

155. Margot Goehring und Günter Voigt: Über Amide der Fluorsulfinsäure

[Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg]
(Eingegangen am 5. Januar 1956)

Thionylfluorid, OSF_2 , reagiert mit Ammoniak auf sehr verschiedene Weise. Verwendet man einen großen Überschuß an Thionylfluorid, so kann man das sehr flüchtige, in Äther lösliche $\text{OS}(\text{F})\text{NH}_2$ erhalten, das sich zu festem, gelbem $[\text{OS}(\text{F})\text{NH}_2]_x$ polymerisiert. Primäre Amine reagieren mit OSF_2 offenbar analog dem Ammoniak zu Produkten der Zusammensetzung $\text{OS}(\text{F})\text{NHR}$, die leicht HF abspalten und in Thionylimine, OSNR , übergehen. Sekundäre Amine bilden mit OSF_2 beständige Fluorsulfinsäureamide der Zusammensetzung $\text{OS}(\text{F})\text{NR}_2$.

Die Umsetzung zwischen Thionylfluorid und Ammoniak ist bis heute noch ungeklärt. M. Meslans¹⁾, der diese Reaktion zuerst untersuchte, glaubte, daß dabei Ammoniumfluorid und $\text{OS}(\text{NH}_2)_2$, das Amid der Schwefligen Säure, entstanden, während H. Moissan und P. Lebeau²⁾ feststellten, daß in erster Phase auf 2 Moll. Thionylfluorid 5 Moll. Ammoniak und in zweiter Phase auf 2 Moll. Thionylfluorid 7 Moll. Ammoniak aufgenommen werden³⁾. Auch über die Reaktion zwischen Aminen und Thionylfluorid ist bisher nichts Sichereres bekannt geworden.

Wir vermuteten, daß das erste Reaktionsprodukt von Thionylfluorid und Ammoniak das Amid der Fluorsulfinsäure, $\text{O=S} \begin{array}{c} \text{F} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$, sein müßte, und daß die Reaktion zwischen Thionylfluorid und Aminen zu Derivaten dieses Amids $\text{O=S} \begin{array}{c} \text{F} \\ \backslash \\ \text{HN-R} \end{array}$ und $\text{O=S} \begin{array}{c} \text{F} \\ \backslash \\ \text{NR}_2 \end{array}$ führen müßte. Eine Hoffnung, diese Stoffe isolieren zu können, schien um so berechtigter, als kürzlich Salze der Fluorsulfinsäure erhalten worden sind⁴⁾, wenn auch die freie Säure FSO_2H bisher noch unbekannt ist⁵⁾. Es war zu erwarten, daß die Amide vielleicht stabiler sein könnten als die freie Säure; denn Fluorsulfonsäureamide, $\text{O=S} \begin{array}{c} \text{F} \\ \backslash \\ \text{NR}_2 \end{array}$ ⁶⁾, sind außerordentlich stabil.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. 15, 391 [1896]; Chemiker-Ztg. 1896 I, 308.

²⁾ Ann. Chim. Phys. 26, 145 [1902]; Bull. Soc. Chim. 27, 240 [1902]; C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 180, 1436 [1900].

³⁾ Vergl. a. H. C. Miller u. J. F. Gall, Ind. Engng. Chem. 42, 2224 [1950].

⁴⁾ F. Seel, H. Jonas, L. Riehl u. J. Langer, Angew. Chem. 67, 32 [1955].

⁵⁾ A m. b. d. Korr.: Das Zustandsdiagramm HF/SO_2 legt die Existenz von FSO_2H nahe. F. Seel u. L. Riehl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 301 [1955].

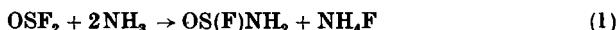
⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 667544 (1938), C. 1939 I, 5105; Engl. Pat. 457119 (1935); Franz. Pat. 806383 (1936), C. 1937 I, 4866; Amer. Pat. 2130038 (1938), C. 1939 I, 5110; H. J. Emeléus u. J. F. Wood, J. chem. Soc. [London] 1948, 2183; R. Heap u. B. C. Saunders, J. chem. Soc. [London] 1948, 1313.

