

HCl-Abspaltung aus Ethansulfenylchlorid und Chlordimethylsulfid

Günther Maier^{*a}, Ulrich Flögel^a, Hans Peter Reisenauer^a, B. Andes Hess, Jr.^b und Lawrence J. Schaad^b

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität^a,
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen, F.R.G.

Department of Chemistry, Vanderbilt University^b,
Nashville, Tennessee 37235, U.S.A.

Eingegangen am 8. Mai 1991

Key Words: Matrix isolation / Elimination of HCl, photochemically / Flash pyrolysis / Calculations, ab initio / Photochemistry

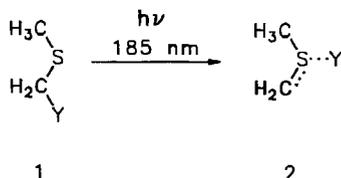
HCl Elimination from Ethanesulfenyl Chloride and Chlorodimethyl Sulfide

Thioacetaldehyde (**5**) is prepared by matrix photolysis of ethanesulfenyl chloride (**3**) or thiirane (**4**) and by flash pyrolysis of allyl ethyl sulfide (**6**). Matrix irradiation of **3** or **5** with 222-nm light results in a dehydrogenation, and a mixture of thiirene (**7**), ethynethiol (**8**), and thioketene (**9**) is formed. Flash pyrolysis

of chlorodimethyl sulfide (**1**) yields ethenethiol (**11**) together with thiirane (**4**), whereas ethanesulfenyl chloride (**2**) gives ethene under the same conditions. The identification of thioacetaldehyde (**5**) is based on the comparison between the experimental and calculated IR spectra.

Wie in voranstehender Arbeit gezeigt¹⁾ führt die Photoanregung von Chlordimethylsulfid (**1**) in Argon bei 12 K zu einem Photogleichgewicht mit dem Isomer **2**. In Fortführung dieser Untersuchung bot es sich an, auch das zu **1** strukturisomere Ethansulfenylchlorid (**3**) unter gleichen Bedingungen zu belichten. Ergänzend dazu war das pyrolytische Verhalten beider C₂H₅ClS-Spezies **1** und **3** von Interesse, bestand doch zumindest im Falle von **1** die Möglichkeit, durch die Kombination einer Blitzthermolyse mit sofortiger Matrixisolierung der Produkte das bis heute spektroskopisch nicht nachgewiesene „Thioformaldehyd-S-methylid“ (Methylsulfoniummethylid; **12**) zu fassen. Von Sulfenylchlorid **3** wurde erwartet, daß es unter analoger HCl-Abspaltung via Thiiran **4** vielleicht gleichfalls **12** liefern könnte.

Schema 1



Photolyse von Ethansulfenylchlorid (**3**)

Die bei der Photolyse von **3** in einer Argon-Matrix bei 12 K mit Licht der Wellenlänge 366 nm zu beobachtenden Veränderungen im IR-Spektrum zeigen, daß bei der Belichtung zwei neue Verbindungen entstehen. Die sehr breite und intensive Bande bei 2650–2400 cm⁻¹ rührt von abgespaltenem HCl her, das mit einem Donor, z.B. den freien Elektronenpaaren des Schwefel-Atoms, assoziiert ist (monomeres HCl absorbiert bei 2887.5 cm⁻¹; vgl. unten). Diese Vermutung wird durch matrixspektroskopische Untersuchun-

gen (in Argon)²⁾ von Spezies wie HCl·S(CH₃)₂ und HCl·S(C₂H₅)₂ gestützt. Auch hier erscheint die HCl-Bande sehr breit und zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Aufklärung über die Struktur der zweiten entstandenen Verbindung bringt der Vergleich (Tab. 1) mit den Matrixspektren, die wir bei der Photolyse von Thiiran (**4**) und der Pyrolyse von Allylethylsulfid (**6**) erhalten haben. Alle drei Edukte führen zur gleichen Spezies: Thioacetaldehyd (**5**).

