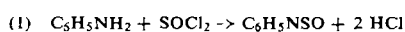


VON PROF. DR. G. KRESZE, DR. A. MASCHKE, DIPL.-ING. R. ALBRECHT, DIPL.-ING. K. BEDERKE,
DR. H. P. PATZSCHKE, DIPL.-ING. H. SMALLA UND DIPL.-ING. A. TREDE [*]

ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN
UND DER T.H. MÜNCHEN

Die N-S-Bindung in Verbindungen des Typs R-NSO ist zu Additionen befähigt. Besonders bei N-Sulfinyl-sulfonamiden ist die Reaktivität so sehr gesteigert, daß durch Cycloaddition bzw. Übertragung der Sulfinyl-Gruppe neue Verbindungstypen gewonnen werden können.

1890 identifizierten *Michaelis* und *Herz* [1] das „Thionylanilin“ C_6H_5NSO als Produkt der Umsetzung von Anilin mit $SOCl_2$:



Die Substanz – ohne Konstitutionsangabe – war schon früher von *Böttinger* [2] beschrieben worden. In einer großen Zahl nachfolgender Veröffentlichungen hat *Michaelis* die Darstellung von ca. 75 N-Sulfinylaminen R-NSO beschrieben und ihre Reaktionen untersucht. Diese gründliche Durchforschung des Gebietes sowie die Tatsache, daß die beschriebenen Umsetzungen entweder zu den Aminen zurück oder zu Produkten führten, die auf anderem Wege leichter zu erhalten waren, können erklären, daß in der Folgezeit wenig über die N-Sulfinyl-Verbindungen gearbeitet worden ist. Erst in den letzten Jahren haben verschiedene Arbeitskreise wieder mit Untersuchungen über Struktur und Verhalten der Organo-N-sulfinyl-Verbindungen begonnen, auf diese Arbeiten soll hier vor allem eingegangen werden. Die Literatur bis zum Juni 1958 ist im *Houben-Weyl* [3a] zusammengestellt, sie wird hier nur kurz behandelt; einen Überblick über frühere Arbeiten gibt auch *Kennard* [3b]. Eine Zusammenfassung über das unsubstituierte Thionylimid findet man bei *Goehring* [4].

A. N-Sulfinylamine und -hydrazine

Die meisten bisher bekannten N-Sulfinyl-Verbindungen leiten sich von Aminen oder Hydrazinen ab und werden auch aus ihnen dargestellt.

1. Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung erfolgt im Fall der Amine meist durch Umsetzung mit Thionylchlorid nach Gleichung (1), als Lösungsmittel wird dabei Äther oder Benzol verwendet.

[*] Prof. Dr. *Helmuth Scheibler* zum 80. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet.

[1] *A. Michaelis* u. *R. Herz*, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 3480 (1890).

[2] *C. Böttinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 1407 (1878).

[3] a) Methoden der organ. Chemie (*Houben-Weyl*), 4. Aufl., Band 11/2, S. 738 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958.
b) *K. C. Kennard*, Organic Chemical Bull. 27, Nr. 2 (1955).

[4] *M. Goehring*: Ergebnisse und Probleme der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, Akademie-Verlag, Berlin 1957.

In der aliphatischen Reihe ist zur Bindung des entstehenden Chlorwasserstoffs ein Überschuß an Amin notwendig, dieser kann durch Zugabe eines tertiären Amins [5] ersetzt werden. Bei den schwächer basischen aromatischen Aminen wird der Chlorwasserstoff durch Kochen der Reaktionslösung unter Rückfluß entfernt. Hierbei wird meist ein Überschuß an $SOCl_2$ verwendet, statt des freien Amins kann auch dessen Hydrochlorid eingesetzt werden. Die Ausbeuten sind bei den Anilin-Derivaten im allgemeinen fast quantitativ, bei den weniger beständigen aliphatischen Verbindungen liegen sie niedriger, bei Pyridin-Zusatz zwischen 35 und 65 % (bezogen auf das eingesetzte Amin).

N-Sulfinylanilin

Anilin wird in der fünffachen Menge trockenem Benzol gelöst. Zu der Lösung tropft man langsam unter Rühren und Kühlen einen geringen Überschuß an $SOCl_2$ in der doppelten Menge Benzol. Dabei fällt viel feinverteiltes Anilinhydrochlorid aus, die Lösung wird durch das N-Sulfinylanilin gelb bis orangefarben. Es wird so lange auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, bis sich das Anilinsalz völlig gelöst hat (3 bis 6 h). Nach Abdestillieren von überschüssigem $SOCl_2$ und von Benzol wird das N-Sulfinylanilin im Vakuum destilliert, K_{p12} 80 °C, Ausb. 95 %.

N-Sulfinylcyclohexylamin [5]

Zu 9,9 g Cyclohexylamin und 7,9 g Pyridin in 50 cm³ wasserfreiem Benzol gibt man tropfenweise 11,9 g $SOCl_2$ und filtriert gebildetes Amin-hydrochlorid ab. Bei üblicher Aufarbeitung werden 9,5 g Thionyl-cyclohexylamin (65,4 %) erhalten; K_{p15} 78 °C.

Die Methode versagt

a) bei aromatischen Aminosäuren, hier werden zum Teil Amide gebildet. In diesem Fall können die N-Sulfinyl-aminosäurechloride durch Umsetzung der Pb- bzw. Ag-Salze der Aminosäuren mit $SOCl_2$ erhalten werden [6].

b) Bei Benzylamin [7], hier tritt sekundär eine Redoxreaktion ein, als Produkt wird Benzaldehyd isoliert, analog aus Benzhydrylamin Benzophenon [8].

[5] *D. Klamann*, Chr. Sass u. *M. Zelenka*, Chem. Ber. 92, 1910 (1959).

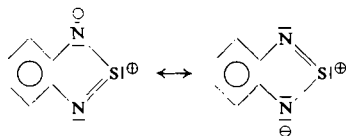
[6] *L. Anschütz* u. *H. Boedeker*, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 826 (1929). *L. Anschütz* u. *Z. M. Delijski*, Liebigs Ann. Chem. 493, 241 (1932).

[7] *A. Michaelis* u. *O. Störbeck*, Liebigs Ann. Chem. 274, 197 (1893).

[8] *A. Michaelis*, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2162 (1893).

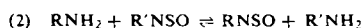
c) Bei Aminophenolen; die Anisidine lassen sich jedoch normal umsetzen [9], die Ausbeuten bei Anilin-Derivaten, die durch Gruppen mit +M-Effekten substituiert sind, liegen jedoch allgemein niedriger als sonst [10].

d) o-Phenylendiamin und seine Derivate geben mit SOCl_2 oder auch SO_2 keine N-Sulfinyl-Verbindungen, sondern „Piazthiole“ (Benzo-2.1.3-thiadiazole) [11, 12],



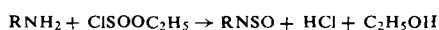
die wahrscheinlich mesoionisch zu formulieren sind. Auch hier lassen sich die Ausbeuten durch Zusatz tertiärer Basen steigern [13].

Bei empfindlichen Aminen kann zur Darstellung mit Vorteil die „Umsulfinylierung“ benutzt werden, die auf dem Gleichgewicht



beruht. Je geringer die Basizität des Amins $\text{R}'\text{NH}_2$ und je größer die von RNH_2 ist, desto mehr liegt dieses Gleichgewicht auf der rechten Seite. Auch die sonst nicht erhältlichen 4-Hydroxy-, 4-Mercapto-, 4-Carboxy-, 4-Sulfo-, 4-Alkyl- und 4-Aminobenzo-2.1.3-thiadiazole sowie die entsprechenden Disulfide können aus den Phenylendiaminen mit N-Sulfinylanilin dargestellt werden [14]. Benzylamin reagiert auch hier anomal zu Benzaldehyd bzw. Benzalanilin.

Schließlich ist über die vermutliche Bildung von N-Sulfinyl-butylamin aus dem Amin und Chlorsulfinsäure-äthylester berichtet worden [15].



N-Sulfinylhydrazine $\text{RR}'\text{N}-\text{NSO}$ (beschrieben mit $\text{R} = \text{Aryl}$, $\text{R}' = \text{Alkyl}$, H) können analog den N-Sulfinylaminen dargestellt werden; außerdem ist die Gewinnung aus dem Hydrazin und SO_2 möglich.

Aliphatische N-Sulfinylamine mit kurzer Alkylkette sind in reinem Zustand farblose, stehend riechende Flüssigkeiten, die an feuchter Luft rauchen und sich auch bei Luft- und Feuchtigkeitsschluß allmählich unter Gelbfärbung zersetzen. Sie können durch Destillation gereinigt werden, die Siedepunkte liegen ca. 50 bis 60 °C höher als die der entsprechenden Amine. N-Sulfinyl-laurylamin ist wachsartig und zersetzt sich im Vakuum (0,01 Torr) bei 120 °C [16].