Wir studierten die Reaktion zwischen Thionylfluorid und Ammoniak unter sehr verschiedenen Bedingungen. Wir fanden, daß mit überschüssigem Ammoniak 2 Moll. Thionylfluorid mit 7 Moll. Ammoniak reagieren. Unter den Produkten dieser Reaktion fanden wir neben Ammoniumfluorid verschiedene feste Reaktionsprodukte wie z. B. Imidodisulfinamid⁶⁾ oder bei höherer Temperatur auch S_4N_4 ⁷⁾; das primäre Reaktionsprodukt der Umsetzung zwischen OSF_2 und viel NH_3 erwies sich als sehr hydrolyseempfindlich.

Als wir Ammoniak auf überschüssiges verflüssigtes Thionylfluorid einwirken ließen, erhielten wir ein farbloses Primärprodukt, wenn die Temperatur -50° nicht überstieg. Aber schon bei der Siedetemperatur des Thionylfluorids ($Sdp._{760} -44^\circ$) zersetzte sich dieses Primärprodukt unter Bildung von gelben, orangefarben und rot gefärbten festen Produkten, die nicht einheitlich waren, und in denen unter anderem mit Hilfe des Debyogramms S_4N_4 nachgewiesen werden konnte.

Wesentlich einsinniger verlief die Reaktion zwischen OSF_2 und NH_3 , als wir eine Lösung von NH_3 in trockenem Äther zu einer Lösung von überschüssigem OSF_2 bei -78° zugaben. In sehr rascher Reaktion entstand Ammoniumfluorid und ein Stoff, der sich mit gelber Farbe im Äther löste. Wir konnten aber diesen Stoff nicht durch fraktionierte Destillation vom Äther und vom mitgelösten Thionylfluorid trennen; der gesuchte Stoff war unter allen Bedingungen mit Ätherdampf flüchtig.

Eine nähere Untersuchung des gelben Reaktionsproduktes gelang uns erst, als wir die Umsetzung zwischen NH_3 und überschüssigem OSF_2 in Difluor-dichlormethan als Lösungsmittel vornahmen. Auch hier erhielten wir eine einsinnige Reaktion nur dann, wenn wir eine Lösung von Ammoniak in Difluor-dichlormethan zu einer Lösung von OSF_2 im gleichen Lösungsmittel gaben. Die Temperatur wurde dabei auf -78° gehalten. Bei der Umsetzung fiel neben einem weißen Niederschlag, der sich als NH_4F erwies, ein hellgelber, sehr hygroskopischer Stoff aus. Ein kleiner Teil der gelben Substanz blieb im Difluor-dichlormethan gelöst. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein Gemisch von NH_4F und einem gelben Stoff zurück. Die Analyse ergab, daß der feste Rückstand auf 1 Mol. NH_4F 0.73 Mol. $OS(F)NH_2$ enthielt. Ein Teil des Reaktionsproduktes war mit dem Lösungsmittel flüchtig und konnte in einem vorgelegten, mit Kieselgel gefüllten Rohr zurückgehalten werden. Auf 1 Mol. entstandenes NH_4F fanden wir 0.27 Mol. flüchtiges $OS(F)NH_2$. Insgesamt entstand also bei der Reaktion auf 1 Mol. NH_4F 1 Mol. $OS(F)NH_2$:

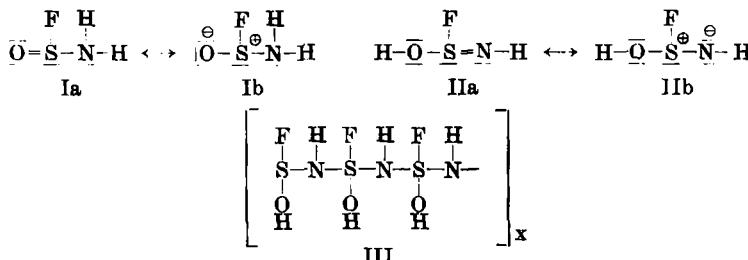


Während sich das flüchtige Fluorsulfinsäureamid in Äther löste, war das einmal als Niederschlag ausgefallene gelbe Fluorsulfinsäureamid in Äther un-

⁶⁾ Vergl. die analoge Reaktion des Thionylchlorids. Vergl. z. B. M. Goehring, H.-W. Kaloumenos u. J. Messner, Z. anorg. allg. Chem. 284, 48 [1951].