Die Übereinstimmungen der aus **3**, **4** und **6** erhaltenen IR-Spektren (Tab. 1) sind evident. Die geringen Verschiebungen der Banden im IR-Spektrum des Photolysats von **3** können bequem so erklärt werden, daß aus **4** und **6** freier Thioacetaldehyd, aus **3** aber ein HCl-Addukt von **5** matrix-isoliert wird.

Unseres Wissens liegen für Thioacetaldehyd (**5**) bisher keine IR-Vergleichsdaten vor, da er unter Normalbedingun-

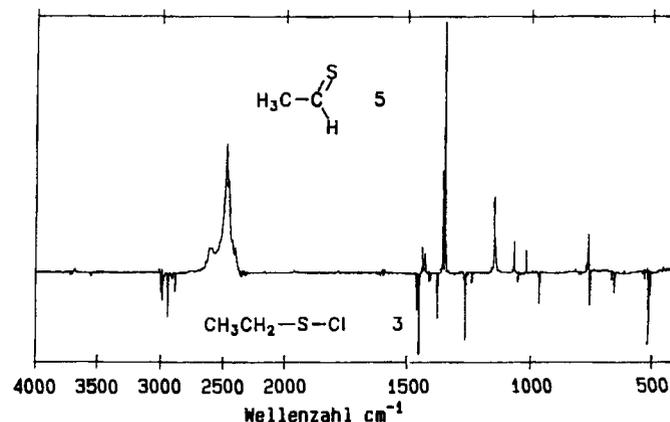
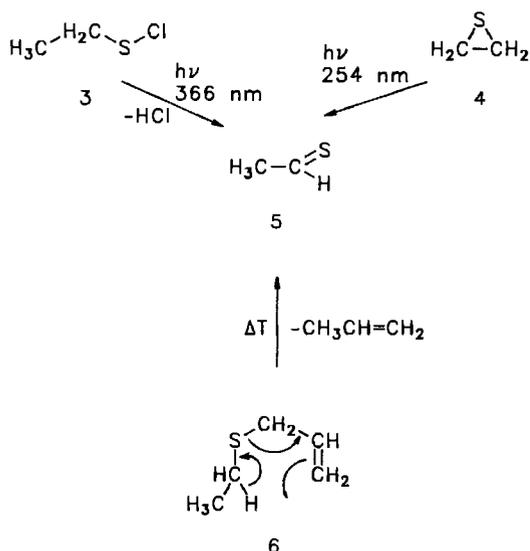


Abb. 1. Photolyse (100 min, 366 nm) von Ethansulfenylchlorid (**3**) [Differenzspektrum (belichtet – unbelichtet)]; oben: **5** · HCl; unten: **3**

gen nicht monomer existenzfähig ist. **5** ist aber photoelektronen-³⁾ und mikrowellenspektroskopisch⁴⁾ charakterisiert worden. Die Tatsache, daß es auf drei unabhängigen Wegen gelang, dasselbe Spektrum zu erhalten, sowie die gute Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum (Abb. 2), sollen Beweis genug dafür sein, daß die fragile Verbindung den monomeren Thioacetaldehyd (**5**) darstellt.

Schema 2



Tab. 1. Experimentelle und berechnete (MP2/6-31G*) Grundschwingungen [cm^{-1}] von Thioacetaldehyd (**5**); rel. Intensitäten (%) in Klammern

Photolyse von 3	Photolyse von 4	Pyrolyse von 6	ber.
3015.3 (3)	3010.4 (1)	3013.8 (3)	3224.8 (18)
— ^{a)}	2982.0 (1)	— ^{b)}	3169.2 (21)
— ^{a)}	2944.4 (21)	2940.5 ^{b)}	3155.4 (60)
— ^{a)}	2908.7 (2)	2904.8 (2)	3094.8 (11)
1439.2 (12)	1435.3 (21)	1435.3 (10)	1543.9 (15)
1428.1 (9)	1433.4 (11)	1433.4 (15)	1535.6 (32)
1357.2 (39)	1357.7 (50)	1365.7 (96)	1456.1 (83)
1349.0 (100)	1345.6 (100)	1349.5 (100)	1437.9 (100)
1148.4 (30)	1140.7 (47)	1146.0 (39)	1218.4 (50)
1068.4 (13)	1065.0 (11)	1067.0 (13)	1124.9 (6)
1019.7 (10)	1020.2 (11)	1022.1 (10)	1087.1 (12)
818.7 (3)	820.1 (3)	819.8 (2)	862.8 (9)
761.3 (17)	747.8 (55)	758.9 (13)	786.6 (57)
—	—	—	409.7 (4)
—	—	—	171.4 (0)