Die aromatischen N-Sulfinylamine und -hydrazine sind recht angenehm riechende, gelbe bis orangefarbene Flüssigkeiten oder gut kristallisierende Festkörper. Sie lassen sich entweder

[9] A. Michaelis u. E. Haegle, Liebigs Ann. Chem. 274, 243 (1893).

[10] A. Maschke, Diplomarbeit, T. U. Berlin 1959.

[11] A. Michaelis u. A. Buntrock, Liebigs Ann. Chem. 274, 259 (1893).

[12] R. Neef u. O. Bayer, Chem. Ber. 90, 1141 (1957).

[13] W. G. Pessin, A. M. Chaletzki u. Tschshao Tschshi-Tschshun, J. allg. Chem. (russ). 27 (89), 1570 (1957) (C. 1959, 6131).

[14] A. M. Chaletzki, W. G. Pessin u. Tschshao Tschshi-Tschshun, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 106, 88 (1956) (C. 1956, 9990).

[15] G. Zinner, Chem. Ber. 91, 966 (1958).

[16] R. Albrecht, Diplomarb., T. U. Berlin 1960.

durch Destillation (Siedepunkte 10 bis 28 °C höher als die der Aniline) oder durch Kristallisation aus unpolaren Lösungsmitteln reinigen und sind beständiger als die aliphatischen Derivate.

2. Physikalische Daten und Molekularstruktur

Der Bau der N-Sulfinyl-Verbindungen legt Vergleiche mit möglicherweise analogen Verbindungen nahe:

a) In der vor einiger Zeit erschienenen Übersicht von Kennard [3b] wird auf die formale Ähnlichkeit der Thionylamine mit Systemen kumulierter Doppelbindungen (Isocyanate, Ketene, Isothiocyanate) hingewiesen. Die chemischen Eigenschaften (vgl. Abschnitt A 3) sprechen nicht für eine solche Analogie.

b) Besser ist ein Vergleich mit dem SO_2 , dessen organische Iminoderivate die N-Sulfinyl-Verbindungen sind. Als solche sind sie gut geeignet zur Prüfung der Bindungsverhältnisse am S-Atom: Durch Variation des organischen Restes kann der NS-Bindung Elektronenreichtum oder -armut aufgezwungen werden, der Einfluß solcher polarer Effekte sowie die Konjugationsfähigkeit der Bindung mit benachbarten π -Elektronensystemen können leicht studiert werden.

c) Schließlich zeigt eine Reihe von Reaktionen, daß die N-Sulfinylamine mit den C-Nitroso-Verbindungen verglichen werden können. Während Versuche zur Darstellung der eigentlichen Thioanaloge der Nitrosobenzole, $\text{Ar}-\text{NS}$, vergeblich waren [17], ist die Bindung zwischen dem N-Atom und der (im Vergleich zu S viel stärker elektronegativen) SO-Gruppe ähnlich der $\text{N}=\text{O}$ -Bindung.

Diese Analogien werden gestützt durch die physikalischen Daten der N-Sulfinylverbindungen.

Molekülspektren

IR- und Raman-Spektren aliphatischer N-Sulfinylamine [16, 18] weisen drei Banden auf, die der NSO-Gruppe zuzuschreiben sind:

1245 bis 1258 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}(\text{NSO})$
1110 bis 1136 cm^{-1}	$\nu_{\text{s}}(\text{NSO})$
575 bis 580 cm^{-1}	$\delta(\text{NSO})$

Lage und relative Intensität dieser Banden bzw. Raman-Linien entsprechen denen von SO_2 (1361, 1151 und 519 cm^{-1}), eine ähnlich gewinkelte Struktur für die NSO-Gruppe wird dadurch nahegelegt. Den Winkel zwischen NS- und SO-Bindung schätzen Glass und Pullin [18] aus Messungen an N-Sulfinyl-methyl-, -äthyl- und -phenylamin zu ca. 120 ° ab.

Bei den aromatischen N-Sulfinylaminen ist die eine NSO-Bande überdeckt, die Lage der zweiten Bande (Bereich 1137 bis 1178 cm^{-1}) dagegen kann bei substituierten Derivaten gut ausgewertet werden [19]. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen der Schwingungszahldifferenz von in para-Stellung des Benzolrings substitu-

[17] R. I. W. Le Fèvre, J. chem. Soc. (London) 1932, 2503.

[18] W. K. Glass u. A. D. E. Pullin, Trans. Faraday Soc. 57, 564 (1961).

[19] G. Kreß u. A. Maschke, Chem. Ber. 94, 450 (1961).

ierter ($\tilde{\nu}_{\text{subst}}$) und unsubstituierter ($\tilde{\nu}_{\text{H}}$)-Verbindung sowie den *Hammettschen* Substituentenkonstanten σ :

$$\tilde{\nu}_{\text{subst}} - \tilde{\nu}_{\text{H}} \approx 25,1 \cdot \sigma - 3$$

Die Bande liegt bei p-Nitro-N-sulfinylanilin bei 1175 cm^{-1} , bei p-Dimethylamino-N-sulfinylanilin bei 1137 cm^{-1} . Eine solche starke Abhängigkeit der IR-Bandenlagen von den polaren Substituenteneffekten ist bisher nur bei typischen π -Elektronensystemen, z. B. bei Carbonyl-Verbindungen, beobachtet worden. Sie wird dort (wenigstens zum Teil) darauf zurückgeführt, daß wegen der leichten Polarisierbarkeit der Elektronen in der Bindung die Bindungsordnung durch polare Effekte relativ leicht verändert werden kann.

Dies ist dann auch bei den N-Sulfinylanilinen anzunehmen: Auch hier ist eine NS-Bindungsstruktur wahrscheinlich, bei der die Bindungselektronen leicht beweglich und zur Wechselwirkung mit dem Molekülrest befähigt sind. Das spricht gegen die Auffassung der NS-

Bindung als semipolares System $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{S}}=\text{O}$ und für das Vorliegen einer „Vierelektronenbindung“, ohne daß dabei der Zustand der Bindungselektronen festgelegt werden soll.

Elektronenanziehende (Acceptor-)Substituenten erhöhen die Bindungsordnung der NS-Bindung, elektronenabgebende (Donator-)Substituenten erniedrigen sie.

Dipolmomente

Die Dipolmomente der N-Sulfinylaniline bestätigen die Annahmen sowohl über die Geometrie der NSO-Gruppe als auch über die Konjugationsfähigkeit der NS-Bindung mit den aromatischen Systemen: Aus dem endlichen Moment des p-Phenylendiamin-Derivates geht hervor, daß die Richtung des Partialmoments der NSO-Gruppe und die C-N-Bindungsrichtung nicht übereinstimmen [20]; der Winkel zwischen beiden Richtungen beträgt (bei Annahme freier Drehbarkeit um die $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$ -Achse) 37,1° [21].

Mit diesem Wert berechnete Dipolmomente substituierter N-Sulfinylaniline stimmen mit den gemessenen Werten für m-substituierte Derivate und für die p-Methyl-Verbindung befriedigend überein (Tabelle 1), dagegen treten größere Dipol-

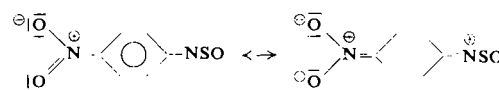
Substituent	$\mu_{\text{C}_6\text{H}_6}$ (20°C)	$\mu_{\text{ber.}}$	$\Delta\mu$
H	1,90	—	—
m-CH ₃	2,14	2,09	+0,05
m-Cl	1,81; 1,75 1,72 (Dioxan)	1,93	-0,12 bis -0,21
m-NO ₂	3,50	3,66	-0,16
p-CH ₃	2,40	2,23	+0,17
p-NO ₂	3,20	2,71	+0,49
p-OCH ₃	2,90	1,73	+1,17
p-OC ₂ H ₅	3,06	1,73	+1,33

Tabelle 1. Dipolmomente substituierter N-Sulfinylaniline $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NSO}$ (in Debye-Einheiten)

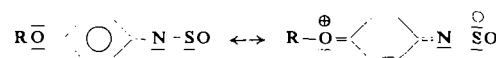
[20] K. A. Jensen u. N. Hofman Bang, Liebigs Ann. Chem. 548, 95 (1941).

[21] G. Krefe u. H. Smalla, Chem. Ber. 92, 1042 (1959).

momente als erwartet auf für das p-Nitro- und die p-Alkoxy-N-sulfinylaniline. Während bei dem p-Nitro-Derivat die übliche Nitranilin-Mesomerie die Polaritätserhöhung erklären



kann, muß bei den Alkoxy-Verbindungen eine Beteiligung der N=S-Bindung an der Konjugation angenommen werden:



falls das Oktettprinzip für das N-Atom nicht verletzt werden soll.

