkyldisulfid selbst infrage, welches im Gegensatz zum Cyclohexan (Cyclopentan) und den verwendeten Olefinen tertiäre C—H-Bindungen besitzt und damit am leichtesten zu dehydrieren sein sollte. Die dabei auftretenden tertiären Radikale können dann rekombinieren und so Anlaß zur Entstehung der ebenfalls beobachteten höhermolekularen schwefelhaltigen Produkte geben.

Das vom zugesetzten Olefin unabhängige Auftreten des Dicyclohexylsulfids führen wir auf die Reaktion zwischen Cyclohexylsulfenyl- und Cyclohexyl-Radikal zurück. Das in der Photolysereaktion (2) entstandene Wasserstoffatom kann mit einem Molekül Cyclohexan zu H₂ und Cyclohexyl-Radikal reagieren. Dieses Cyclohexyl-Radikal rekombiniert mit einem Cyclohexylsulfenyl-Radikal zum Dicyclohexylsulfid.

Einen weiteren Beweis für das intermediäre Auftreten von Alkansulfenyl-Radikalen sehen wir in folgenden Befunden: setzen wir COS-haltigen Cyclohexanlösungen polymerisationsfreudige Olefine wie z. B. Acrylnitril zu, so wird ein Polymeres mit 4,23 Gew.-% Schwefel gebildet. Dessen IR-Spektrum stimmte nahezu mit dem von Polyacrylnitril¹⁶⁾ überein, zeigte jedoch zusätzlich eine scharf ausgeprägte Bande bei 2854/cm sowie Banden bei 1023 und 995/cm, die auf vorhandene Cyclohexylgruppen hinweisen¹⁷⁾. Aus dem Schwefelgehalt errechnet sich eine Cyclohexylsulfenyl-Einheit auf etwa zwölf Acrylnitril-Einheiten. Offenbar haben hier nach dem Additionsschritt (3) Propagationsschritte gemäß (6) stattgefunden, die bei den anderen verwendeten Olefinen nicht zu beobachten waren.



¹⁵⁾ H. P. Koch, J. chem. Soc. [London] **1949**, 394.

¹⁶⁾ D. Hummel, Kunststoff-, Lack- und Gummi-Analyse, Tafelband, Tafel 355, Carl Hauser, München 1958; A. Bernas, R. Bensasson, I. Rossi und P. Barchewitz, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **59**, 442 (1962).

¹⁷⁾ M. St. Flett, Characteristic Frequencies of Chemical Groups in the Infra-Red, Elsevier, Amsterdam 1963.

Von allen untersuchten Alkenen eignet sich Norbornen bei weitem am besten zum Abfangen von Alkansulfenyl-Radikalen. Dies beruht sehr wahrscheinlich darauf, daß hier die Addition der Radikale an die Norbornendoppelbindung irreversibel verläuft.

Die große Reaktivität der Norbornendoppelbindung gegenüber Alkansulfenyl-Radikalen ist auch von anderen Autoren beobachtet worden: während sie gegenüber Trichlormethyl-Radikalen als nur fünfmal so reaktiv wie die Cyclohexendoppelbindung gefunden wurde¹⁸⁾, ist sie gegenüber *p*-Thiokresyl-Radikalen etwa 45 mal reaktiver als die Doppelbindung des Cyclohexens¹⁹⁾.

Auf die zu etwa 15% auftretende Dinorbornylsulfid-Bildung soll nicht näher eingegangen werden. Sie mag aber auch hier (zumindest zum Teil) auf einer Reaktion von Triplett-Schwefelatomen mit Norbornen zurückzuführen sein, denn bei der Photolyse von COS in Cyclohexan werden nur 50% der nach (1) entstehenden S(1D)-Atome zur Mercaptanbildung ausgenutzt, während die restlichen 50% zu S(3P)-Atomen deaktiviert werden⁴⁾. Diese bilden nun hauptsächlich elementaren Schwefel⁴⁾, können aber in Gegenwart reaktiver Olefine unter Episulfidbildung abgefangen werden^{3,20)}. In einer weiteren Arbeit⁹⁾ berichten wir über die Reaktionen von S(3P)-Atomen mit Norbornen.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte wurden nach Kofler bestimmt und sind korrigiert. IR-Spektren von Filmen zwischen KBr-Platten bzw. von KBr-Preßlingen wurden mit einem Gitterspektrographen der Fa. S. Brückl, München, aufgenommen. Zur Aufnahme von Massenspektren diente ein Atlas-CH-4-Massenspektrometer; flüchtige Proben wurden über den Gaseinlaß, feste Proben mit einer TO4-Ionenquelle gemessen. Die gaschromatographischen Analysen wurden mit den Geräten F 21 (Kapillarsäulen) und 116 (gepackte Säulen), Fa. Perkin-Elmer, Bodenseewerk, durchgeführt. Die Elementaranalysen führte Herr M. Beller, Göttingen, aus.