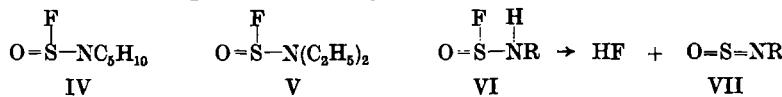
⁷⁾ Auch aus Thionylchlorid und NH_3 wird S_4N_4 gebildet: A. Michaelis, Z. Chemie [2] 6, 460 [1863].

löslich. Wir glauben, daß sich zunächst ein flüchtiger Stoff der Formel I oder II bildet, der sich dann rasch polymerisiert zu einer unlöslichen Verbindung, wie sie etwa durch Formel III wiedergegeben wäre⁸⁾.



Es ist wahrscheinlich, daß die Polymerisation dadurch begünstigt wird, daß dem Schwefel in dem Polymeren die Koordinationszahl 4 zukommt. So-wohl die monomere wie auch die polymere Verbindung sind überaus empfindlich gegen Spuren von Wasser, die zu NH_3 , HF und SO_2 hydrolysiert.

Derivate dieses Fluorsulfinsäureamids sind leicht zugänglich. So setzte sich z. B. Thionylfluorid in ätherischer Lösung bei tiefer Temperatur mit Piperidin zu einem Fluorsulfinsäure-piperidid um (IV). Diese Substanz ist ein hellgelbes Öl (Sdp.₁₄ 91.5–92°), das in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Nitrobenzol löslich ist und mit Wasser heftig unter Hydrolyse reagiert. Ganz analog konnten wir mit Diäthylamin und Thionylfluorid die Verbindung V erhalten, die ebenfalls ein hellgelbes Öl (Sdp.₂₀ 63–65°) darstellt. Auch dieses Amid der Fluorsulfinsäure hydrolysiert rasch zu Flußsäure, Schwefliger Säure und dem entsprechenden Alkylammoniumsalz.



Bei der Umsetzung von primärem Amin, wie z. B. Äthylamin und *n*-Butylamin, mit OSF_2 entstanden flüchtige, hygrokopische Primärprodukte, denen man wohl die Zusammensetzung VI zuschreiben sollte, aus denen aber bei dem Versuch, sie durch Destillation zu reinigen, wenigstens im Falle der *n*-Butylaminverbindung, ein Stoff (VII) entstand, der in die Reihe der Thionyl-alkylimine⁹⁾ gehört.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Fluorsulfinsäureamid

Die Umsetzung zwischen Thionylfluorid¹⁰⁾ und Ammoniak in Difluor-dichlormethan (Frigen 12) wurde in einer Apparatur vorgenommen, die es erlaubte, alle Operationen unter Feuchtigkeitsschluss in einer Stickstoffatmosphäre auszuführen. Wir spülten

⁸⁾ Vergl. die analoge Polymerisation von OSNH : P. W. Schenk, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 94 [1942].

⁹⁾ A. Michaelis u. O. Storbeck, Liebigs Ann. Chem. 274, 190 [1893].

¹⁰⁾ Thionylfluorid wurde uns von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, zur Verfügung gestellt.

