

Harald Sandmann und Marianne Baudler

Reaktion von Sulfurylchlorid mit Triäthylamin: einfache Darstellung von Diäthyl-(1.2.2-trichlor-vinyl)-amin

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 29. Oktober 1971)

■
Sulfurylchlorid (**1**) reagiert mit Triäthylamin (**2**) bereits bei -15° in Äther unter Chlorierung zu Diäthyl-(1.2.2-trichlor-vinyl)-amin (**3**), $2 \cdot \text{SO}_2$ und $2 \cdot \text{HCl}$. Daneben entsteht in geringer Menge das bisher nicht bekannte Diäthyl-(2.2.2-trichlor-äthyl)-amin-hydrochlorid (**4**). Ein Addukt aus **1** und **2** oder die Bildung von Äthylchlorid waren nicht feststellbar.

Reaction of Sulphuryl Chloride with Triethylamine: a Simple Method for the Preparation of *N,N*-Diethyl-(1.2.2-trichlorovinyl)amine

Sulphuryl chloride (**1**) reacts with triethylamine (**2**) even at -15° in ether to give the chlorination product *N,N*-diethyl-(1.2.2-trichlorovinyl)amine (**3**), $2 \cdot \text{SO}_2$, and $2 \cdot \text{HCl}$. Besides a small amount of the unknown *N,N*-diethyl-(2.2.2-trichloroethyl)amine hydrochloride (**4**) is formed. An adduct of **1** and **2** or the formation of ethyl chloride have not been observed.

■
Bei der Umsetzung von Sulfurylchlorid (**1**) mit H-aciden Verbindungen in Gegenwart von Triäthylamin (**2**) entsteht bereits bei der Zusammengabe von **1** und **2** momentan ein weißer Niederschlag. In der Annahme, daß es sich um ein Addukt der Reaktionspartner handle (da nämlich in der Literatur die Bildung stabiler Addukte von **1** mit tertiären Aminen gelegentlich erwähnt¹⁾, eine entsprechende Verbindung von **1** mit **2** aber noch nicht näher beschrieben worden ist), haben wir die betreffende Festsubstanz und die gesamte Reaktion eingehender untersucht.

Dabei stellte sich überraschenderweise heraus, daß der gebildete Niederschlag völlig schwefelfrei ist und aus reinem $2 \cdot \text{HCl}$ (Schmp. 253°) besteht. Bei der Umsetzung von **1** und **2** im Molverhältnis 1 : 2 fällt die Hälfte desamins als Hydrochlorid aus. Da die Befunde durch das angewendete Lösungsmittel (Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff) nicht beeinflusst werden, muß bei einem Teil des eingesetztenamins eine Chlorierung erfolgen.

Gibt man die Ausgangskomponenten allmählich bei Raumtemperatur oder unter Eiskühlung zusammen und rührt einige Zeit nach, so färbt sich das Reaktionsgemisch zunehmend dunkelbraun. Nach dem Abfiltrieren von $2 \cdot \text{HCl}$ und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein braunschwarzes, zähes Öl, dessen Aufarbeitung bzw. weitere Untersuchung Schwierigkeiten bereitet. Wird die Umsetzung dagegen bei

¹⁾ A. B. Burg und M. K. Ross, J. Amer. chem. Soc. 65, 1637 (1943).

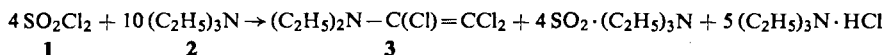
tieferer Temperatur (-15°) mit anschließender rascher Abtrennung von Niederschlag und Lösungsmittel vorgenommen, so erhält man ein bräunlich-gelbes flüssiges Rohprodukt, das destillativ weiter aufgetrennt werden kann.

Zunächst geht eine hellgelbe, bald dunkler werdende Flüssigkeit (Sdp.₁₅ 35°) über, die durch wäßrige Säure zu Schwefeldioxid und **2** zersetzt wird. Sie ist nach Analyse, IR-Spektrum und Vergleich mit einer authentischen Probe²⁾ das Addukt $2 \cdot \text{SO}_2$. Anschließend wird als Chlorierungsprodukt von **2** das Diäthyl-(1.2.2-trichlor-vinyl)-amin (**3**) vom Sdp.₁₅ 75° erhalten, das durch vollständige Elementaranalyse, IR-, ¹H-NMR- und Massenspektrum³⁾ charakterisiert wurde.

Bei der Destillation ist es zweckmäßig, zunächst rasch unter vermindertem Druck eine rohe Auftrennung vorzunehmen, da mit zunehmender Destillationsdauer und steigender Temperatur eine Zersetzung durch Nebenreaktionen erfolgt. Das in der ersten Fraktion noch enthaltene **3** läßt sich nahezu quantitativ durch Behandeln mit Eiswasser gewinnen. Dabei setzt sich **3** als spezifisch schwerere Phase rasch ab und kann unmittelbar in 95proz. Reinheit abgetrennt werden, während es bei der Destillation in der zweiten Fraktion zunächst in etwa 85proz. Reinheit anfällt. Zur Vermeidung einer Destillation wurde auch versucht, das flüssige Rohprodukt aus $2 \cdot \text{SO}_2$ und **3** unmittelbar mit Eiswasser aufzutrennen. Dabei erfolgt jedoch eine weitgehende Hydrolyse von **3**, desgleichen bei Anwendung von kalter, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung.

