

## Reaktionen von Trichlormethansulfenylchlorid mit Stickstoffverbindungen. VII.\* Bildung und Eigenschaften von 1,1-Bis-(trichlormethylmercapto)-2-(*N,N*-diäthylamino)-äthylen

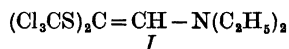
ALEXANDER SENNING<sup>a</sup> und PATRICK KELLY<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Chemisches Institut der Universität Aarhus, DK-8000 Aarhus C, Dänemark. <sup>b</sup>Chemisches Institut der Universität Newcastle, Newcastle/Tyne 1, England

Trichlormethansulfenylchlorid reagiert mit Triäthylamin in Abwesenheit reaktiverer Substrate unter Bildung von 1,1-Bis-(trichlormethylmercapto)-2-(*N,N*-diäthylamino)-äthylen *I*. Das Massenspektrum und das (temperaturabhängige) NMR-Spektrum von *I* wurden vermessen und interpretiert.

Trichlormethansulfenylchlorid wirkt bekanntlich sowohl chlorierend (z. B. gegenüber Alkanen) als auch sulfenylierend (z. B. gegenüber primären und sekundären Aminen, Amiden, Imiden usw.). Bei Sulfenylierungen mit Trichlormethansulfenylchlorid in homogener organischer Phase verwendet man üblicherweise Triäthylamin als Säureacceptor. Andererseits sollte man erwarten, dass aliphatische Amine von Trichlormethansulfenylchlorid verhältnismässig leicht in  $\alpha$ -Stellung chloriert werden. Bei der Sulfenylierung hinreichend reaktiver Substrate mit Trichlormethansulfenylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin erhält man oft gute Ausbeuten unter Bildung der theoretischen Menge Triäthylammoniumchlorid, das heisst also, dass keine nennenswerte Chlorierung des Triäthylamins stattfindet.

Wir konnten nun feststellen, dass Triäthylamin und Trichlormethansulfenylchlorid in Abwesenheit reaktiver Substrate miteinander reagieren und zwar unter Bildung von 1,1-Bis-(trichlormethylmercapto)-2-(*N,N*-diäthylamino)-äthylen *I*.

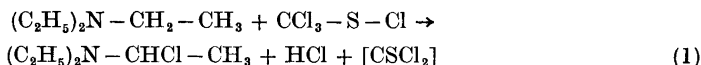


\* Vorläufige Mitteilung siehe Literaturzitat 1, 2, VI. Mitteilung siehe Literaturzitat 3, VIII. Mitteilung siehe Literaturzitat 10.

Da wir die isomeren Strukturen (*E*)-II und (*Z*)-II weder chemisch noch spektroskopisch ausschliessen konnten (siehe unten), wurde die Verbindung durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>4</sup> eindeutig als *I* identifiziert.

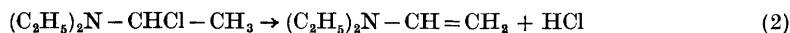


Als ersten Schritt der Bildung von *I* nehmen wir eine ionische  $\alpha$ -Chlorierung an.

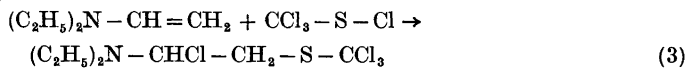


Unter den Reaktionsprodukten lässt sich Bis-(trichlormethyl)-disulfid, das man bei einer radikalischen Chlorierung in äquivalenten Mengen erwarten würde, nicht nachweisen.

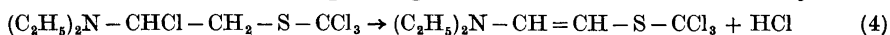
Im nächsten Schritt wird unter Bildung des reaktiven Diäthylvinylamins spontan Chlorwasserstoff abgespalten.



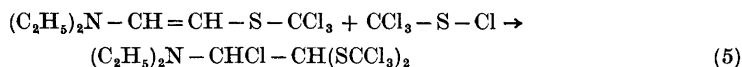
Dieses elektronenreiche Olefin addiert jetzt das elektrophile Reagenz Trichlormethansulfenylchlorid.



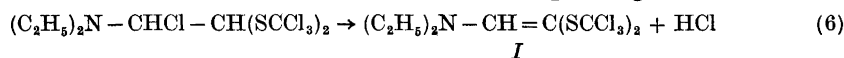
Erneute Chlorwasserstoffabspaltung liefert ein substituiertes Vinylamin.



Darauf folgt eine erneute Addition von Trichlormethansulfenylchlorid.



Als letzter Schritt liefert eine Chlorwasserstoffabspaltung *I*.



Die beiden Additionen (3) und (5) sind sicher als über Thiiraniumionen verlaufend zu formulieren.<sup>5</sup>

Zur Stütze der hier vorgeschlagenen Reaktionsfolge setzten wir das Diäthylvinylamin<sup>6</sup> in Gegenwart von Trimethylamin mit Trichlormethansulfenylchlorid um, wobei wir ebenfalls *I* erhielten.