zunächst die gesamte Apparatur mit reinem, trockenem Stickstoff. Dann kühlten wir den Reaktionskolben und kondensierten dort etwa 0.75 l Frigen. In dieses Frigen leiteten wir unter gleichzeitiger Spülung mit Stickstoff Thionylfluorid bis zur Sättigung bei -78° ein. Dann wurde der Tropftrichter, der etwa 100 ccm faßte, mit einem Kältebad von -78° versehen. Nun wurde im Tropftrichter Frigen kondensiert und im schwachen Stickstoffstrom mit dem Eintropfen des Frigens in den Kolben begonnen. Wenn die Zutropfgeschwindigkeit und das Einleiten von Frigen in den Trichter so reguliert war, daß das Einleitungsrohr immer in verflüssigtes Frigen eben eintauchte, wurde über das Frigen Ammoniak geleitet. Wir rührten die Flüssigkeit im Reaktionskolben, leiteten weiter Thionylfluorid in den Kolben ein und ließen die Ammoniaklösung zutropfen. Die Eintropfstelle wurde dabei mit Stickstoff umspült. Der Versuch wurde abgebrochen, wenn ein sich am Tropftrichterende bildender Kristallpropfen veranlaßte, daß die Frigenlösung nicht mehr frei in den Reaktionskolben tropfte, sondern an der Wand des Kolbens herunterlief. Dann wurde der Thionylfluoridstrom abgestellt und der Hahn des Tropftrichters geschlossen. Der Reaktionskolben konnte nun langsam auf Zimmertemperatur erwärmt werden, während er von einem schwachen Strom von Stickstoff durchströmt wurde. Frigen und überschüssiges Thionylfluorid verdampften dann durch eine auf -29° gekühlte Falle und ein mit Kieselgel gefülltes Rohr. In der Falle kondensierte sich dabei nichts, wohl aber zeigte eine Gelbfärbung des Gels an, daß etwas Fluorsulfinsäureamid sich verflüchtigte. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes – bei einer Reaktionszeit von etwa 4 Stdn. etwa 1 g – befand sich aber im Kolben.

Wir fanden bei der analytischen Untersuchung der Reaktionsprodukte bei einem typisch verlaufenden Versuch im Reaktionskolben 5.58 mg-Atom S, 13.43 mg-Atom F und 13.35 mg-Atom N, während sich im Kieselgelturm 2.10 mg-Atom N befanden. Wir überzeugten uns durch Aufnahme und Vergleich von Debyeogrammen davon, daß eines der im Kolben befindlichen Reaktionsprodukte NH_4F war. Das gefundene Atomverhältnis N:F = 1:1 zeigt, daß das zweite Reaktionsprodukt N und F im Verhältnis 1:1 enthalten muß wie das Ammoniumfluorid. Nimmt man an, daß das Verhältnis S:F ebenfalls 1:1 beträgt, so zeigt das Ergebnis, daß im Reaktionskolben 5.6 mMol $\text{OS}(\text{F})\text{NH}_2$ und 7.8 mMol NH_4F vorhanden sind, während dem gefundenen Stickstoffgehalt im Kieselgelturm nach 2.1 mMol $\text{OS}(\text{F})\text{NH}_2$ sich verflüchtigt haben mußten. Das Verhältnis von insgesamt gebildetem $\text{OS}(\text{F})\text{NH}_2$ und NH_4F beträgt also 1:1. Diese indirekte Analyse, die durch das gefundene Verhältnis, das der Gleichung (1) entspricht, gestützt wird, konnte nicht durch eine direkte Analyse des gelben Reaktionsproduktes gestützt werden; denn gelbes, polymeres $\text{OS}(\text{F})\text{NH}_2$ und NH_4F ließen sich nicht trennen, ebenso wie sich OSF_2 und flüchtiges, monomeres $\text{OS}(\text{F})\text{NH}_2$ nicht trennen ließen.

Sonstige Stickstoffverbindungen hatten die Apparatur nicht gasförmig verlassen; die Reaktion nach Gleichung (1) verläuft also quantitativ.

Fluorsulfinsäure-piperidid

Wir benutzten zu der Umsetzung gut getrocknetes, frisch über BaO dest. Piperidin (Sdp.₇₀₀ 105–107°), gut getrockneten Äther und reines Thionylfluorid.

In einer Apparatur, die der beim Fluorsulfinsäureamid beschriebenen analog war, mit der Abänderung, daß die Zuführung von Frigen fortfiel, nahmen wir die Umsetzung vor. Wir trockneten die Apparatur zunächst im Stickstoffstrom. In den Reaktionskolben gaben wir dann 0.75 l Äther, in einen größeren Tropftrichter ohne Kühlvorrichtung die gleiche Menge Äther und 20–50 ccm des Amins. Wir sättigten dann bei -78° den im Kolben befindlichen Äther mit Thionylfluorid und ließen unter kräftigem Rühren und guter Kühlung die Aminlösung in den Kolben eintropfen. Wir benötigten eine Reaktionszeit von 3 bis 6 Stunden. Im schwachen Stickstoffstrom ließen wir das Reaktionsgemisch sich auf etwa -10° erwärmen. Dann konnte in einem starken Strom von Stickstoff die Apparatur auseinander genommen, vom gebildeten Piperidin-hydrofluorid dekantiert und das Reaktionsprodukt in eine Destillationsapparatur übergeführt werden. Zunächst destillierten wir Äther und unumgesetztes Thionylfluorid bei etwas vermindertem Druck ab, dann wurde das Hauptprodukt bei 14 Torr und 91.5–92° destilliert.