^{a)} Als Folge der Spektren-Subtraktion nicht deutlich erkennbar. —

^{b)} Überlappung mit Propen-Bande.

Bemerkenswert ist, daß im IR-Spektrum von **5** keine markante Bande auftritt, die der $\text{C}=\text{S}$ -Valenzschwingung zuzuordnen wäre. Anders als bei Carbonyl-Verbindungen fehlt bei Thio-Derivaten eine gruppenspezifische, intensive Absorption. Aus den berechneten Normalkoordinaten folgt, daß es im Falle von **5** keine lokalisierte $\text{C}=\text{S}$ -Streckschwingung gibt, sondern diese mit der Bewegung der Gerüstatome gekoppelt ist (die zugehörigen Banden erscheinen — bei der Darstellung von **5** aus **4** — bei 1140.7, 1065.0 und 820.1 cm^{-1}).

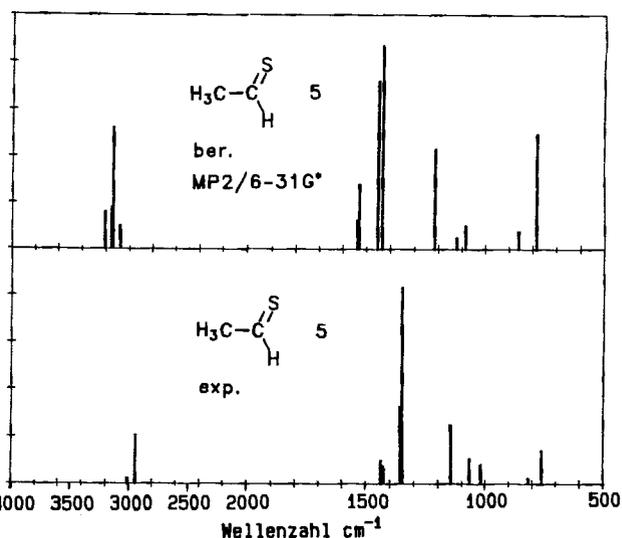


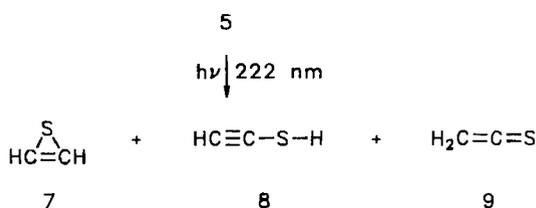
Abb. 2. Berechnete (MP2/6-31G*) und experimentelle (Daten siehe Tab. 1) Grundschwingungen von Thioacetaldehyd (**5**)

Im UV-Spektrum macht sich die Bildung von Thioacetaldehyd \cdot HCl (**5** \cdot HCl) durch ein Absorptionsmaximum bei 222 nm bemerkbar. Im langwelligen Bereich ist keine Absorption zu registrieren. Verursacht durch eine zu geringe Intensität des zu erwartenden $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs ist für matrixisoliertes **5** keine Farbe zu beobachten. Bestrahlt man das matrixisolierte Photolysat von **3** mit der 222-nm-Linie eines Excimerlasers, so nimmt das Maximum bei 222 nm stark ab, und auch im IR-Spektrum erkennt man ein nahezu vollständiges Verschwinden der Banden des Thioacetaldehyd \cdot HCl-Adduktes. Gleichzeitig entstehen die um zwei H-Atome ärmeren Verbindungen Thiiren (**7**), Ethinthiol (**8**) und Thioketen (**9**), die schon früher von Krantz und Lauren⁵⁾ beschrieben wurden. Dasselbe Ergebnis erhält man, wenn man **3** von vornherein einer Photolyse mit 222-nm-Licht unterwirft, wobei der Thioaldehyd **5** als Zwischenprodukt anzunehmen ist.