UV-Spektren

In den UV-Spektren, die mehrfach untersucht worden sind [21–23], tritt die Konjugationsfähigkeit der NS-Bindung besonders deutlich hervor: aliphatische N-Sulfinylamine zeigen in Hexanlösung eine starke Absorption bei 42500 cm^{-1} (235 $\text{m}\mu$), $\log \epsilon = 3,7$, und eine schwache Vorbande bei 32000 bis 33000 cm^{-1} (300 bis 310 $\text{m}\mu$), $\log \epsilon = 1,5$ bis 1,7. Diese langwellige Absorption ist bei den aromatischen N-Sulfinylaminen viel intensiver ($\log \epsilon \approx 4$); sie hängt von der Art des Kernsubstituenten in der gleichen Weise ab, wie die dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnete Bande bei 31000 bis 35000 cm^{-1} der Nitrosobenzole (Tabelle 2).

X	X - C ₆ H ₄ - NSO $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}]	$\log \epsilon$	X - C ₆ H ₄ - NO $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}]
m-NO ₂	32680	3,92	—
m-Cl	32000	4,00	—
p-NO ₂	31850	4,12	35500
H	31750	4,00	35460
m-CH ₃	31350	4,00	35460
p-CH ₃	30580	4,08	31745
p-CH ₃ O	27970	4,20	31250

Tabelle 2. Langwellige Absorptionen bei N-Sulfinylaminen ($\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NSO}$) und Nitrosobenzolen ($\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}$) in Heptan

Eine analoge Zuordnung sollte daher auch für die langwellige Absorption der N-Sulfinylaniline gelten. Die starke Bathochromie bei den p-Alkoxy-Verbindungen ist dann ein Zeichen für den Einfluß der Mesomerie. Bei den sterisch gehinderten 2,6-Dimethyl- und 2,4,6-Tribrom-Derivaten ist diese $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption nur noch als Schulter zu erkennen, statt dessen tritt jedoch eine sonst nicht beobachtete Bande bei 27000 cm^{-1} (366 bzw. 367 $\text{m}\mu$) auf.

Bei den N-Sulfinylhydrazinen [22b] ist ähnlich wie bei den Nitrosaminen – die Absorption im Vergleich zu der der Sulfinylamine verändert: Die Bande bei 32000 bis 33000 cm^{-1} ist hier auch bei den aliphatischen Vertretern intensiv (bei $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NSO}$ ist $\log \epsilon = 4,05$), sie wird durch aromatische Reste stark bathochrom verschoben (27000 bis 29500 cm^{-1}). Polare Effekte von Benzolkern-Substituenten haben, wie zu erwarten, viel geringeren (da indirekten) Einfluß als bei den N-Sulfinylaminen.

[22] G. Leandri u. A. Mangini, a) Ricerca sci. 27, 1920 (1957); b) Boll. Sci. Fac. chim. Ind. Bologna 17, 15 (1959); c) Spectrochim. Acta 1959, 421.

[23] W. T. Smith jr., D. Trimmell u. L. D. Grinninger, J. org. Chemistry 24, 664 (1959).

Man kann die aus den physikalischen Daten gewonnenen Aussagen über die Struktur der NSO-Gruppe wie folgt zusammenfassen:

Die Gruppe besitzt – zumindest in der NS-Bindung – ein leicht polarisierbares Elektronensystem.

Die NS-Bindung kann als Vierelektronen-(„Doppel“-) Bindung betrachtet werden.

Diese Bindung kann mit π -Elektronensystemen und Gruppen, die Elektronen abgeben können, in Konjugation treten. Durch die Konjugation wird die Ordnung der NS-Bindung erniedrigt.

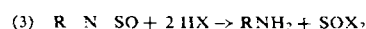
Acceptorgruppen als Substituenten am N-Atom erhöhen die Ordnung der NS-Bindung.

3. Reaktionen

Die meisten Umsetzungen der N-Sulfinyl-Verbindungen können als Additionen an die NS-Bindung oder als Redoxreaktionen unter Beteiligung der SO-Bindung aufgefaßt werden. Bei den Additionen ist zu unterscheiden zwischen der Umsetzung mit Verbindungen vom Typ H-X, bei der meist die SO-Gruppe abgespalten wird, und solchen Additionsreaktionen, bei denen eine N-S-Einfachbindung erhalten bleibt.

Addition protonenaktiver Verbindungen an N-Sulfinylamine

Die Reaktionen verlaufen nach dem allgemeinen Schema (3).



a) Die einfachste dieser Reaktionen ist die Hydrolyse, die anscheinend säure- und basekatalysiert ist. Aliphatische N-Sulfinylamine sind äußerst feuchtigkeitsempfindlich, aromatische sind hydrolysebeständiger. Verbindungen, bei denen sterische Hinderung der Addition an die NSO-Gruppe auftritt, wie N-Sulfinylmesidin, lassen sich ohne nennenswerte Zersetzung mit Wasserdampf destillieren [24].

Michaelis [25] gibt an, daß aus N-Sulfinylanilin, Anilin und H_2O ein 1:1:1-Addukt entsteht; Jensen [20] berichtet von einem roten, kristallinen Hydrat des N-Sulfinyl-p-nitranilins; die Angaben konnten bisher jedoch nicht bestätigt werden [4, 26].

b) Analog der Hydrolyse verläuft die Alkoholyse [23, 27]. Hier wurde qualitativ nachgewiesen, daß Elektronenacceptorgruppen als Substituenten bei N-Sulfinylaminen die Reaktivität erhöhen. Die bei der Alkoholyse als Primärstufe zu formulierenden Thionamidsäure-Oester $RNH-SOOR$ sind sehr unbeständig und reagieren sofort weiter [15].

c) Zu den HX-Additionen gehört auch die „Umsulfinylierung“ nach Gleichung (2), die zur Darstellung von N-Sulfinylaminen und auch -hydrazinen [28] benutzt werden kann.

[24] A. Michaelis u. G. Junghans, Liebigs Ann. Chem. 274, 233 (1893).

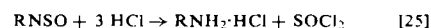
[25] A. Michaelis, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 745 (1891).

[26] H. P. Patzschke, Diplomarbeit, T. U. Berlin 1959.

[27] W. T. Smith u. L. D. Grinninger, J. org. Chemistry 26, 2133 (1961).

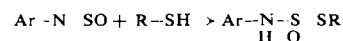
[28] A. Michaelis u. J. Ruhl, Liebigs Ann. Chem. 270, 114 (1892).

d) Schließlich ist hier die Umkehrung der Bildungsreaktion der N-Sulfinylamine, nämlich ihre Umsetzung mit trockenem Halogenwasserstoff, zu nennen:



Diese Reaktion spielt nach Untersuchungen von Smith und King [30] auch bei der von Carré und Libermann [29] mitgeteilten Umsetzung von N-Sulfinylanilinen mit Säuren zu Säureaniliden eine Rolle: reine HCl- und $SOCl_2$ -freie Verbindungen reagieren hierbei nicht.

e) Während bei den vorstehenden Additionen keine Zwischenprodukte vor der Spaltung beider NS-Bindungen sicher nachgewiesen werden können, gelingt es, bei der Umsetzung mit Mercaptanen die erste Stufe der Reaktion zu isolieren [31]:

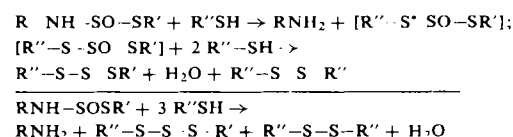


Man gelangt in exothermer Reaktion zu N-Aryl-thionamidsäure-thioestern, wenn man Thiophenol bzw. p-Methoxythiophenol im Unterschuß langsam zu einer stark gekühlten Lösung von N-Sulfinyl-p-nitranilin zutropfen läßt; sehr unbeständige Addukte werden auch mit Äthylmercaptan bzw. aus N-Sulfinylanilin selbst und p-Methoxythiophenol erhalten.

N-p-Nitrophenyl-thionamidsäure-phenylthioester

18,5 g N-Sulfinyl-p-nitranilin werden in 40 cm³ trockenem Aceton gelöst. Unter Rühren, Kühlen (Innentemperatur < 5 °C) und Durchleiten von N_2 wird innerhalb 15 min eine Lösung von 11,0 g Thiophenol in 20 cm³ wasserfreiem Diäthyläther langsam zugegeben. Nach weiteren 15 min werden $\frac{2}{3}$ des Lösungsmittels abgezogen, der Rest der Reaktionslösung mit einer Mischung von 25 cm³ Diäthyläther und 75 cm³ Petroläther (Kp 50–80 °C) versetzt und mit Eis/Kochsalz gekühlt. Der langsam auskristallisierende Niederschlag wird unter Stickstoff abgesaugt und mit wenig kaltem, trockenem Diäthyläther gewaschen. Zum Umkristallisieren wird bei 25 °C in wenig trockenem Aceton gelöst, bis zur beginnenden Fällung mit einem Petroläther-Diäthyläther-Gemisch versetzt und auf –20 °C im Tiefkühlschrank abgekühlt (Stickstoffatmosphäre). Farblose, schön ausgebildete Kristalle vom Fp 93 °C (Zers.), Ausb. 26,5 g (90 %).