Interessanterweise gelingen die Reaktionen (1) bis (6) nur beim Triäthylamin selbst und nicht bei anderen aliphatischen Aminen wie Tripropylamin, Tributylamin, Diäthylmethylamin, Dibenzyläthylamin, *N*-Äthyl-*N*-benzylanilin, und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

Ersetzt man das Trichlormethansulfenylchlorid durch 1,2,2-Tetrachloräthansulfenylchlorid oder 2-Nitrobenzolsulfenylchlorid, erhält man ebenfalls keine zu *I* analogen Produkte.

Nach Abschluss unserer Arbeiten veröffentlichten drei Arbeitskreise<sup>7-9</sup> ihre Befunde über die Reaktion von Triäthylamin mit Trichloracetylchlorid (und



Tabelle 2. Hochaufgelöstes Massenspektrum von *I*.

<i>m/e</i> gef.	<i>m/e</i> ber.	Ion
394,8448	394,8464	$[C_8H_{11}Cl_6NS_2]^+$
359,8810	359,8775	$[C_8H_{11}Cl_5NS_2]^+$
324,9090	324,9090	$[C_8H_{11}Cl_4NS_2]^+$
277,9386	277,9398	$[C_7H_{11}Cl_5NS_2]^+$
245,9666	245,9677	$[C_7H_{11}Cl_4NS_2]^+$
241,9630	241,9631	$[C_7H_{10}Cl_5NS_2]^+$
208,0030	208,0021	$[C_7H_{11}ClNS_2]^+$
194,9943	194,9943	$[C_6H_{10}ClNS_2]^+$
164,0291	164,0300	$[C_6H_{11}ClNS]^+$
160,0249	160,0254	$[C_6H_{10}NS_2]^+$
146,0109	146,0097	$[C_5H_8NS_2]^+$
128,0518	128,0533	$[C_6H_{10}NS]^+$
114,0378	114,0377	$[C_5H_9NS]^+$
95,07402	95,07350	$[C_5H_9N]^+$
57,05820	57,05780	$[C_3H_7N]^+$
56,04916	56,05000	$[C_3H_6N]^+$

*situ* abzufangen, blieben ohne Erfolg. Aus *I* und Thiophenol bzw. Anilin wurden nur schlecht definierte Abbauprodukte erhalten. Einwirkung von Wasserstoffperoxid in Aceton bei Zimmertemperatur liess *I* unverändert, bei Rückflusstemperatur fand Zersetzung statt, wie auch mit Peressigsäure bei 40–50°.

Im Infrarotspektrum von *I* fällt vor allem die intensive C–C-Doppelbindungsbande bei 1578  $cm^{-1}$  auf.

In den Tabellen 1 und 2 ist das Massenspektrum von *I* wiedergegeben. Für die schwereren Fragmente sind (unter anderem auf Grund von möglichen Umlagerungen) jeweils eine Reihe etwa gleich wahrscheinliche Strukturen zu erwägen, so dass ein detailliertes Fragmentierungsschema nur willkürlich formuliert werden könnte.

Typische Fragmentierungsschritte, an denen die Trichlormethylmercaptogruppen teilnehmen, sind:

1. Verlust von  $CCl_2S\cdot$ :  
 $m/e\ 278 \rightarrow m/e\ 129$
2. Verlust von Thiophosgen:  
 $m/e\ 278 \rightarrow m/e\ 164$   
 $m/e\ 242 \rightarrow m/e\ 128$
3. Verlust von  $CCl_2\cdot$ :  
 $m/e\ 395 \rightarrow m/e\ 278$   
 $m/e\ 278 \rightarrow m/e\ 161$
4. Verlust von  $CCl_2$ :  
 $m/e\ 360 \rightarrow m/e\ 278$
5. Verlust von  $Cl\cdot$ :  
 $m/e\ 395 \rightarrow m/e\ 360$   
 $m/e\ 360 \rightarrow m/e\ 325$   
 $m/e\ 195 \rightarrow m/e\ 160$   
 $m/e\ 164 \rightarrow m/e\ 129$

Eine Reihe der schwereren Fragmente enthält noch die unversehrte Diäthylaminogruppe, nämlich *m/e* 395, 360, 325, 278, 242, 195, 164, 161, 160, 129 und 128.

Im übrigen erinnert die elektronenstossinduzierte Fragmentierung von *I* weitgehend an die von Trichlormethansulfenamiden.<sup>10</sup>

Interessante Effekte zeigen sich in der Temperaturabhängigkeit des 100-MHz-NMR-Spektrums von *I* (in  $\text{CDCl}_3$ , TMS, t = Triplet, m = Multiplett). Bei Zimmertemperatur (30°) besteht das Spektrum aus einem Triplet bei 1,24  $\delta$  ( $-\text{CH}_3$ ,  $J = 7,5$  Hz), einem unscharfen Signal bei 3,37  $\delta$  ( $-\text{CH}_2-$ ) und einem Singulett bei 7,55  $\delta$  ( $=\text{CH}-$ ).

Beim Erwärmen auf 80°C geht das  $\text{CH}_2$ -Signal in ein Quartett über ( $\delta = 3,62$  ppm,  $J = 7,5$  Hz, Koaleszenztemperatur ca. 15°).