Belichtungen wurden ausgeführt 1. mit Hilfe einer 100 Watt Quecksilber-Niederdruck-Kaltkathoden-Lampe aus Vycor-Quarz der Fa. Gräntzel, Karlsruhe; Tauchlampenanordnung in von außen temperierten Gefäßen; 2. mit Hilfe eines photochemischen Reaktors nach Srinivasan-Griffin der Fa. Southern New England Ultraviolet Company, Middletown, Conn., ausgerüstet mit 16 Quecksilber-Niederdruck-Glühkathoden-Lampen aus Vycor-Quarz zu je 1,5 Watt; Reaktionslösung: in Quarzgefäßen mit Kühlfinger-Innenkühlung.

Die verwendeten *Alkane* wurden destilliert und anschließend über Säulen mit Al₂O₃ (Woelm, basisch, Akt.-St. I) laufen gelassen, wodurch Transparenz bei der Wellenlänge der Photolyse, 2537 Å, erreicht wurde.

Vor der Belichtung wurde COS (Matheson-Company, East Rutherford, N. J., USA) längere Zeit bis über die Sättigung hinaus in die zu belichtenden Lösungen eingeleitet, wodurch gleichzeitig der Sauerstoff vertrieben wurde. Die Belichtungsgefäße waren durch Gummiluftballons verschlossen, die zugleich der Aufnahme des entwickelten CO dienten.

Dicyclohexylsulfid

a) Ein Gemisch aus 460 ccm Cyclohexan und 48 ccm Cyclohexen wurde mit COS gesättigt und 5 Stdn. mit der Gräntzel-Lampe belichtet. Die schwach gelbe, nach Cyclohexylmercaptan riechende Lösung wurde im red. Wasserstrahlvak. bei 40° Badtemp. von den Ausgangsmaterialien befreit. Der Rückstand von ca. 5 ccm enthielt nur wenige % Cyclohexenepisulfid und

¹⁸⁾ M. S. Kharasch und H. N. Friedlander, J. org. Chemistry **14**, 239 (1949).

¹⁹⁾ S. J. Cristol und G. D. Brindell, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5699 (1954).

²⁰⁾ E. Leppin und K. Gollnick, Publikation in Vorbereitung.

Spuren Cyclohexylmercaptan (gaschromatographisch, 2 m Siliconöl DC 200 auf gepackter Säule, 160°, 60 ccm/Min. He). Bei weiterer Destillation im vollen Wasserstrahlvak. (12 Torr) destillierten nach Entfernung von restlichem Cyclohexan/Cyclohexen zunächst bei 45° 200 mg einer Fraktion, die überwiegend aus *Cyclohexenepisulfid* bestand (gaschromatographisch, Bedingungen wie oben). Es hinterblieben 2.0 g eines braunen Öls, das bei $4 \cdot 10^{-2}$ Torr destilliert wurde. Hierbei sublimierten zunächst wenige mg elementarer *Schwefel* (Schmp. 110°), dann folgten 3 Fraktionen:

Frakt. 1: 0.5 g, Sdp._{0.04} 48–49°, Bad 90°, n_D^{20} 1.5080;

Frakt. 2: 0.4 g, Sdp._{0.04} 58–63°, Bad 100–140°, n_D^{20} 1.5214.

Gef. Mol.-Gew. 202 (osmometr., Benzol) C 71.03 H 9.93 S 16.14

IR: 2927 (vs) 2850 (vs) 1447 (s) 1338 (m) 1297 (w) 1262 (s) 1198 (s) 1177 (w) 1075 (m) 1010 (m) 998 (s) 920 (w) 886 (s) 870 (w) 855 (w) 820 (m) 746 (m) 735 (m) 723 (m) 695/cm (w).

Frakt. 3: 0.2 g, Sdp._{0.04} 73–75°, Bad 150–160°, n_D^{20} 1.5418. Es hinterblieb ein zähflüssiger Destillationsrückstand: 0.9 g.

Gef. Mol.-Gew. 440 (osmometr., Benzol) C 62.8 H 7.74 S 25.6

Jede der drei Fraktionen enthielt laut Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G, Laufmittel Cyclohexan + 1% Äthanol) dieselben 2 Hauptkomponenten. Das IR-Spektrum von Frakt. 2 ist sowohl mit dem des Sulfids als auch mit dem des Disulfids vereinbar (beide IR-Spektren sind nach Lit.²¹⁾ außerordentlich ähnlich). Ein Vergleich der Brechungsindizes (Lit.²²⁾: (C₆H₁₁)₂S n_D^{20} 1.5143; (C₆H₁₁S)₂ n_D^{20} 1.5454) und die Siedepunkte sowie das Mol.-Gewicht und die Analyse der Frakt. 2 zeigen jedoch, daß die Fraktionen 1 und 2 hauptsächlich das Sulfid, Frakt. 3 hauptsächlich das Disulfid enthalten.