Die N-S-Einfachbindung in den Thionamidsäure-thioestern wird leicht gespalten, die Umsetzung mit Mercaptanen kann zur Darstellung unsymmetrischer Alkylaryltrisulfide dienen:



Dabei ist eine Isolierung des Esters nicht erforderlich:

Äthyl-phenyl-trisulfid [26]

14 g N-Sulfinylanilin werden in 100 cm³ trockenem Diäthyläther gelöst und auf –15 °C gekühlt. Unter Durchleiten von Stickstoff und gutem Rühren werden langsam 11 g Thiophenol in 25 cm³ Äther zugetropft. Man läßt 5 min stehen und gibt 18,6 g Äthylmercaptan in 50 cm³ Aceton zu. Nach 1 h erhitzt man 15 min unter Rückfluß zum Sieden, läßt abkühlen.

[29] P. Carré u. D. Libermann, a) Bull. Soc. chim. France 6, 579 (1939); b) C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 194, 2218 (1932).

[30] W. T. Smith jr. u. G. G. King, J. org. Chemistry 24, 976 (1959).

[31] G. Krefe u. H. P. Patzschke, Chem. Ber. 93, 380 (1960).

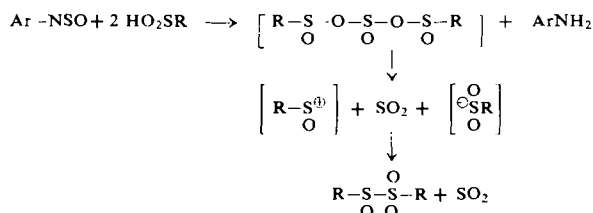
len, schüttelt je einmal mit 50 cm³ Salzsäure und Wasser im Scheidetrichter aus und trocknet die ätherische Lösung über Natriumsulfat. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert destilliert. K_{p0,01} 67 bis 69 °C, Ausb. 4,8 g (24 %).

p-Tolyltrisulfid und -disulfid sind auch die Produkte, die *Holmberg* [32] bei der Umsetzung von N-Sulfinylanilin und p-Thiokresol fand.

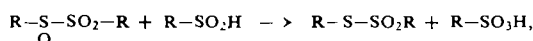
f) Bei der Addition von Sulfinsäuren an N-Sulfinylaniline erfolgt nach der Primärreaktion zu einem (bisher nicht faßbaren) 1:1-Addukt eine komplexe Weiterreaktion [33]. In Äther bei -15 °C wird dabei aus p-Nitro-thionylanilin und p-Toluolsulfinsäure das „p-Toluolsulfinsäure-anhydrid“, Bis-p-toluol-sulfinylsulfon erhalten,



dessen Struktur von *Bredereck* [34] aufgeklärt worden ist. Die Bildung dieser Verbindung kann durch eine Sulfinylierung der Sulfinsäure in der OH-Form erklärt werden:

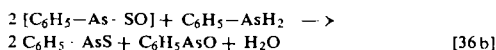
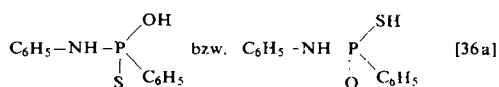
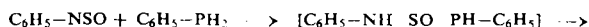


Die letzte Stufe entspricht derjenigen, die von *Bredereck* [35] für die Disproportionierung der Sulfinsäuren angenommen wird. Wie dort reagiert bei höherer Temperatur auch im Reaktionsgemisch p-Nitro-N-sulfinylanilin und Sulfinsäure die überschüssige Säure mit dem Sulfinylsulfon:



daher werden aus den Ansätzen in siedendem Äther das entsprechende Thiolsulfonat und das sulfonsaure Salz des p-Nitranilins isoliert.

g) Auch mit Phenylphosphin und Phenylarsin folgen auf die Addition komplexe weitere Umsetzungen:



Addition metallorganischer Verbindungen

Sowohl *Grignard*-Verbindungen [5, 37] als auch lithiumorganische Verbindungen [38] lagern sich an die N=S-

[32] *B. Holmberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 226 (1910).

[33] *K. Bederke*, Diplomarbeit, T. U. Berlin 1961.

[34] *H. Bredereck, A. Wagner, H. Beck u. R.-J. Klein*, Chem. Ber. 93, 2736 (1960).

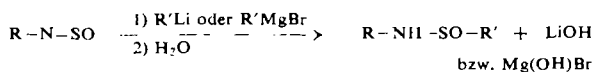
[35] *H. Bredereck et al.*, Angew. Chem. 70, 268 (1958).

[36] *L. Anschütz u. H. Wirth*, a) Naturwissenschaften 43, 16 (1956); b) *ibid.* 43, 59 (1956).

[37] a) *H. Gilman, J. E. Kirby u. C. R. Kinney*, J. Amer. chem. Soc. 51, 2252 (1929). b) *H. Gilman u. H. L. Morris*, *ibid.* 48, 2399 (1926).

[38] *A. Schönberg et al.*, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 237 (1933).

Bindung der N-Sulfinylamine an. Vorsichtige Hydrolyse der Addukte gibt in guter Ausbeute die Sulfinsäureamide.

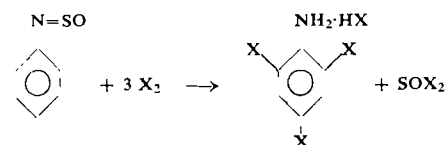


Sulfinsäureamide [5]

Zu der aus 0,11 Mol Alkylhalogenid oder Arylbromid und 2,7 g Magnesiumspänen in 100 cm³ absol. Äther hergestellten *Grignard*-Verbindung werden 0,1 Mol des in Äther gelösten N-Sulfinylamins unter Rühren und Eiskühlung hinzugefügt. Man zersetzt das Reaktionsprodukt am günstigsten mit eiskühler 10-proz. NH₄Cl-Lösung. Die festen Sulfinsäureamide wurden aus Benzol umkristallisiert. Ausb. im allgemeinen 60–90 %.

Addition von Halogenen und Halogenüberträgern

Endprodukte der Reaktion von N-Sulfinylanilin mit Chlor oder Brom sind das 2.4.6-Trihalogenanilin und das Thionylhalogenid:



Da die NSO-Gruppe Acceptorcharakter besitzt (vgl. Abschnitt A 2), ist eine Kernsubstitution in o- und p-Stellung als Primärschritt unwahrscheinlich. Zu diskutieren ist wieder eine Spaltung der N=S-Bindungen unter Bildung eines N-Bromanilin-Derivates, das rasch der *Orton*-Umlagerung unterliegt. Dafür spricht auch das Verhalten von N-Sulfinyl-N'-phenyl-hydrazin gegen Brom [39], hier wird nach



das Diazoniumperbromid erhalten. Analog entsteht Benzoldiazoniumchlorid bei der Umsetzung mit SOCl₂, PCl₃, CH₃COCl [28], während N-Sulfinylanilin mit PCl₅ p-Chloranilin-hydrochlorid, POCl₃ und SCl₂ liefert. Bei der letzten Reaktion wird die intermediäre Bildung von C₆H₅-N=SCl₂ angenommen [40], eine Verbindung, deren Fluoranaloga Ar-N=SF₂ kürzlich erhalten wurden [41]. Bei Piazthiolen wird Chlor oder Brom an den Benzolkern addiert [42], es entstehen 4.5.6.7-Tetrahalogen-4.5.6.7-tetrahydrobenzo-2.1.3-thiadiazole, das Chlor-Derivat gibt mit alkoholischer KOH Dichlor-benzo-2.1.3-thiadiazol.

Redoxreaktionen

Umsetzungen, bei denen die N-Sulfinyl-Gruppe erst einen Reaktionspartner addiert und das Produkt dann einer Disproportionierung unterliegt, sind z. T. schon geschildert worden (Reaktion mit Mercaptanen, Phosphinen, Arsinen), z. T. gehören dazu wenig übersichtli-

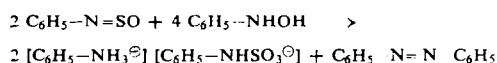
[39] *A. Michaelis*, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 2228 (1889).

[40] *A. Michaelis u. H. Banch*, Liebigs Ann. Chem. 274, 202 (1893).

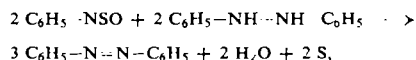
[41] *W. C. Smith et al.*, J. Amer. chem. Soc. 82, 551 (1960).

