

# HEINRICH HELLMANN und GERHARD HAAS

## ACYLAMINOMETHYL-SULFIDE UND ACYLAMINOMETHYL-SULFONE

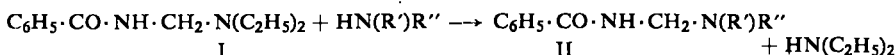
Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 14. Januar 1957)

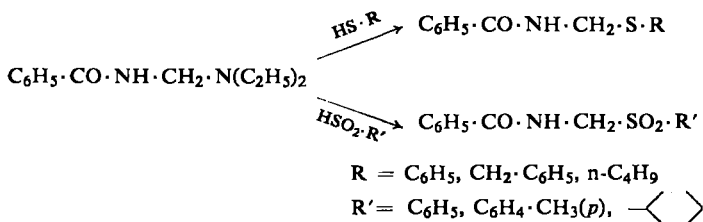
*N*-Dialkylaminomethyl-carbonamide kondensieren mit Mercaptanen zu Acylaminomethyl-sulfiden, mit Sulfinsäuren zu Acylaminomethyl-sulfonen.

Schwefel-Alkylierungen an Sulfiden, Mercaptanen, Thioamiden, Sulfinaten und Sulfiten mit Hilfe tertiärer Mannich-Basen sind mehrfach beschrieben worden. Durch Kondensation von Keton-Mannich-Basen des allgemeinen Typs  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NR_2$  mit Mercaptanen<sup>1,2)</sup> und Thioacetamid<sup>2)</sup> wurden  $\gamma$ -Ketosulfide, durch Umsetzung mit Hydrogensulfit<sup>3)</sup>  $\gamma$ -Ketosulfonsäuren erhalten. Entsprechende Umsetzungen des Gramins mit Natriumsulfit<sup>4)</sup> führten zu Diskatyl-sulfid, mit Mercaptanen<sup>1,2,4)</sup> zu unsymm. Skatylsulfiden, mit Sulfinsäuren<sup>4)</sup> zu unsymm. Skatylsulfonen und mit Natriumsulfit<sup>4,5)</sup> bzw. -hydrogensulfit<sup>6)</sup> zu  $\beta$ -Indolyl-methansulfonsäure.

In zwei früheren Mitteilungen<sup>7)</sup> wurde gezeigt, daß *N*-Dialkylaminomethyl-carbonamide vom Typ des *N*-Diäthylaminomethyl-benzamids (I) mit NH-Verbindungen (Aminen, Amiden, Isatin, Indol) zu deren *N*-Acylaminomethyl-Derivaten (II) kondensieren,



so daß sie ihrem reaktiven Verhalten nach den kondensationsfähigen tert. Mannich-Basen an die Seite gestellt werden müssen. Demzufolge wurden Versuche unternommen, *N*-Dialkylaminomethyl-Derivate von prim. Carbonamiden mit Mercaptanen und Sulfinsäuren zu kondensieren. Dabei ergab sich, daß die nachfolgend formelmäßig skizzierten Umsetzungen glatt zu den erwarteten Acylaminomethyl-sulfiden bzw. -sulfonen führen:



Die Ausbeuten sind durchweg recht gut.

1) W. SALZER, Dtsch. Bundes-Pat. 820005 (1949); C. 1952, 5814.

2) N. S. GILL, K. B. JAMES, F. LIONS und K. T. POTTS, J. Amer. chem. Soc. 74, 4923 [1952].

3) W. SALZER und E. AUHAGEN, Dtsch. Bundes-Pat. 902736; C. 1954, 9145.

4) J. J. LICARI und G. DOUGHERTY, J. Amer. chem. Soc. 76, 4039 [1954].

5) H. ERDTMAN und T. PETTERSSON, Acta chem. scand. 3, 904 [1950].

6) TH. WIELAND, E. FISCHER und F. MOEWUS, Liebigs Ann. Chem. 561, 47 [1949].