Bei langwelliger Sekundärbestrahlung (> 320 nm) des Gemischs von **7**, **8** und **9** läßt sich, wie berichtet⁶⁾, Thiiren (**7**) in seine stabileren Isomere Thioketen (**9**) und Acetylen-Derivat **8** überführen.

Die von uns für **7**, **8** und **9** beobachteten Bandenlagen sind gegenüber den angegebenen Literaturwerten unwesentlich verschoben, da die HCl-Moleküle nach wie vor im Matrixkäfig mit eingeschlossen sind. Die Ausbildung neuer Assoziat ist auch erkennbar an dem Auftreten einer großen Zahl von HCl-Banden. Komplexe von HCl und Acetylen-

Schema 3

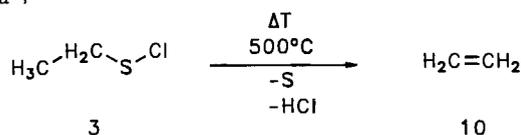


halogeniden (sowie von HF und Acetylen) in festen Edelmetallmatrizes sind samt ihren IR-Verschiebungen bekannt⁷⁾.

Pyrolyse von Ethansulfenylchlorid (3)

Die Beobachtung, daß bei der Photolyse von 3 Thioacetaldehyd (5) offenbar nur als Assoziat mit HCl anfällt, hat den Gedanken nahegelegt, durch eine Pyrolyse und anschließendes Abschrecken des Produkts diese Adduktbildung zu unterbinden. Im Argon-Strom sollte auf dem Weg zum Matrixfenster eine Trennung der beiden Moleküle erfolgen. Bei der Pyrolyse ist jedoch nur ein sehr geringer Umsatz zu beobachten. Thioacetaldehyd (5) bildet sich dabei nur in Spuren; als Hauptprodukte entstehen Ethen (10) und HCl.

Schema 4

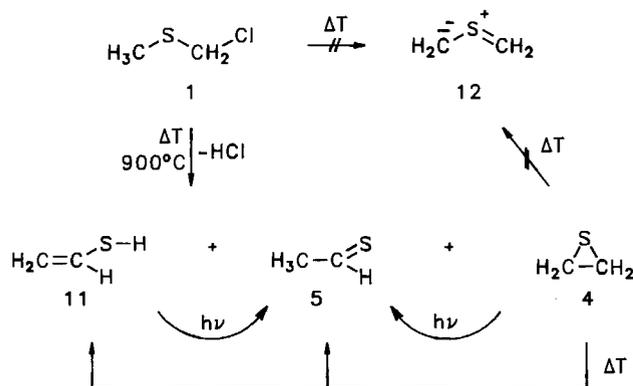


Pyrolyse von Chlordimethylsulfid (1)

Das Matrix-IR-Spektrum der Produkte der Pyrolyse von 1 bei 900 °C zeigt die intensivsten Signale bei 2887.5 und 1527.9 cm⁻¹, die auf monomeres HCl bzw. CS₂ – letzteres bildet sich vermutlich durch eine Oberflächenreaktion im Pyrolyserohr – zurückzuführen sind.

Hauptprodukt der Pyrolyse ist allerdings Thiiran (4). Darüber hinaus erkennt man eine Gruppe von recht intensiven Banden, die bei anschließender Belichtung mit einer Hg-Niederdrucklampe gleichmäßig, aber schneller als diejenigen von Thiiran (4), abnehmen. Dabei fällt das Verschwinden der stärksten Bande bei 1598.3 cm⁻¹, die Ethenthioaldehyd⁸⁾ (11) zuzuordnen ist, besonders ins Auge. Bei der Photoanregung des ungesättigten Thiols 11 entsteht daraus, wie auch aus Thiiran (4) (siehe oben), Thioacetaldehyd (5).