[42] *A. M. Chaletzki et al.*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 113, 627 (1957) (C. 1958, 11224).

che Reaktionen, wie die von N-Sulfinylanilinen mit Arylhydroxylaminen:

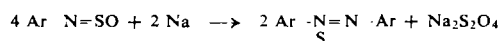


Bei verschiedenen Resten im Sulfinylamin und im Hydroxylamin können dabei gemischte Azo-Verbindungen entstehen [43]. Redoxreaktionen der N-Sulfinyl-Verbindungen selbst liegen vor bei der Umsetzung mit Hydrazobenzol [40]:



bei der Reaktion von N-Sulfinyl-N'-phenylhydrazin mit Phenylhydrazin zu Diphenyldisulfid [44] und bei der thermischen Zersetzung von N-Sulfinyl-N'-phenylhydrazin [39], die zu Diphenylsulfid, Diphenyldisulfid, N₂, SO₂ und H₂O führt.

Relativ glatt verläuft die Reaktion der N-Sulfinylaniline mit metallischem Natrium [45], bei der die roten Azo-thiobenzole entstehen.



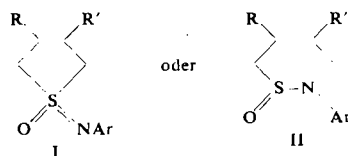
Azothiobenzol [45]

10 g N-Sulfinylanilin in 70 cm³ wasserfreiem Toluol werden zu 3,2 g fein verteilt Na unter Xylol gegeben, das Reaktionsgemisch wird vorsichtig erhitzt. Die exotherme Reaktion setzt unter Rotfärbung beim Siedepunkt der Lösung ein. Nach Beendigung des freiwilligen Siedens wird noch 15 min erwärmt, dann abgekühlt und filtriert. Aus dem Filtrat erhält man nach Absaugen des Lösungsmittels das Azothiobenzol als rote Flüssigkeit, K_{p0.01} 137,5°C, Ausbeute ca. 40 %.

Acceptorgruppen-substituierte N-Sulfinylaniline (Substituent o-, m-, p-NO₂; p-C₆H₅CO; p-C₆H₅SO₂; p-NSO) liefern keine Azothiobenzolderivate. N-Aryl-N'-sulfinylhydrazine verhalten sich bei der gleichen Reaktion anders: sie ergeben die Thiophenole Ar-SH und N₂ [45b,c]. Auch hier reagieren acceptorgruppen-substituierte Verbindungen nicht.

Diels-Alder-Reaktionen

Die präparativ wohl wichtigste Reaktion der N-Sulfinylamine ist die Diensynthese. Beide Verbindungstypen, mit denen die R-NSO-Derivate verglichen werden können, Schwefeldioxyd und Nitrosobenzole [46a-c], lassen sich leicht mit Dienen umsetzen. Für die Konstitution der Addukte, die aus den N-Sulfinylanilinen mit Butadien oder 2,3-Dimethylbutadien entstehen, kommen daher prinzipiell 2 Formeln in Betracht:



- [43] A. Michaelis u. K. Petou, Ber. dtsch. chem. Ges. 984 31, (1898).
 [44] A. Michaelis u. J. Ruhl, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 476 (1890).
 [45] a) G. Leandri u. P. Rebora, Gazz. chim. ital. 87, 503 (1957).
 b) G. Leandri u. D. Spinelli, Ann. Chim. (Rom) 49, 1689 (1959).
 c) G. Leandri u. D. Spinelli, Experientia (Basel) 15, 9 (1959).
 [46] a) O. Wichterle, Collect. Trav. chim. tchèques 12, 292 (1947).
 b) Y. A. Arbusow, Nachr. Akad. Wiss. U.d.S.S.R. 60, 993 (1948).
 c) G. Kreße u. G. Schulz, Tetrahedron 12, 7 (1961).

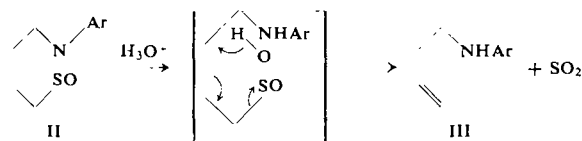
Wichterle und Roček [47a,b], die die Reaktivität der N-Sulfinylaniline bei der Diels-Alder-Reaktion entdeckten, bewiesen durch die Umsetzungen und IR-Spektren der Addukte die Konstitution II. (Dieser Verlauf der Addition ist für die leicht polarisierbare N-S-Vierelektronenbindung ja auch am sinnfälligsten.) Als Dienophile reagieren nur aromatische N-Sulfinylamine, und zwar die Nitro-Derivate (mit der relativ höchsten N-S-Bindungsordnung) etwas besser als die Stammverbindung. Aliphatische N-Sulfinylamine lassen sich nicht als Dienophile verwenden.

2-Phenyl-4,5-dimethyl-3,6-dihydro-1,2-thiazin-1-oxyd (II, R-R'=CH₃) [47a]

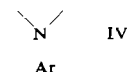
Etwa äquimolare Mengen N-Sulfinylanilin und Dimethylbutadien werden in Cyclohexan 7 h auf dem Wasserbad erhitzt (beim Erwärmen auf höhere Temperatur tritt manchmal eine heftige Zersetzung unter Bildung asphaltartiger, S-haltiger Stoffe ein.) Man entfernt das Lösungsmittel und das überschüssige N-Sulfinylanilin im Vakuum und kristallisiert das Produkt aus Cyclohexan um; Fp 79,5 bis 80,5°C, Rohausbeute 72 %.

Die 3,6-Dihydro-1,2-thiazin-1-oxyd II, die bei der Diensynthese entstehen, lassen sich in eine Vielfalt neuer Verbindungsklassen überführen:

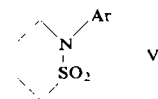
a) Die saure Hydrolyse führt unter Sprengung der N-S-Bindung und SO₂-Abspaltung zu Δ³-N-Butenylanilinen (III); die dabei auftretende Doppelbindungsverschiebung wird von Wichterle und Roček [47a] wie folgt formuliert:



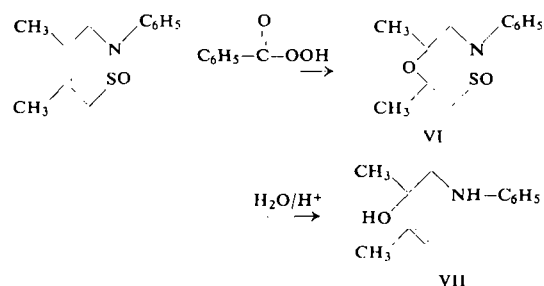
b) Die alkalische Hydrolyse sowie die Behandlung mit Na-Äthylat ergibt N-Arylpyrrole IV [48].



c) Oxydation mit H₂O₂ in wäßrig-alkalischem Alkohol ergibt bei längerem Stehen die Sultame V. Dagegen ent-



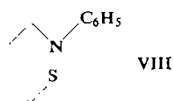
steht mit Benzopersäure aus dem Dimethylbutadien-Addukt ein Gemisch aus Sultam und dem Epoxyd VI



- [47] O. Wichterle u. J. Roček, a) Chem. Listy 47, 1768 (1953);
 b) Tschech. Pat. 83770 (vom 3. 1. 1955), C. A. 50, 7152g (1956).
 [48] J. Roček, Chem. Listy 47, 1781 (1953).

des Addukts, das bei Hydrolyse 4-Phenylamino-2,3-dimethylbuten-(1)-ol-(3) (VII) liefert. Mit überschüssiger Benzopersäure wird zusätzlich das Epoxyd des Sultams erhalten.

d) Die Reduktion führt nur mit LiAlH_4 zu einem eindeutigen Produkt: es entsteht das Dihydro-1,2-thiazin (VIII).



Die vielseitige Reaktivität der Addukte ließe sich besonders nutzbringend verwenden, wenn die Adduktbildung eine allgemeine Reaktion wäre. Nun ist jedoch die Reaktionsfähigkeit der N=S-Bindung in den N-Sulfinylanilinen viel geringer als die der N=O-Bindung in den Nitrosobenzolen (diese reagieren schon bei 0°C im Verlauf weniger Stunden). Mit weniger additionsfreudigen Dienen, wie Chloropren, ist daher zur Adduktbildung langes Erhitzen notwendig. Kommt dazu – im Fall der 1-substituierten und der 1,4-disubstituierten Diene – eine sterische Behinderung der Addition, so werden die Reaktionspartner bei den zur Addition notwendigen harten Bedingungen durch Nebenreaktionen verbraucht. Sowohl bei 1-Acetoxybutadien und 1-[p-Nitrophenyl]-butadien als auch bei Sorbinsäure, ihrem Äthylester, Sorbinol, Cyclohexadien und Cyclopentadien lassen sich keine Addukte isolieren, bei 1-Phenylbutadien sind die Ausbeuten sehr gering [10].