Beim Abkühlen auf -30°C erscheint ein  $\text{A}_2\text{X}_3$ -System ( $\delta_{\text{A}} = 3,41$  ppm (m),  $\delta_{\text{X}} = 1,27$  ppm (t,  $J = 7,5$  Hz) und ein  $\text{ABX}_3$ -System ( $\delta_{\text{A}} = 3,2$  ppm (m),  $\delta_{\text{B}} = 4,64$  ppm (m),  $\delta_{\text{X}} = 1,18$  ppm (t,  $J = 7,5$  Hz). Die Zuordnung der Linien geschah mit Hilfe von Entkopplungsversuchen.

Das bedeutet also, dass die beiden Äthylgruppen bei tiefer Temperatur nichtäquivalent werden und darüber hinaus die Methylenprotonen der einen Äthylgruppe ebenfalls nichtäquivalent werden, während die Methylenprotonen der anderen Äthylgruppe äquivalent bleiben. Während die Nichtäquivalenz der Äthylgruppen behinderter Rotation um die  $sp^2$ -C-N-Bindung zuzuschreiben ist,<sup>11</sup> ist die Nichtäquivalenz in der einen Methylengruppe nicht ohne weiteres verständlich. Diese Frage muss vorläufig noch offenbleiben. Abgesehen von diesem letzteren Effekt ist das NMR-Spektrum von *I* weitgehend dem analoger Enamine<sup>8,9</sup> ähnlich.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Das Infrarot-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Typ 221 (mit Monochromator Typ 521) aufgenommen (KBr-Pressling) die NMR-Spektren mit einem Varian HA-100 (100 MHz) Gerät. Die Massenspektren wurden mit einem A.E.I.-Massenspektrometer Typ MS 9 aufgenommen. Die Substanz wurde im Direkteinlassverfahren eingebracht, die Spannung betrug 70 Elektronenvolt und die Temperatur der Ionisationskammer etwa 180°.

*1,1-Bis-(trichlormethylmercapto)-2-(N,N-diäthylamino)-äthyl*en *I*. Methode A: Zu einer Lösung von 140 ml (1 Mol) Triäthylamin in 2 l Benzol wurden unter Rühren 110 ml (1 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid zutropft. Nach 24 Stunden Rührens bei Zimmertemperatur wurde filtriert und des Filtrat im Vakuum eingengt. Es hinterblieb ein Öl, das beim Zusatz von Acetonitril auskristallisierte. Rohausbeute 31,7 g (24 %), F: 114–119°, Kp (unter teilweiser Zersetzung): 180–190°/0,5 mm. Eine analysenreine Probe schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Acetonitril bei 115,5–116°. (Gef. C 24,38; H 2,84; Cl 53,75; N 3,43; S 16,15. Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}_6\text{NS}_2$ : C 24,14; H 2,79; Cl 53,44; N 3,52; S 16,11).

Methode B: In eine Lösung von ca. 9 g (ca. 0,1 Mol) rohem Diäthylvinylamin in 200 ml trockenem Benzol wurden ca. 12 g (ca. 0,2 Mol) Trimethylamin eingeleitet. Danach wurden unter Eiskühlung und Rühren 22 ml (0,2 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid langsam zutropft. Es wurde noch weitere 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, über Nacht stehen gelassen und wie oben aufgearbeitet. Ausbeute 3,8 g (ca. 10 %), F: 114–116°.

Wir danken den Herren Dr. B. L. Pedersen und Dr. K. Watson Universität Kopenhagen, für die Mitteilung der Ergebnisse ihrer Röntgenstrukturanalyse und den Herren Dr. D. Shaw, Fa. Varian, Walton-on-Thames (England) und Dr. H. J. Jakobsen, Uni-

versität Aarhus, für die Diskussion der NMR-Spektren. Frau Tove Buchholt nahm mit Geschick und Interesse an der Ausführung der Versuche teil. Der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland), sind wir für Chemikalienspenden zu Dank verpflichtet.

## LITERATUR

1. Senning, A. *Angew. Chem.* **77** (1965) 1040.
2. Senning, A. *Quart. Repts. Sulfur Chem.* **2** (1967) 319.
3. Senning, A. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 3268.
4. Pedersen, B. L. und Watson, K. J. *Acta Chem. Scand.* *Im Druck.*
5. Mueller, W. H. *Angew. Chem.* **81** (1969) 475.
6. Laban, G. und Mayer, R. *Z. Chem.* **7** (1967) 12.
7. Platoshkin, A. M., Cheburkov, Yu. A. und Knunyants, I. L. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* **1969** 112; *Chem. Abstr.* **70** (1969) 144541.
8. Fraser, R. R. und Swingle, R. B. *Tetrahedron* **25** (1969) 3469.
9. Gyger, R., Allain, R., Rey, M. und Dreiding, A. S. *Helv. Chim. Acta* **53** (1970) 120.
10. Senning, A., Kelly, P. und Johnson, L. F. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 1663.
11. Kessler, H. *Angew. Chem.* **82** (1970) 237.

Eingegangen am 16. Dezember 1971.