Schema 5



Neben 4 und 11 sind bei der Pyrolyse von 1 auch Thioacetaldehyd (5) und eventuell sogar das Ylid 12 (als Ringöffnungsprodukt von 4) zu erwarten. In der Tat erhält man – erkennbar an den bereits diskutierten Banden – als Nebenprodukt der Pyrolyse Thioacetaldehyd (5). Das Fehlen

der berechneten IR-Banden von Ylid 12⁹⁾ läßt andererseits den Schluß zu, daß diese Spezies bei der Pyrolyse von 1 nicht gebildet wird.

Die Ergebnisse der Thermolyse von 1 verdienen einen kurzen Kommentar: Die Bildung von Thiiran (4) überrascht, würde man doch eher ein offenkettiges Produkt erwarten. Liegt aber 4 vor, muß man auch Ethenthioaldehyd 11 erwarten, ist doch bekannt, daß „heißes“ Thiiran (4) die Umlagerung 4 → 11 eingeht¹⁰⁾. Die Tatsache, daß das erhoffte „Thioformaldehyd-S-methyld“ (12), der Grundkörper der von Huisgen¹¹⁾ intensiv untersuchten Thiocarbonylylide, nicht gefunden wird, zeigt, daß auch 4 nicht dazu neigt, bei 900 °C zu 12 zu isomerisieren. Offensichtlich wird, was anhand der Bindungsstärken (eine C–S- ist im allgemeinen schwächer als eine C–C-Bindung) verständlich ist, die Bindung zum Schwefel-Atom eher gebrochen. In der Tat entstehen, wie ein unabhängiger Versuch gezeigt hat, bei der Pyrolyse von Thiiran (4) bei 900 °C Ethen (10), Ethenthioaldehyd (11) und Thioacetaldehyd (5). Das heißt, Ylid 12 ist nicht stabil genug, um die Aktivierungsenergie für den Prozeß 4 → 12 entscheidend herabzusetzen. Dieses stimmt mit den in Abb. 3 aufgezeigten ab-initio-berechneten relativen Energien von 4, 5, 11 und 12 überein. Während sich 4, 5 und 11 nur wenig unterscheiden, liegt 12 doch um 198.4 kJ/mol höher als 4. McKee¹²⁾ hat E (kJ/mol)