7) H. HELLMANN und G. HAAS, Chem. Ber. 90, 50, 53 [1957].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Benzoylaminomethyl-phenyl-sulfid*: 1.1 g (0.01 Mol) *Thiophenol*, 2.06 g (0.01 Mol) *N-Diäthylaminomethyl-benzamid* und 1.85 g (0.01 Mol) Tri-n-butylamin (auch durch geringe Mengen Natriumhydroxyd ersetzbar) wurden in 40ccm Toluol gelöst und unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach 50 Stdn. wurden in vorgelegter *n*/10 HCl 60% d.Th. Amin bestimmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 100ccm Petroläther ausgefällt; es fiel zunächst als Öl aus und erstarrte nach Anreiben. Ausbeute an Rohprodukt: 2.1 g. Zur Reinigung wurde aus Äthanol/Wasser umgefällt, getrocknet und dann aus Petroläther, der mit etwas Benzol versetzt war, umkristallisiert. Ausb. 1.7 g (70% d.Th.), Schmp. 67°.

$C_{14}H_{13}ONS$  (243.3) Ber. C 69.12 H 5.39 N 5.76 S 13.16

Gef. C 69.01 H 5.43 N 5.63 S 12.69

2. *Benzoylaminomethyl-benzyl-sulfid*: 1.3 g (0.01 Mol) *Benzylmercaptan*, 2.06 g (0.01 Mol) *N-Diäthylaminomethyl-benzamid* und 0.01 g gepulvertes Natriumhydroxyd wurden in 30ccm Toluol unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Wie durch Rücktitration vorgelegter *n*/10 HCl nachgewiesen wurde, waren nach 3 Stdn. und 20 Min. 0.009 Mol (90% d.Th.) Diäthylamin übergegangen. Die Reaktion wurde daraufhin unterbrochen; beim Erkalten kristallisierten 0.2g Methylenbisbenzamid aus. Es wurde abfiltriert und das Filtrat mit 100ccm Petroläther versetzt. Das dabei ausgefallene Reaktionsprodukt wurde in Äthanol gelöst, durch Zusatz der doppelten Menge Wasser wieder ausgefällt, getrocknet und aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (79% d.Th.), Schmp. 82°.

$C_{15}H_{15}ONS$  (257.3) Ber. C 70.02 H 5.88 N 5.44 S 12.46

Gef. C 70.18 H 5.82 N 5.58 S 12.61

3. *Benzoylaminomethyl-butyl-sulfid*: 0.9 g (0.01 Mol) *Butylmercaptan*, 1.8 g (0.01 Mol) *N-Dimethylaminomethyl-benzamid* und 0.01 g gepulvertes Natriumhydroxyd wurden in 80ccm Benzol unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach 6 Stdn. waren 89% d.Th. Amin übergegangen. Das Benzol wurde danach zum größten Teil abdestilliert und das Reaktionsprodukt aus dem Rückstand durch Zugabe von Petroläther abgeschieden. Es fiel zunächst als Öl und erstarrte nach Anreiben. Aus Petroläther umkristallisiert: Ausb. 1.9 g (85% d.Th.), Schmp. 56°.

$C_{12}H_{17}ONS$  (223.3) Ber. C 64.55 H 7.68 N 6.27 S 14.34

Gef. C 64.49 H 7.33 N 6.30 S 14.05

4. *Benzoylaminomethyl-phenyl-sulfon*: Eine Lösung von 1.42 g (0.01 Mol) *Benzolsulfonsäure* und 2.27 g (0.011 Mol) *N-Diäthylaminomethyl-benzamid* in 40ccm Toluol wurde mit 0.01 g gepulvertem Natriumhydroxyd unter Stickstoff gekocht. Die Lösung färbte sich allmählich rotbraun mit starker, grüner Fluoreszenz. Das Erhitzen wurde nach 8 Stdn. unterbrochen. Bis zu diesem Zeitpunkt waren 62% d.Th. Amin übergegangen. Beim Erkalten und Zugabe von 50ccm Petroläther schied sich ein dunkelbraunes Öl ab, welches beim Verreiben erstarrte. Das Kristallisat wurde mit 10ccm kaltem Äthanol digeriert, abgesaugt und mit wenig Äthanol nachgewaschen. Ausb. 1.95 g (71% d.Th.), Schmp. 129–131°. Zur Analyse wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 133°.