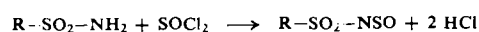
Da bei den Nitrosobenzolen der dienophile Charakter durch elektronenabziehende Gruppen am Benzolring verstärkt wird – die Relativgeschwindigkeiten von p-Nitro- und p-Methoxy-nitrosobenzol mit Cyclohexadien in Äthanol bei 10°C verhalten sich wie 4000:1 [49] –, sollte auch bei den analogen N-Sulfinyl-Verbindungen die Reaktivität bei der Diensynthese durch Einführung von Elektronenacceptor-Gruppen in den Molekülrest vergrößert werden können. Das von Wichterle und Roček [47a] erwähnte größere Reaktionsvermögen bei Sulfinyl-nitrilanilinen reicht allerdings nicht aus, um eine Addition an 1-substituierte Diene zu erreichen [10]. In unserem Arbeitskreis wurde daher als eine der stärksten Acceptorgruppen die RSO_2 -Gruppe in Nachbarstellung zur NSO-Gruppe verwendet. Es wurden Verbindungen der Form $\text{R-SO}_2\text{-NSO}$ dargestellt und ihre Reaktionen untersucht.

Über die Eigenschaften und Reaktionen solcher N-Sulfinyl-sulfonamide, die sich quantitativ und z.T. auch qualitativ von denen der N-Sulfinylamine unterscheiden, soll im folgenden berichtet werden.

B. N-Sulfinyl-sulfonamide

1. Darstellung und Eigenschaften [10,50]

Sulfonamide lassen sich mit Thionylchlorid in benzolischer Lösung nach der Gleichung



umsetzen. Die Reaktion verläuft wesentlich langsamer als bei den Aminen, liefert aber bei mehrtägigem Erhitzen unter Rückfluß gute Ausbeuten.

Die Sulfinylierung ist vollständig, wenn sich das Sulfonamid aufgelöst hat und – abgesehen vom p-Nitrobenzol-Derivat – auch nach dem Erkalten der Reaktionslösung nicht wieder ausfällt.

[49] H. Zimmer, Dissertation, T.U. Berlin 1961.

[50] A. Maschke, Dissertation, T.U. Berlin 1961.

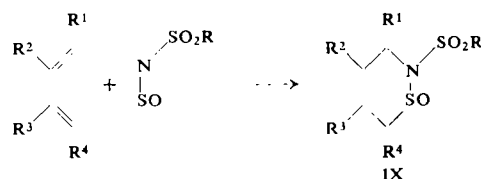
N-Sulfinyl-p-chlorbenzolsulfonamid

31 g p-Chlor-benzolsulfonamid und 13,5 cm³ SOCl_2 wurden in 50 cm trockenem Benzol unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Nach drei Tagen hatte sich das Sulfonamid vollständig gelöst und fiel auch beim Abkühlen nicht wieder aus. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum entfernt und der flüssige braune Rückstand im Hochvakuum destilliert. Es gingen 34 g (88 %) eines gelben Öles über, das beim Abkühlen erstarrte. Kp 122 bis 125°C/10⁻⁴ Torr, Fp 52 bis 53°C.

Die N-Sulfinyl-sulfonamide sind feste, schwach gelbe Substanzen, die sich in den meisten Fällen durch Destillation reinigen lassen; das Methylsulfonamid-Derivat ist ein Öl. Die Verbindungen sind bis etwa 170°C thermisch stabil, können sich aber bei höheren Temperaturen rasch zersetzen. Sie sind in den meisten inerten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die IR-Spektren zeigen außer den beiden $\nu(\text{SO}_2)$ -Banden bei 1175 und 1375 cm⁻¹ zwei starke Banden bei 1090 und 1250 cm⁻¹. Die meisten der für die N-Sulfinylamine beschriebenen Reaktionen verlaufen bei den N-Sulfinyl-sulfonamiden sehr viel schneller; daneben sind mit diesen Verbindungen jedoch auch Umsetzungen möglich, die bei jenen nicht beobachtet werden.

2. Diels-Alder-Reaktionen [10,16,50]

Reaktivitätssteigerung und Erweiterung der Reaktionsmöglichkeiten sind vor allem bei der Diensynthese zu beobachten. Die exotherme Reaktion



verläuft schon bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden; unverdünntes 2,3-Dimethylbutadien kann mit den N-Sulfinylsulfonamiden unter Explosion reagieren.

3.6-Dihydro-N-benzolsulfonyl-1.2-thiazin-S-oxyd (IX, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$)

In einer mit Trockeneis/Methanol gekühlten Kühlfalle wurden 10 cm³ Butadien kondensiert und anschließend in eine Lösung von 20 g N-Sulfinyl-benzolsulfonamid in 50 cm³ trockenem Benzol eingeleitet. Die Lösung erwärmte sich und mußte zeitweilig gekühlt werden. Nachdem alles Butadien absorbiert war, wurde die Lösung noch 1 h auf 50 bis 60°C erwärmt. Aus der abgekühlten Lösung begann das Addukt nach kurzem Reiben mit einem Glasstab auszukristallisieren. Die Kristalle wurden abgesaugt und zweimal mit Äther gewaschen, das farblose Rohaddukt (24,5 g, Fp 106°C) wurde aus Äthanol umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem Addukt betrug 23,5 g (94 %); Fp 108 bis 109°C.

Ausbeuten und Eigenschaften einiger Addukte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Wie man sieht, verläuft die Adduktbildung auch bei 1- und 1,4-di-substituierten Dienen und Cyclohexadienen glatt. Ein bei tiefer Temperatur isoliertes Addukt des Cyclopentadiens zerfällt bereits bei Raumtemperatur wieder in die Komponenten, da die Ringspannung im bicyclischen System zu groß ist; das entsprechende Nitrosobenzol-Addukt verhält sich analog [46c]. Das Sorbinsäureäthylester-Addukt wird in siedendem Äthanol wieder in die Ausgangsverbindungen gespalten. Keine Addition erfolgt bei Hexachlor-cyclopentadien als Dien-Komponente. Bei elektronenarmen Dienophilen, wie es die N-Sulfinyl-sulfon-

Dien	N-Sulfinyl-sulfonamid	Fp [°C] (aus Äthanol)	Aus- beute (%)
Butadien	C ₆ H ₅ -SO ₂ -NSO	108–109	90–95
	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NSO	97–98	90–95
	p-Cl-C ₆ H ₄ -SO ₂ -NSO	117–118	90–95
	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NSO	158–159	90–95
	CH ₃ -SO ₂ -NSO	116–117	90
2,3-Dimethyl- butadien	C ₆ H ₅ -SO ₂ -NSO	112–113	90–95
Chloropren	C ₆ H ₅ -SO ₂ -NSO	107–108	93
Cyclohexadien	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NSO	133–134 (Zers.)	90
	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NSO	188 (Zers.) (Nitro- methan)	71
2-Chlorcyclo- hexadien	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NSO	132–134 (Dioxan- wäBr. Äthanol)	
		158–160	80
1-p-Nitrophe- nyl-butadien	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NSO	96–97 (Äther)	63
Sorbinsäure- äthylester	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NSO	115–116 (Äther)	53
	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NSO		

Tabelle 3. 3,6-Dihydro-N-arylsulfonyl-1,2-thiazin-S-oxyde

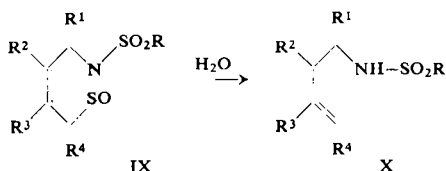
amide sind, ist Elektronenreichtum im Dien für die *Diels-Alder*-Reaktion günstig und notwendig [51], das elektronenarme Hexachlor-cyclopentadien ist daher zur Addition wenig geeignet.

Eigenschaften und Reaktionen der Addukte

Die meisten Addukte sind stabile, gut kristallisierende Substanzen, die gewöhnlich aus Alkohol umkristallisiert werden können. Sie zeigen im IR-Spektrum außer den starken $\nu(\text{SO}_2)$ -Banden bei 1165 und 1350 cm^{-1} bei 1080 cm^{-1} eine ebenfalls sehr starke $\nu(\text{SO})$ -Bande der cyclischen Sulfinamid-Gruppierung.

Die Reaktionen der Addukte unterscheiden sich in vieler Hinsicht von denen der N-Aryl-3,6-dihydro-1,2-thiazin-1-oxyd-Derivate (Abschnitt A 3), die aus den N-Sulfinyl-anilinen entstehen. Das liegt z. T. an der geringen Reaktionsfähigkeit der Sulfonamid-Addukte bei allen Reaktionen, bei denen das einsame Elektronenpaar des Sulfonamid-N-Atoms beansprucht wird.

a) Hydrolyse. Sowohl die saure als auch die alkalische Hydrolyse der N-Arylsulfonyl-3,6-dihydro-1,2-thiazin-1-oxye ergibt das gleiche Produkt:



Dabei erfolgt im nicht faßbaren Primärprodukt Abspaltung von SO_2 und Wanderung der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung, wie IR-spektroskopisch und durch Darstellung der Hydrolyseprodukte auf anderem Wege nachgewiesen wurde. Pyrroliderivate wurden bei der alkalischen Hydrolyse in keinem Fall beobachtet.