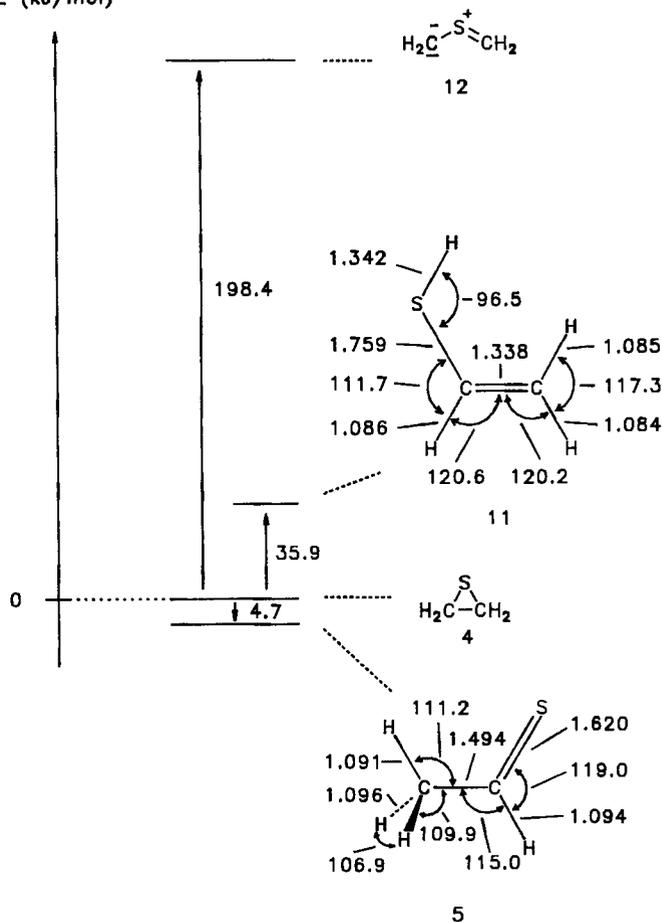


Abb. 3. Berechnete (MP2/6-31G*) relative Energien [kJ/mol] von Thioacetaldehyd (5) (E = -475.95142 a.u.), Ethenthioaldehyd (11) (E = -475.93593 a.u.) und „Thioformaldehyd-S-methyld“ (12) (E = -475.87401 a.u.) bezogen auf Thiiran (4) (E = -475.54961 a.u.)

andererseits für den homolytischen Bruch der C–S-Bindung in **4** einen geringeren Betrag von 158 kJ/mol (MNDO) berechnet. Setzt man voraus, daß ein derartiger Vergleich zwischen unterschiedlichen Rechenverfahren zulässig ist, wäre verständlich, warum **4** eher zu **11** und **5** anstatt zu **12** isomerisiert. Das Bild ist anders, wenn **12** gegenüber **4** durch geeignete Substitution stabilisiert wird. Solche Derivate von **12**, die im allgemeinen aus den entsprechenden Thiadiazolininen dargestellt werden^{11b)}, können in Konkurrenz zum irreversiblen Ringschluß zu den nach wie vor thermodynamisch günstigeren Thiiranen 1,3-dipolare Cycloadditionen eingehen. Es gibt sogar isolierbare Thiocarbonylylide, bei denen die Energie des Ylids niedriger liegt als die des zugehörigen Thiirans^{11b)}.

Abschließend sei auf eine Diskrepanz bezüglich des photochemischen Verhaltens von Thiiran (**4**) hingewiesen. Während es bei Bestrahlung in einer Argon-Matrix – wie oben beschrieben – in Thioacetaldehyd (**5**) übergeht, wird für die Gasphasen-Belichtung eine 90proz. Bildung von Ethen (**10**) berichtet¹³⁾.

Demnach ist das Photoverhalten von **4** außergewöhnlich stark von den Reaktionsbedingungen abhängig.

G. M., U. F. und H. P. R. danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Hilfe, B. A. H. und L. J. S. der *National Science Foundation* für die Bereitstellung (Instrument Grant CHE 8808018) eines Computers SCS-40 und alle Autoren der *NATO* (Grant CRG 900 351) für die Unterstützung der Zusammenarbeit zwischen den beiden Instituten.

Experimenteller Teil

$\text{ClCH}_2\text{SCH}_3$ ¹⁴⁾ (**1**) und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCl}$ ¹⁵⁾ (**3**) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Geräte zur Matrixisolierung der beschriebenen Verbindungen: Siehe Lit.¹⁾.

Matrixphotolysen: Aus einem auf -78°C gekühlten Vorratsgefäß wurde Ethansulfenylchlorid (**3**) 75 min zusammen mit einem hohen Überschuß an Argon auf ein 12 K kaltes CsI-Fenster gedampft und anschließend 100 min mit 366-nm-Licht (Hg-Hochdrucklampe, Gittermonochromator) bestrahlt (fast vollständiger Umsatz zu **5**). Danach wurde die Matrix 40 min mit der 222-nm-Linie eines Excimerlasers (Rep.-Rate 2 Hz) belichtet (fast vollständiger Umsatz zu **7**, **8** und **9**). Nachfolgend wurde noch einmal 30 min mit einer Hg-Hochdrucklampe [Kantenfilter > 320 nm (Schott KG1)] eingestrahlt (vollständige Umsetzung von **7** zu **8** und **9**). – Die Isomerisierung **4** \rightarrow **5** erfolgte durch Bestrahlung mit einer Hg-Niederdruck-Spirallampe (Vycor-Filter; 254 nm; Ar, 10 K, 7 h).