Zur weiteren Identifizierung wurde Frakt. 2 mit *KMnO*₄ in Eisessig zum *Dicyclohexylsulfon* oxydiert: Schmp. 128–132° (aus Petroläther) (Lit.²²⁾: 132°).

IR: 2927 (vs) 2860 (vs) 1450 (s) 1347 (w) 1327 (w) 1305 (s) 1295 (vs) 1280 (m) 1274 (s) 1260 (vs) 1217 (m) 1205 (w) 1180 (m) 1125 (vs) 1080 (w) 995 (w) 920 (w) 897 (m) 886 (m) 852 (m) 822 (m) 760 (m) 618 (vs) 537/cm (s).

Massenspektrum: s. Tab. 2.

C₁₂H₂₂O₂S (230.4) Ber. C 62.6 H 9.6 S 13.9 Gef. C 63.6 H 9.6 S 13.8

b) 20stdg. Belichtung von *COS* in einem Gemisch aus 135 ccm *Cyclohexan* und 15 ccm *Cyclohexen* mit Hilfe des Srinivasan-Griffin-Reaktors erbrachte 2 g Produkte. Die Produktverteilung war wie unter a) beschrieben.

Cyclopentylcyclohexylsulfid: 20stdg. Belichtung einer Lösung von 8 g *Cyclopenten* in 130 ccm *COS*-gesättigtem *Cyclohexan* ergab 2.0 g Rückstand, aus dem das *Sulfid*, Sdp._{0.05} 57–59°, n_D^{20} 1.517, destilliert wurde. *Permanganat*-Oxydation des Sulfids ergab das *Cyclopentylcyclohexylsulfon*: Schmp. 76–78° (aus Petroläther) (Lit.²³⁾: 71–72°).

IR: 2925 (vs) 2860 (s) 1450 (s) 1347 (w) 1330 (w) 1297 (vs) 1260 (vs) 1210 (w) 1180 (w) 1125 (vs) 996 (w) 920 (w) 905 (m) 890 (w) 850 (m) 820 (m) 760 (m) 700 (m) 615 (s) 605 (s) 540/cm (s).

Massenspektrum: s. Tab. 2.

C₁₁H₂₀O₂S (216.3) Ber. C 61.1 H 9.3 S 14.8 Gef. C 61.5 H 9.0 S 14.2

²¹⁾ N. Sheppard, Trans. Faraday Soc. 46, 429 (1950).

²²⁾ Beilstein, 3. Ergänzungswerk, Bd. 6, S. 48 ff.

²³⁾ W. E. Truce und J. P. Milonis, J. org. Chemistry 17, 1529 (1952).

Heptylcyclohexylsulfid: 20stdg. Belichtung von 10 g *Hepten-(1)* in 140 ccm *COS*-gesättigtem *Cyclohexan* im Srinivasan-Griffin-Reaktor ergab 2.0 g Rohprodukt. Destillation lieferte ein Material vom Sdp._{0.05} 85–87°, n_D^{20} 1.494. Oxydation ergab das *Heptylcyclohexylsulfon*: Schmp. 20°.

IR: 2920 (vs) 2860 (s) 1465 (s) 1450 (s) 1410 (w) 1375 (w) 1350 (m) 1297 (vs) 1265 (s) 1210 (w) 1180 (w) 1125 (vs) 1110 (s) 995 (m) 920 (w) 905 (w) 890 (m) 860 (w) 850 (m) 820 (m) 785 (w) 755 (w) 720 (w) 695 (w) 605 (s) 535 (m) 520/cm (m).

Massenspektrum: s. Tab. 2.

$C_{13}H_{26}O_2S$ (246.4) Ber. C 63.4 H 10.6 S 13.0 Gef. C 63.1 H 10.2 S 13.3

Isopentylcyclohexylsulfid: 20stdg. Belichtung von 10 ccm *2-Methyl-buten-(2)* in 180 ccm *COS*-gesättigtem *Cyclohexan* ergab 2.0 g Rohprodukt, aus dem durch Destillation ein *Sulfid*, Sdp._{0.05} 60–62°, gewonnen wurde. Oxydation mit *Permanganat* ergab ein öliges *Isopentylcyclohexylsulfon*: Massenspektrum s. Tab. 2.