N-Buten-(3)-yl-*p*-toluolsulfonamid
(X, $R=p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $R^1=R^2=R^3=R^4=H$)

50 g Butadien- $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-NSO}$ -Addukt wurden in 150 cm^3 konz. Salzsäure unter schwachem Erwärmen gelöst

[51] G. Krefe, G. Sabelus, S. Rau u. H. Götz, Liebigs Ann. Chem. 648, 57 (1961).

und das Gemisch 12 h stehengelassen. Das abgeschiedene ölige Sulfonamid wurde in Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung mit Natriumcarbonat entsäuert und getrocknet und das Rohprodukt durch Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert. Rohausbeute: 39 g (94 %); Kp 128 bis 130 °C/10⁻³ Torr; $n_D^{20} = 1,5395$.

b) Oxydation mit H_2O_2 in alkoholischem Medium gelingt bei den N-Arylsulfonyl-3,6-dihydro-1,2-thiazin-1-oxyd-Derivaten nicht, auch KMnO_4 führt nicht zu den Sultamen. Diese werden jedoch erhalten, wenn man mit H_2O_2 in der Kälte in Ameisensäure-Acetanhydrid-Lösung oxydiert. Die N-Arylsulfonylsultame sind gut kristallisierende Substanzen, die gegen Säure und Alkali relativ stabil sind. Im IR-Spektrum kommt der Unterschied zwischen den SO_2 -Gruppen im Ring und am Ring in einer Aufspaltung der $\nu(\text{SO}_2)$ -Banden zum Ausdruck.

3,6-Dihydro-N-benzolsulfonyl-1,2-thiazin-1,1-dioxyd

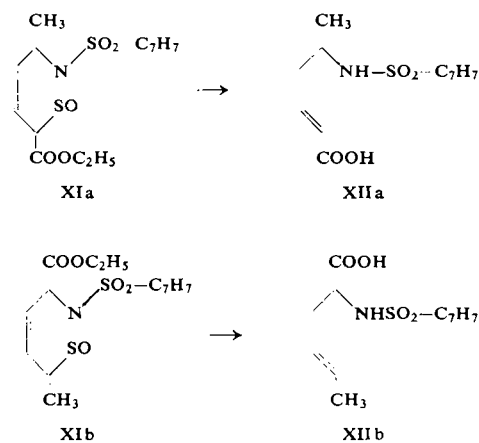
8 g Butadien- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-NSO}$ -Addukt wurden in einem Gemisch aus 30 cm^3 Ameisensäure und 10 cm^3 Acetanhydrid gelöst und unter Kühlung mit 5 cm^3 30-proz. H_2O_2 versetzt. Nach einwöchigem Stehen bei Raumtemperatur hatten sich 3,4 g Oxydationsprodukt als farblose Kristalle abgeschieden. Durch Verdünnen mit Wasser wurden weitere 1,4 g aus der Lösung isoliert. Das rohe Sultam wurde 15 min mit 30 cm^3 15-proz. NaOH auf 50 °C erwärmt, um eventuell noch vorhandenes Ausgangsprodukt sowie saure Nebenprodukte abzutrennen. Es wurde anschließend aus Eisessig umkristallisiert, Fp 150 bis 152 °C, Ausb. 4,3 g (51 %).

c) Eine Reduktion der N-Arylsulfonyl-3,6-dihydro-1,2-thiazin-1-oxyd-Derivate zu den Thiazinen gelang bisher nicht. In allen Fällen ($\text{Zn}/\text{Eisessig}$, LiAlH_4 in Äther, Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel) entstehen unter Ringsprengung sekundäre Sulfonamide.

Konstitution der Addukte mit unsymmetrisch substituierten Dienen [50]

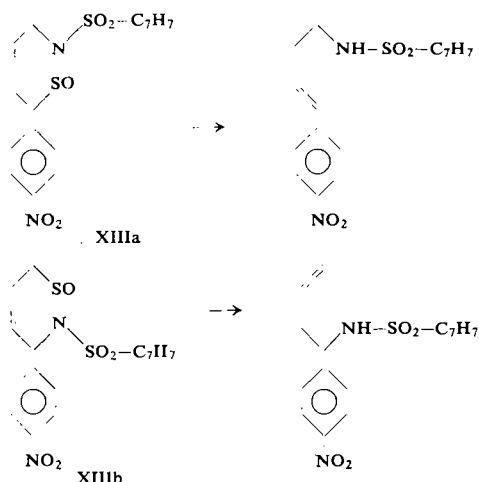
Zur Feststellung, welchen Regelmäßigkeiten die *Diels-Alder*-Reaktion der N-Sulfinyl-sulfonamide unterliegt, wurde die Richtung der Addition bei unsymmetrisch substituierten Dienen untersucht.

Das Sorbinsäureäthylester-Addukt ergibt bei der Hydrolyse das Tosylat einer Aminosäure, das die Konstitution XIIa oder XIIb besitzen kann.



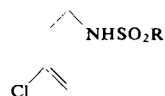
Hydrierung des Hydrolysenproduktes liefert N-*p*-Toluolsulfonyl- δ -aminocaprinsäure. Folglich besitzt das Addukt die Konstitution XIa. Bei dem *p*-Nitrophenylbutadien-

Addukt wurde die Konstitution des Hydrolysenprodukts spektrochemisch nachgewiesen:

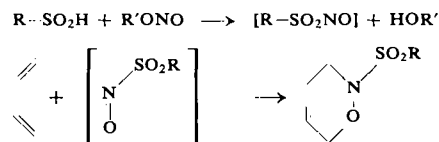


Dieses zeigt im IR-Spektrum keine Vinyl-, sondern eine trans-CH=CH-Bande bei 970 cm^{-1} , die Lage des UV-Maximums in Äthanol ($32500\text{ cm}^{-1} = 310\text{ m}\mu$, $\epsilon = 13100$) entspricht dem p-Nitrostyrol-Chromophor ($33300\text{ cm}^{-1} = 300\text{ m}\mu$; $\epsilon = 13900$) und nicht dem p-Nitrotoluol-System ($26600\text{ cm}^{-1} = 273\text{ m}\mu$, $\epsilon = 9500$). Dem Addukt sollte danach die Formel XIIIa zukommen.

In beiden Beispielen scheint die Additionsrichtung vorwiegend durch sterische Gründe bestimmt zu sein: der 1-ständige größere Rest im Dien geht in die m-Stellung zur Arylsulfonyl-Gruppe. Bei den Chloropren-Addukten steht das Chlor-Atom in 5-Stellung, wie aus Dipolmomentmessungen [16] und der Konstitution der Hydrolysenprodukte [50] hervorgeht.



Die Einheitlichkeit dieser Addukte wurde durch Versuche einer fraktionierten Kristallisation geprüft. Es ergaben sich keine Anzeichen für das Vorliegen eines Isomergemisches. Die Ähnlichkeit von N=O- und N=SO-Gruppen bei der Diensynthese legt es nahe, daß die starke Reaktivitätssteigerung durch eine nachbarständige Sulfonyl-Gruppe auch bei den Nitroso-Verbindungen auftritt. Dies konnte dadurch bestätigt werden, daß es gelang, die bei der Reaktion von Sulfinssäuren mit Alkylnitriten in inerten Lösungsmitteln intermediär anzunehmenden „Sulfonylnitrosite“ durch Diene abzufangen [52].



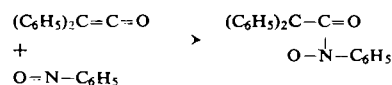
3. Addition an Diphenylketen [53]

Auch bei einer anderen, der Diensynthese in vieler Hinsicht analogen Reaktion ließ sich die Ähnlichkeit zwischen -N=O- und -N=SO-Gruppe nachweisen. Staudinger und Jelagin [54] hatten gezeigt, daß Nitrosobenzol mit Diphenylketen unter milden Bedingungen zu einem Oxazetidinon zusammentritt.

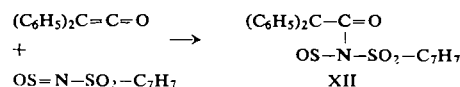
[52] G. Kreße u. W. Kort, Chem. Ber. 94, 2624 (1961).

[53] A. Trede, Diplomarbeit, T. U. Berlin 1961.

[54] H. Staudinger u. S. Jelagin, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 365 (1911).



N-Sulfinylanilin reagiert mit Diphenylketen nicht. Dagegen bildet das viel reaktivere N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid mit Diphenylketen bei Zimmertemperatur in Äther-Petroläther-Lösung mit 78 % Ausbeute das feuchtigkeitsempfindliche 2-p-Toluolsulfonyl-4,4-diphenyl-1,2-thiazetidinon-(3)-oxyd-(1) XII, Fp 140 bis 141 °C.

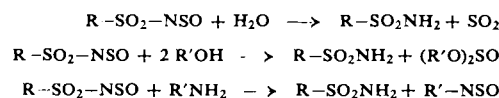


Die Hydrolyse dieses Adduktes führt zu N-[Diphenylacetyl]-p-toluolsulfonamid, Fp 176,5 bis 177 °C, das auch aus Diphenylketen mit p-Toluolsulfonamid in Dioxan bei Pyridinzusatz entsteht.