$C_{14}H_{13}O_3NS$  (275.4) Ber. C 61.09 H 4.76 N 5.09 S 11.64

Gef. C 60.91 H 4.75 N 4.96 S 11.28

5. *Benzoylaminomethyl-p-tolyl-sulfon*: Die Lösung von 1.56 g (0.01 Mol) *p-Toluolsulfonsäure* und 2.3 g (0.011 Mol) *N-Diäthylaminomethyl-benzamid* in 40ccm Toluol wurde unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach 24 Stdn. waren 43% d.Th. Amin übergegangen. Die Lösung färbte sich rotbraun mit grüner Fluoreszenz. Im Rückflußkühler hatten sich 0.15 g Diäthyl-

ammoniumsulfid abgeschieden. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit 60ccm Petroläther versetzt, die ausgefallenen Produkte wurden abgesaugt, mit 10ccm Äthanol digeriert, wieder abgesaugt und mit wenig Äthanol nachgewaschen. Ausb. 1.9 g (68 % d. Th.), Schmp. 157–160°. Zur Analyse wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 162°.

$C_{15}H_{15}O_3NS$  (289.3) Ber. C 62.28 H 5.23 N 4.48 S 11.06  
Gef. C 62.14 H 5.51 N 4.77 S 10.88

6. *Benzoylaminomethyl-cyclohexyl-sulfon*: 3.33 g (0.01 Mol) *Tri-n-butylammonium-cyclohexylsulfinat* und 2.06 g (0.01 Mol) *N-Diäthylaminomethyl-benzamid* wurden in 30ccm Toluol gelöst und unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich rotbraun mit grüner Fluoreszenz. Nach 6 Std. waren 82 % d. Th. Amin übergegangen. Nach dem Erkalten wurden 100ccm Petroläther zugegeben, worauf ein braunes Öl ausfiel. Die Mutterlauge schied im Eisschrank nach 3 Tagen Kristalle ab, welche das zuerst ausgefallene Öl beim Animpfen zur Kristallisation brachten. Das Produkt wurde mit wenig Äthanol verrührt und abgesaugt. Ausb. 1.2 g (42 % d. Th.). Zur Analyse wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 135°.

$C_{14}H_{19}O_3NS$  (281.4) Ber. C 59.77 H 6.81 N 4.98 S 11.38  
Gef. C 59.67 H 6.75 N 4.82 S 11.23

HORST BÖHME und DIETER MORF

## ÜBER $\alpha$ -AZIDO-THIOÄTHER UND $\alpha$ -AZIDO-SULFONE

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)  
(Eingegangen am 15. Januar 1957)

Durch Umsetzung  $\alpha$ -halogener Thioäther mit Natriumazid in wäßriger Lösung erhält man  $\alpha$ -Azido-thioäther, die durch Phthalmonopersäure zu  $\alpha$ -Azido-sulfonen oxydiert werden. Die Ultraviolettabsorption dieser Verbindungen wird beschrieben sowie ihr Verhalten beim Erhitzen und bei der katalytischen Hydrierung. Die Umsetzung der Azide mit Phenylacetylen führt zu Gemischen von zwei isomeren 1.2.3-Triazolen.

$\alpha$ -halogenierte Äther reagieren mit Natriumazid in wäßriger Lösung unter Bildung von  $\alpha$ -Azido-äthern<sup>1)</sup>. Die analoge Umsetzung ließ sich mit  $\alpha$ -halogenierten Thioäthern durchführen. Entsprechend der geringeren Reaktionsfähigkeit der Schwefelverbindungen<sup>2)</sup> mußten die aliphatischen Derivate bei dieser Umsetzung längere Zeit bei Zimmertemperatur mit der wäßrigen Azidlösung auf der Maschine geschüttelt werden, bei den noch reaktionsträgeren Verbindungen Chlormethyl-phenyl-sulfid und Chlormethyl-benzyl-sulfid<sup>3)</sup> mußte das heterogene Gemisch sogar mehrere Stunden

1) H. BÖHME, D. MORF und E. MUNDLOS, Chem. Ber. **89**, 2869 [1956].

2) H. BÖHME, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 248 [1941].

3) H. BÖHME, H. FISCHER und R. FRANK, Liebigs Ann. Chem. **563**, 54 [1949].