Im Anschluß an die Destillation der flüchtigen Reaktionsprodukte sublimiert aus dem Rückstand bei $120-130^{\circ}$ (Badtemperatur)/15 Torr noch eine kleine Menge farbloser Nadeln, die durch Elementaranalyse sowie IR-, ¹H-NMR- und Massenspektrum als das bisher nicht bekannte Diäthyl-(2.2.2-trichlor-äthyl)-amin-hydrochlorid (**4**) identifiziert wurden (Schmp. 165° nach Umkristallisieren aus Chloroform/Benzol). Die Bildung von Äthylchlorid oder eines Adduktes aus **1** und **2** war nicht feststellbar.

Nach den vorliegenden Ergebnissen findet bei der Reaktion von **1** mit **2** bereits bei sehr milden Bedingungen eine Chlorierung desamins statt. Da dieses gleichzeitig als Base in die Reaktion eingreifen kann, laufen in rascher Folge Substitutions- und Eliminierungsreaktionen ab, so daß die Gesamtumsetzung im wesentlichen durch die Reaktionsgleichung



beschrieben wird. Sehr wahrscheinlich entsteht intermediär Diäthyl-(1.2.2.2-tetrachlor-äthyl)-amin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CHCl}-\text{CCl}_3$, das durch Einwirkung von **2** unter Eliminierung von Chlorwasserstoff in **3** übergeht. Analog reagiert Tris-(1.2.2.2-tetrachlor-äthyl)-amin mit **2** zu Tris-(1.2.2-trichlor-vinyl)-amin⁴⁾. **3** sowie $2 \cdot \text{SO}_2$ liegen nach spektroskopischen Befunden bereits bei -15° im flüssigen Rohprodukt

²⁾ J. R. Bright und J. J. Jasper, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1262 (1943); L. C. Bateman, E. D. Hughes und C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] **1944**, 243.

³⁾ Herrn Dr. K. Glinka danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

⁴⁾ K. Grohe, E. Klauke, H. Holtschmidt und H. Heitzer, Liebigs Ann. Chem. **730**, 140 (1969).

vor, so daß **3** mit Sicherheit kein Thermolyseprodukt der destillativen Aufarbeitung ist. Das bei der primären Chlorierungsreaktion gebildete Schwefeldioxid wird als $2 \cdot \text{SO}_2$ gebunden.



3 ist erstmals durch Umsetzung von *N,N*-Diäthyl-trichloracetamid mit Trialkylphosphiten bzw. tertiären Phosphinen bei erhöhter Temperatur dargestellt worden⁵⁾. Die Reaktion von **1** mit **2** ermöglicht einen Zugang aus sehr einfachen Ausgangsverbindungen unter wesentlich milderen Bedingungen. Darüber hinaus läßt sich die entsprechende Umsetzung vermutlich auch auf andere Alkylamine übertragen.

Die Halogenierung von **2** (in Form des Salzes $2 \cdot \text{HCl}$) mit elementarem Chlor ist in den letzten Jahren bereits eingehender untersucht worden. Chloriert man in wasserfreier Schwefelsäure bei 80–100° in Gegenwart eines Kettenstarters, so entsteht in guter Ausbeute Diäthyl-(2-chlor-äthyl)-amin-hydrochlorid (**5**)⁶⁾. Läßt man Chlor auf $2 \cdot \text{HCl}$ oder **5** in Phosphor-oxid-chlorid bei UV-Bestrahlung und Temperaturen bis zu 110° bzw. 130° über längere Zeit einwirken, erhält man das Tris-(1.2.2.2-tetrachlor-äthyl)-amin, $\text{N}(\text{CHCl}_2-\text{CCl}_3)_3$ ⁴⁾. Die Chlorierung von **2** durch **1** erfolgt demgegenüber schon bei –15° in Lösung ohne UV-Bestrahlung oder Katalysator und führt unmittelbar zu dem halogenierten Vinylamin **3**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in trockener Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Ausgangssubstanzen und Lösungsmittel waren destilliert und (mit Ausnahme von Sulfurylchlorid) wie üblich getrocknet. IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Gitter-Spektrometer 457, ¹H-NMR-Spektren mit dem Jeol JNM-C-60 HL-Kernresonanz-Spektrometer und Massenspektren mit dem CH4-Gerät der Fa. Varian MAT aufgenommen.