Kombination Blitzpyrolyse/Matrixisolierung: **3** wurde aus einem auf -78°C gekühlten Vorratsgefäß zusammen mit einem großen Überschuß an Argon 60 min durch ein 500°C heißes Quarzrohr (Durchmesser 10 mm, Länge der Heizzone 50 mm) verdampft und das Produktgemisch auf einem 12 K kalten CsI-Fenster abgeschreckt. – Mit **1** wurde analog verfahren (60 min bei -65°C verdampft, Pyrolysetemperatur 900°C ; nahezu vollständige Umsetzung, hauptsächlich zu **4** und **11**, wenig **5**), anschließend belichtete man 18 h mit einer Hg-Niederdrucklampe/Vycor-Filter (fast quantitatives Verschwinden von **4** und **11**). – Zur Propen-Abspaltung aus **6** unter Bildung von **5** leitete man ein Gasgemisch von Argon/Allylsulfid (500:1) durch einen 800°C heißen Ofen.

Rechnungen: Siehe Lit.¹⁾. Es wurden vollständige Geometrie-Optimierungen durchgeführt (MP2/6-31G*). Die optimierten Geometrien für **5** und **11** sind in den Formelbildern von Abb. 3 (Abstände [Å], Winkel [°]) angegeben. Abschließende Berechnungen (MP2/6-31G*) der Schwingungsfrequenzen bestätigten, daß beide Strukturen Minima auf der Potentialhyperfläche darstellen.

CAS-Registry-Nummern

1: 2373-51-5 / **3:** 1496-75-9 / **4:** 157-20-0 / **5:** 6851-93-0 / **5 · HCl:** 135513-87-0 / **6:** 5296-62-8 / **7:** 420-12-2 / **8:** 53750-02-0 / **9:** 18282-77-4 / **10:** 74-85-1 / **11:** 917-59-9

¹⁾ G. Maier, U. Flögel, H. P. Reisenauer, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2603; voranstehend.

²⁾ G. Maes, M. Graindouze, *J. Mol. Spectrosc.* **114** (1985) 280; G. Maes, *J. Mol. Spectrosc.* **114** (1985) 289; G. Maes, M. Graindouze, *J. Mol. Spectrosc.* **114** (1985) 410.

³⁾ H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, *Chem. Ber.* **115** (1982) 492.

⁴⁾ H. W. Kroto, B. M. Landsberg, *J. Mol. Spectrosc.* **62** (1976) 346.

⁵⁾ A. Krantz, J. Laurenti, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 486.

⁶⁾ A. Krantz, J. Laurenti, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 2730.

⁷⁾ L. Andrews, G. L. Johnson, B. Keisall, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3374; L. Andrews, G. L. Johnson, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3380.

⁸⁾ D. G. Lister, P. Palmieri, *J. Mol. Struct.* **48** (1978) 133.

⁹⁾ J. Fabian, B. A. Hess, Jr., private Mitteilung.

¹⁰⁾ ^{10a)} E. M. Lown, H. S. Sandhu, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 7164. – ^{10b)} A. G. Sherwood, I. Safarik, B. Verkoezy, H. A. Wiebe, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3000.

¹¹⁾ ^{11a)} Die Thiocarbonylylide sind für die Diskussion des Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloadditionen von besonderer Bedeutung: R. Huisgen, G. Mloston, E. Langhals, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6401; *J. Org. Chem.* **51** (1986) 4085. – ^{11b)} Zusammenfassung: R. Huisgen, C. Fulka, I. Kalwinski, L. Xingya, G. Merston, J. R. Moran, A. Pröbstl, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93** (1984) 511; dort zit. Lit.

¹²⁾ M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5059.

¹³⁾ E. M. Lown, K. S. Sidhu, A. W. Jackson, A. Jodhan, M. Green, O. P. Strausz, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 1089.

¹⁴⁾ W. E. Truce, G. H. Birum, E. T. McBee, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 3594.

¹⁵⁾ H. Brintzinger, M. Langheck, *Chem. Ber.* **86** (1953) 557.

[186/91]