4. Andere Additionen; Sulfinylierungen

Die äußerst große Reaktivitätssteigerung beim Übergang von den N-Sulfinylaminen zu den N-Sulfinyl-sulfonamiden zeigt sich auch bei den Additionen von Verbindungen des H-X-Typs.

a) Wasser, Alkohole und Amine [10,50] reagieren unverdünnt sehr heftig mit den N-Sulfinyl-sulfonamiden.

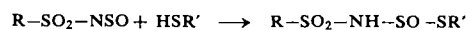


In verdünnten Lösungen unpolarer Lösungsmittel bei Zimmertemperatur verlaufen die Reaktionen glatt und quantitativ. Außer dem gewünschten Produkt entsteht nur das meist schwer lösliche p-Toluolsulfonamid. Die N-Sulfinylsulfonamide sind daher als Sulfinylierungsmittel zur Darstellung empfindlicher N-Sulfinyl-Verbindungen geeignet, wie das folgende Beispiel zeigt.

N-Sulfinyl-p-dimethylaminoanilin [10]

Zu 0,022 Mol Thionylamid in trockenem Benzol wurden langsam 0,02 Mol p-Dimethylaminoanilin in trockenem Benzol getropft. Vom ausgefallenen Sulfonamid wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit abfiltriert, das Benzol i. Vak. abdestilliert und das Produkt rektifiziert. Kp₂ 115 °C, Fp 72 °C.

b) Bei der Reaktion mit Thiophenolen [33] läßt sich wieder das sehr unbeständige Primäraddukt abfangen,

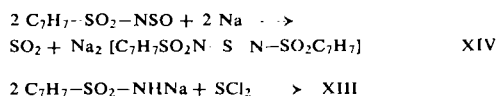


das wie das N-Sulfinylanilin-Derivat zur Synthese gemischter aliphatisch-aromatischer Trisulfide verwendet werden kann.

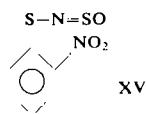
c) Auch die Sulfinsäure-Addition an N-Sulfinylsulfonamide [33] verläuft analog, jedoch schneller als bei N-Sulfinylanilin. Die Ausbeuten an Sulfinylsulfonen liegen aber niedriger.

d) Qualitativ anders ist dagegen der Verlauf der Umsetzung von N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid mit Natrium in Toluol [33]. Hier wird beim Erhitzen SO₂ abgespalten, es entsteht ein salzartiges Produkt. Aus der Stöchiometrie der Reaktion, den Löslichkeitseigenschaften und dem chemischen Verhalten des Produktes sowie aus der Tatsache, daß eine identische Verbindung

bei der Umsetzung des Natriumsalzes von p-Toluolsulfonamid mit SCL_2 gewonnen wird, kann auf die vermutliche Konstitution XIV geschlossen werden.



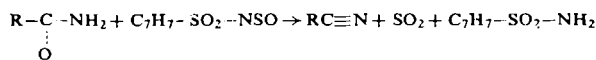
e) Die unter a) beschriebene N-Sulfinylierung mit Hilfe von N-Sulfinyl-sulfonamiden ist nicht auf Amine beschränkt. Vielmehr können auch andere Verbindungen XNH_2 in die Sulfinyl-Derivate X-NSO überführt werden [50]. Wir haben so z. B. aus o-Nitrobenzolsulfenamid die N-Sulfinyl-Verbindung XV dargestellt. Die Verbindung ist, ähnlich wie die N-Sulfinylaniline, gegen Feuchtigkeit relativ unempfindlich; erst in Gegenwart von Säure tritt Hydrolyse unter SO_2 -Entwicklung ein.



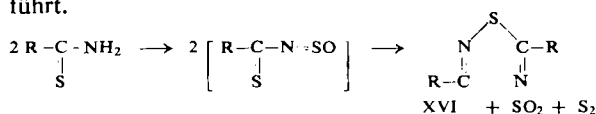
N-Sulfinyl-o-nitrobenzolsulfenamid (XV)

9 g o-Nitrobenzolsulfenamid und 11,5 g p- $\text{C}_7\text{H}_7\text{-SO}_2\text{-NSO}$ werden in 50 cm^3 Benzol kurze Zeit unter Rückfluß erhitzt. Das beim Abkühlen ausfallende p-Toluolsulfonamid wird abfiltriert, mit 50 cm^3 warmem Benzol digeriert und wieder abgesaugt. Die vereinigten Filtrate hinterlassen nach dem Entfernen des Benzols 11 g rohe N-Sulfinyl-Verbindung, die zweimal aus Aceton umkristallisiert wird. Gelbe Kristalle, Fp 127 bis 128 °C, Ausb. 10 g (90 %).

In manchen Fällen folgen auf die Sulfinylierung weitere Reaktionsschritte. So entstehen aus Carbonsäureamiden (wie mit SOCl_2) sofort die Nitrile.



In anderen Fällen besteht die Folgereaktion in einer Disproportionierung der N-Sulfinyl-Verbindung. Präparativ wichtig ist die Reaktion von Verbindungen mit $-\text{C}(\text{S})\text{-NH}_2$ -Gruppen, die zu 1.2.4-Thiadiazolen (XVI) führt.



Die Ausbeuten sind nicht nur im Fall des Thiobenzamids (bei dem die Umsetzung auch mit SOCl_2 ausgeführt werden kann) hoch, sondern betragen auch bei Thioacetamid, bei dem ein solcher Ersatz nicht möglich ist, rund 45 %.

3.5-Dimethyl-1.2.4-thiadiazol (XVI, $\text{R}=\text{CH}_3$)

Man löst 100 g p- $\text{C}_7\text{H}_7\text{-SO}_2\text{-NSO}$ in 200 cm^3 trockenem Chloroform und setzt der Lösung portionsweise 20 g Thioacetamid zu. Die Reaktion verläuft sehr heftig unter Erwärmung und SO_2 -Entwicklung. Bei jedem Thioacetamid-Zusatz tritt eine vorübergehende Rotfärbung auf. Die abgekühlte Lösung wird von dem ausgefallenen p-Toluolsulfonamid abfiltriert, das Chloroform (zuletzt unter schwachem Saugen mit der Wasserstrahlpumpe) restlos abdestilliert und das bei 50 Torr zwischen 80 und 90 °C (120 bis 140 °C Badtemperatur) übergehende Destillat aufgefangen. Das Rohprodukt läßt sich bei Normaldruck destillieren, wobei nach einem geringen Vorlauf 10 g (44 %) 3.5-Dimethyl-1.2.4-thiadiazol erhalten werden, Kp 146 bis 148 °C; $n_D^{20} = 1,4985$.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität und der Fa. Schering AG., Berlin, für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 29. November 1961 [A 178]

Synthesen mit Di- α -Halogenäthern

VON PRIV.-DOZ. DR. H. BAGANZ [*] UND DR. L. DOMASCHKE

ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN

Die Chlorierung aliphatischer Äther und α -Halogenäther führt zu α,α' -chlorierten Verbindungen bzw. bei Di- α -halogenäthern durch „Chlorolyse“ zum Chlor-äthoxy-acetylchlorid. Durch Dehalogenierung des 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthans mit Magnesium entsteht 1.2-Diäthoxy-äthen. Aktive Methylen- und Methin-Verbindungen liefern unter C-C-Verknüpfung langkettige Carbonsäuren bzw. Polyen-in-äther. Mit aliphatischen und heterocyclischen 1.2-Diaminen werden Verbindungen vom Typ des „Naphthpiperazins“ erhalten. Über das Chlor-äthoxy-acetyl-chlorid sind eine Reihe von Δ^2 -Imidazolen, Δ^2 -Tetrahydropyrimidinen und Δ^2 -Thiazolinen leicht zugänglich geworden.

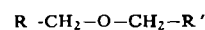
I. Chlorierung

Vor einigen Jahren [1] wurden bereits Methoden zur Darstellung der 1.2-Dihalogen-1.2-diäthoxy-äthane und einige Synthesen mit diesen Di- α -halogenäthern be-

[*] Prof. Dr. phil. Helmuth Scheibler zum 80. Geburtstag am 19. 2. 1962 gewidmet. — Nach einem Vortrag am 3. Mai 1961 in den Chemischen Werken Hülz.

[1] H. Baganz, Angew. Chem. 71, 366 (1959).

schrieben. Systematisch wurde die Chlorierung aliphatischer Äther und aliphatischer α -Halogenäther aber erst in letzter Zeit an einigen Beispielen untersucht. Sieht man von den Fällen ab, in denen durch die Reste R und R' in einem aliphatischen Äther vom Typ



keine Orientierung der Ätherverbindung vorgegeben ist, so tritt die Substitution der Wasserstoffatome nach-