Das schwach gelbe Destillat war bei Zimmertemperatur bei völligem Ausschluß von Luft und von Feuchtigkeit einige Tage lang haltbar. Feuchtigkeit hydrolysierte sofort unter Bildung von Piperidin, Flußsäure und Schwefeldioxyd. Aber auch bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß veränderten sich die in Glasgefäßen aufbewahrten Präparate langsam, da das bei der Hydrolyse entstandene HF, wenn es auch zunächst nur in Spuren vorhanden war, mit dem SiO_2 des Glases wieder neben SiF_4 Wasser liefert, das dann die Zersetzung des Piperidids weiter bewirkt.

$\text{OS}(\text{F})\text{NC}_5\text{H}_{10}$ (151.2) Ber. C 39.7 H 6.67 N 9.3 F 12.6 S 21.2

Gef. C 39.9 H 6.62 N 8.7 F 12.5 S 21.2

Mol.-Gew. 167 (kryoskop. in Nitrobenzol)

Fluorsulfinsäure-diäthylamid

Ganz analog dem Piperidid wurde das Fluorsulfinsäure-diäthylamid hergestellt. Es wurde ein gelbes Öl, Sdp.₂₀ 63–65°, erhalten.

$\text{OS}(\text{F})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (139.1) Ber. C 34.5 H 7.2 N 10.1 F 13.7

Gef. C 34.5 H 9.2 N 9.8 F 13.5

Auch diese Substanz hydrolysierte sehr leicht unter Bildung von Diäthylamin, H_2F_2 und SO_2 .

Die Umsetzung zwischen OSF_2 und *n*-Butylamin

Wir nahmen die Umsetzung nach dem Verfahren vor, das bei dem Piperidid beschrieben ist. Nach Abdestillieren des Äthers erfolgte Sieden des Rückstandes, der ein hellgelbes Öl darstellte, unter Zersetzungerscheinungen, d. h. unter Abspaltung von HF. Bei Sdp.₂₀ 35–36° ging ein farbloses Öl über, das noch etwas Fluor enthielt, sich aber bei 760 Torr bei 116° destillieren ließ und dann frei von Fluor war. Diese farblose Flüssigkeit war nicht hygroskopisch, löste sich in Wasser von Zimmertemperatur erst nach minutenlangem Schütteln unter Hydrolyse und war, an der trockenen Luft aufbewahrt, beständig.

$\text{OS-N}(\text{C}_4\text{H}_9)$ (119.2) Ber. C 40.3 H 7.61 N 11.7 S 26.9

Gef. C 40.8 H 7.51 N 11.7 S 26.6

156. Rudolf Tschesche und Günther Heuschkel: Über Pteridine, XIV. Mitteil.¹⁾: Die Synthese eines Urothion-Analogen mit Methylseitenkette

[Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstituts der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 19. Dezember 1955)

Es wird die Synthese des 4-Hydroxy-2-amino-4'-methylmercapto-5'-methyl-[thiophano-2'.3':6.7-pteridins] (XIV) beschrieben, das die Schwefelsäure- wie die Permanganat(Pm)-Reaktion in analoger Weise wie Urothion zeigt.

In der XII. Mitteilung dieser Reihe wurde von uns zusammen mit F. Korte²⁾ für den orangefarbenen Harnfarbstoff Urothion die Konstitution eines 4-Hydroxy-2-amino-4'-methylmercapto-5'-[α , β -dihydroxy-äthyl]-[thiophano-2'.3':6.7-pteridins] (I) vorgeschlagen. In dieser Arbeit war bereits die Synthese der Verbindung II beschrieben worden, deren UV-Absorption der des

¹⁾ XIII. Mitteil.: R. Tschesche, H. Barkemeyer u. G. Heuschkel, Chem. Ber. 88, 1258 [1955]. ²⁾ Chem. Ber. 88, 1251 [1955].