Chlorierung von Triäthylamin (2) mit Sulfurylchlorid (1): Zu einer Lösung von 60.6 g (0.60 Mol) Triäthylamin (**2**) in 200 ccm Äther wurden bei –15° unter Rühren 32.4 g (0.24 Mol) Sulfurylchlorid (**1**), gelöst in 20 ccm Äther bei –78°, innerhalb von 1 Stde. zugetropft. Sofort fiel ein Niederschlag von $2 \cdot \text{HCl}$ aus, während sich die Lösung schwach gelblich färbte. Anschließend wurde bei –15° 10 Min. nachgerührt und von $2 \cdot \text{HCl}$ (34.8 g) abfiltriert. Beim Abziehen des Äthers aus dem Filtrat fielen weitere 6.2 g $2 \cdot \text{HCl}$ aus (Gesamtmenge 0.30 Mol), die ebenfalls abfiltriert und mit Äther gewaschen wurden. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieben 44 g etwas ätherhaltige, bräunlich-gelbe Flüssigkeit zurück. Bei der Destillation (15 Torr) über eine kurze Vigreux-Kolonnen gingen bei 35° 30.1 g $2 \cdot \text{SO}_2$ (gaschromatogr. 83 proz. rein) und bei 75° 2.5 g Diäthyl-(1.2.2-trichlor-vinyl)-amin (**3**) (gaschromatogr. 87 proz. rein) über. Bei Steigerung der Badtemperatur auf 120–130° sublimierten noch 0.5 g Diäthyl-

⁵⁾ A. J. Speziale und R. C. Freeman, J. Amer. chem. Soc. **82**, 903, 909 (1960).

⁶⁾ J. Kollonitsch, G. A. Doldouras und V. F. Verdi, J. chem. Soc. [London] **B** 1967, 1093.

(2.2.2-trichlor-äthyl)-amin-hydrochlorid (**4**), Schmp. (nach Umsublimieren) 163–164°, (nach Umkristallisieren aus Chloroform/Benzol 1:1) 164.5–165.5°. Der Destillationsrückstand (4.8 g) war schwarz und halbfest.

Die 35°-Fraktion wurde in Eiswasser (gleiches Vol.) gegeben, wobei sich 3.9 g **3** (gaschromatogr. 95proz. rein) abschieden. Nach erneuter Destillation der vereinigten Anteile von **3** Gesamtausb. 6.0 g (5%).

Eine kleinere Menge an **3** ergab sich, wenn das flüssige Umsetzungsprodukt ohne vorherige Destillation unmittelbar mit Eiswasser aufgetrennt wurde; Ausb. 4.8 g (4%).

2 · SO₂: C₆H₁₅NO₂S (165.3) Ber. C 43.59 H 9.15 N 8.47 S 19.40
Gef. C 43.63 H 9.07 N 8.62 S 19.47

3: C₆H₁₀Cl₃N (202.5) Ber. C 35.58 H 4.98 Cl 52.52 N 6.92
Gef. C 35.37 H 4.98 Cl 52.50 N 7.10
Mol.-Gew. 206 (osmometr. in CHCl₃ bei 25°)

IR (CsBr): 2973 ss, 2935 s, 2900 m, 2862 s Sch, 2841 m, 1677 schw, 1660 schw, 1606 m, 1458 s Sch, 1447 s, 1376 s, 1354 schw, 1338 m, 1321 schw, 1299 s, 1259 sschw, 1218 ss, 1183 schw, 1168 schw, 1150 schw, 1139 m, 1111 m Sch, 1089 s Sch, 1073 s, 1013 m, 1000 m, 972 sschw, 942 ss, 901 sschw, 893 sschw, 821 ss, 812 ss Sch, 783 s, 750 ss, 709 s, 642 schw, 625 schw, 581 m, 520 sschw, 502 sschw, 442 schw, 420 sschw, 390 schw, 345/cm schw.

¹H-NMR (100% mit TMS ext.): Übereinstimmung mit Literatur⁷⁾.

4: C₆H₁₃NCl₃]Cl (241.0) Ber. C 29.90 H 5.44 Cl 58.85 N 5.81
Gef. C 30.07 H 5.55 Cl 58.70 N 5.62

IR (CsJ, Preßling): 2955 ss, 2762 s, 2659 s, 1650 schwb, 1455 s, 1419 ss, 1400 s, 1361 m, 1339 m, 1320 m, 1306 s, 1300 s, 1289 m Sch, 1269 schw, 1173 schw, 1145 schw, 1121 schw, 1083 sschw, 1060 sschw, 1007 s, 999 s, 959 schw, 950 sschw Sch, 870 m, 849 s, 807 s, 793 m Sch, 754 s, 741 s, 710 ss, 609 m, 540 sschw, 531 schw, 502 sschw, 490 schw, 413 sschw, 387 sschw, 377/cm sschw.

¹H-NMR (10% in CDCl₃ mit TMS ext.): NH s τ -1.30, CH₂CCl₃ s 5.78, CH₂ (Äthylgruppe) q 6.43 mit *J* = 7.5 Hz, CH₃ (Äthylgruppe) t 8.43 mit *J* = 7.5 Hz.

Das Massenspektrum (20 eV) enthält folgende Fragmentionen: (C₂H₅)₂NCH₂CCl₃⁺ 203 (10), (C₂H₅)₂NCH₂CCl₂⁺ 168 (38), (C₂H₅)₂NHCH₂⁺ 87 (28), (C₂H₅)₂NCH₂⁺ 86 (100).

⁷⁾ D. Seyferth, M. E. Gordon und R. Damrauer, J. org. Chemistry **32**, 469 (1967).