Cyclohexylnorbornylsulfid: 10 g *Norboren* in 180 ccm *COS*-gesättigtem *Cyclohexan* wurden 5 Stdn. im photochemischen Reaktor belichtet. Entfernung der Ausgangsmaterialien ergab einen Rückstand von 1.4 g. Destillation lieferte das *Sulfid*: Sdp._{0.05} 75–77°. *Permanganat*-Oxydation des Sulfids führte zum *Cyclohexylnorbornylsulfon*: Schmp. 96–98° (aus Wasser).

IR: 2927 (vs) 2860 (s) 1453 (s) 1350 (w) 1315 (m) 1297 (vs) 1265 (vs) 1255 (vs) 1245 (m) 1210 (w) 1183 (w) 1163 (w) 1125 (vs) 1080 (w) 1045 (w) 1010 (w) 996 (w) 966 (w) 920 (w) 910 (m) 896 (w) 887 (w) 880 (m) 855 (m) 843 (m) 820 (w) 790 (w) 780 (w) 767 (m) 748 (w) 692 (m) 626 (s) 560 (m) 526/cm (m).

Massenspektrum: s. Tab. 2.

$C_{13}H_{22}O_2S$ (242.3) Ber. C 64.4 H 9.2 S 13.2 Gef. C 64.4 H 8.8 S 12.7

Belichtung von COS in Cyclohexan in Gegenwart von Acrylnitril: 10 g reinstes *Acrylnitril* wurden in 140 ccm *COS*-gesättigtem *Cyclohexan* 10 Stdn. im photochemischen Reaktor belichtet. Es fielen 600 mg eines farblosen Niederschlags aus, der mehrfach mit siedendem *Cyclohexan* digeriert wurde, um evtl. eingeschlossenen elementaren Schwefel herauszulösen. Nach Trocknung zeigte das Produkt einen Schwefelgehalt von 4.23%.

IR: 3450 (m, breit) 2930 (s) 2854 (m) 2245 (s) 1690 (w) 1630 (m, breit) 1450 (s) 1355 (m, breit) 1255 (m, breit) 1070 (m, breit) 1023 (m) 885 (w) 815 (w) 760 (w) 690 (w) 530/cm (m, breit).

Kurzzeitbelichtungen von COS in Alkanen in Gegenwart verschiedener Olefine: Belichtungsansätze, wie in Tab. 3 angegeben. Belichtungszeit: 2 Stdn. im photochemischen Reaktor. Ausgangsmaterial, evtl. entstandene Spuren von Episulfid und noch vorhandenes Mercaptan wurden i. Vak. abgezogen. Das jeweils hinterbleibende Öl (Mengenangabe in Tab. 3) wurde präparativ dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel PF 254, Merck, Laufmittel *Cyclohexan* + 1% Äthanol) von Spuren höhermolekularer Produkte gereinigt und direkt über den Gas-einlaß in das Massenspektrometer eingegeben.

Da die Molekülpeaks von Thioäthern und Disulfiden besonders ausgeprägt sind²⁴⁾ und im vorliegenden Fall kein Fragment-Ion die Massenzahl eines der in Tab. 3 angegebenen Molekül-Ionen besetzt²⁴⁾, liefert das Massenspektrum des Gemisches die Summenformel der Hauptbestandteile.

²⁴⁾ W. Benz, Massenspektrometrie organischer Verbindungen, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1969.

Die gaschromatographische Analyse (Gerät F 21, 25 m Stahlkapillarsäule mit Diäthylenglycoladipat-Polyester, 150°, 0.6 atü Ar, FID) ergab einen weiteren Beitrag zur Identifizierung auf Grund des Retentionsverhaltens der Komponenten (das Retentionsverhalten von *Dicyclohexyldisulfid*, *Dicyclohexylsulfid* und den *Dinorbornylsulfid*-Diastereomeren war durch Vergleich mit authent. Proben bekannt); die quantitative Zusammensetzung (Tab. 3) wurde aus den Flächenprozenten der gaschromatographischen Peaks ermittelt.

Kurzzeitbelichtung von Cyclohexylmercaptan in Cyclohexan in Gegenwart von Cyclohexen: 0.20 g *Cyclohexylmercaptan* wurden zusammen mit 4.1 g *Cyclohexen* in 150 ccm *Cyclohexan* 2 Stdn. unter Ausschluß von Luft belichtet ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$). Der nach destillativer Entfernung von Cyclohexan/Cyclohexen erhaltene Rückstand (0.6 g) enthielt laut Dünnschichtchromatogramm (Bedingungen wie oben) dieselben Komponenten wie das Produkt der COS-Belichtung (s. oben). Die nach präparativ-dünnschichtchromatographischer Abtrennung der hochmolekularen Anteile vorgenommene gaschromatographische Analyse (Bedingungen wie oben) ergab ebenfalls dieselben Peaks wie die des Produkts der COS-Belichtung. Hauptbestandteil des Gemisches ($\sim 70\%$) war *Dicyclohexyldisulfid*.

[86/70]