

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

92. Jahrg. Nr. 1

S. 1—256

JOACHIM GOERDELER und BERND REDIES

Über Sulfenyl-Verbindungen organischer Basen, II¹⁾**Zur Darstellung von Sulfenamiden,
Sulfenylamidinen und Sulfinsäureamid-imiden**

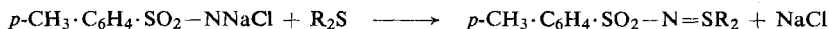
Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 23. April 1958)

Herrn Dr. F.G. Mann in dankbarer Erinnerung an einen Aufenthalt in Cambridge

Chloramin T läßt sich mit Sulfenamiden und besonders glatt mit Sulfenylamidinen und verwandten Verbindungen kondensieren. Die Reaktionsprodukte werden als Derivate von Sulfinsäureamid-imiden aufgefaßt.

Durch die Entdeckung von H.S.RAPER²⁾ und die näheren Untersuchungen von F.G. MANN und W. POPE³⁾ wurde bekannt, daß Chloramin T mit Thioäthern zu den sog. Sulfidiminen⁴⁾ (Sulfiliminen, Sulfiniminen) reagiert:



Diese kristallinen Verbindungen dienen u. a. zur Charakterisierung der Thioäther⁵⁾.

Während einerseits eine Ausdehnung dieser Reaktion auf Phosphine⁶⁾ und Arsine⁷⁾ gelang, führte die Anwendung auf andere Schwefelverbindungen als die Thioäther zu anomalen Ergebnissen: Schwefelwasserstoff, Natriumsulfid, -thiosulfat und -sulfid

¹⁾ I. Mitteil.: J. GOERDELER, D. KRAUSE-LOEVENICH und B. WEDEKIND, Chem. Ber. 90, 1638 [1957].

²⁾ Reports to the British Chemical Warfare Department 1917.

³⁾ J. chem. Soc. [London] 121, 1052 [1922].

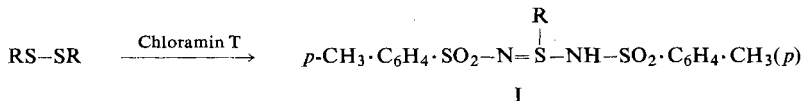
⁴⁾ Nomenklatur nach J. K. WHITEHEAD und H. R. BENTLEY, J. chem. Soc. [London] 1952, 1572.

⁵⁾ A. SCHÖBERL und A. WAGNER in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, S. 220—221, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955.

⁶⁾ F. G. MANN und E. J. CHAPLIN, J. chem. Soc. [London] 1937, 527.

⁷⁾ F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] 1932, 958.

wurden lediglich oxydiert⁸⁾. Mercaptane^{9,10)}, Disulfide^{11,12)}, Xanthogensäureester¹⁰⁾, Dithiokohlensäureester¹⁰⁾ und Carbonsäurethiolester¹²⁾ reagierten sämtlich zu bis-sulfonylierten Derivaten von Sulfinsäureamid-imiden, z. B.



Diese Reaktionsweise unterscheidet sich also von der zuerst besprochenen dadurch, daß eine Spaltung der Molekel, die den zweiwertigen Schwefel enthält, eintritt. Hierdurch wird für ein zweites Molekül Chloramin T eine neue Angriffsstelle geschaffen. Zwischenverbindungen vom normalen Typus wurden hierbei anscheinend nicht beobachtet.

Unbekannt war bisher das Verhalten der Sulfensäureamide R-S-NR_2 und abgeleiteter Verbindungen gegenüber Chloramin T. Man konnte, falls überhaupt eine Reaktion eintrat, hier eine höhere Beständigkeit gegenüber Spaltungen vermuten (sofern diese kationoide Verdrängungen sind); wir haben eine größere Anzahl der fraglichen Verbindungen in dieser Richtung untersucht und wechselnde Ergebnisse erhalten:

Tab. 1. Umsetzung von Chloramin T mit Sulfenamiden und abgeleiteten Verbindungen

Untersuchte Verbindungsklassen		
Name (in Klammern Anzahl der untersuchten Vertreter)	Struktur (Ar = C_6H_5 , Ar' = $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$)	Ergebnis
Primäre Sulfenamide (6)	ArS-NHR (II)	Ausweichreaktion
Sekundäre Sulfenamide (7)	ArS-NRR' (III)	meist positiv
Sulfenyliminoäther (2)	Ar'S-N=C(OR)R' (IV)	Ausweichreaktion
Sulfenylamidine (6)	$\text{Ar'S-N=C(NH}_2\text{)R}$ (V)	meist positiv
Sulfenylisoharnstoffe (3)	$\text{Ar'S-N=C(NH}_2\text{)OR}$ (VI)	positiv
Sulfenylisothioharnstoffe (3)	$\text{Ar'S-N=C(NH}_2\text{)SR}$ (VII)	z. T. positiv
Sulfenylguanidin (1)	$\text{Ar'S-N=C(NR}_2\text{)NH}_2$ (VIII)	positiv
Sulfenylcarbonsäureamid (1)	Ar'S-NH-CO-R (IX)	fraglich
Sulfenylsulfonsäureamid (1)	$\text{Ar'S-NH-SO}_2\text{R}$ (X)	Ausweichreaktion

Bevor hierauf eingegangen wird, soll zunächst etwas über die Herstellung und Eigenschaften der in Tab. 1 genannten, meist neuen Sulfenylverbindungen gesagt werden.

1. DARSTELLUNG DER SULFENYLBASEN

Ausgangsmaterial bildeten die Sulfenylchloride, deren Kondensation mit den betr. Basen nach folgenden Varianten geschah:

⁸⁾ J. R. BENDALL, F. G. MANN und D. PURDIE, J. chem. Soc. [London] **1942**, 157.

⁹⁾ S. CLARKE, J. KENYON und H. PHILIPS, J. chem. Soc. [London] **1930**, 1225.

¹⁰⁾ G. BULMER und F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] **1945**, 666.

¹¹⁾ J. R. ALEXANDER und H. McCOMBIE, J. chem. Soc. [London] **1932**, 2087; C. E. DALGLISH und F. G. MANN, ebenda **1945**, 913; A. TANANGER, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A **24**, Nr. 10 [1947]; C. A. **42**, 8786a [1948].

¹²⁾ B. WEIBULL, Ark. Kemi **3**, 171 [1951]; C. A. **46**, 3962 g [1952].

a) 2 Moll. Base wurden in einem inerten Medium mit einem Mol. des Chlorides umgesetzt (Verbb. II, III, z. T. IV). In dieser Weise hatte bereits TH. ZINCKE¹³⁾ Sulfenamide hergestellt. Interesse verdient hier die Beobachtung, daß Diphenylamin mit Benzolsulfenylchlorid auch bei 0° noch schnell reagiert, während früher J. H. BILLMAN und E. O'MAHONY¹⁴⁾ eine Inaktivität dieser Base gegenüber *p*-Nitrobenzolsulfenylchlorid feststellten. Hier zeichnet sich also ein deutlicher Aktivitätsunterschied der beiden Sulfenylchloride ab. — Bei der Umsetzung der primären Amine störten mehr oder weniger stark auftretende Verfärbungen (rot bis violett) und die Bildung von Disulfid; besonders die Darstellung des schon von H. LECHER und W. SPEER¹⁵⁾ beschriebenen Benzolsulfenylanilins erwies sich aus diesem Grund als schwierig. Die Darstellung des Benzolsulfenyl-*p*-dimethylaminoanilins mißlang; vermutlich spielen Oxydationen des Anilinteils eine Rolle.

b) Das Sulfenylchlorid wurde mit Natriummethylat in Methanol zunächst in den Sulfensäure-methylester verwandelt, der dann ohne Isolierung mit einem Mol. der Base reagierte (Verbb. V, VI, VII). Diese schon in der ersten Mitteilung genauer beschriebene Methode bewies besonders bei den Amidinen und deren Verwandten erneut ihre Nützlichkeit. Sie versagte beim *N,N'*-Dimethyl-benzamidin und *N,N',S*-Trimethyl-isothioharnstoff aus unbekannten Gründen.

c) Das Sulfenylchlorid wurde mit einem Mol. der Base in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol umgesetzt, wobei sich nicht zuerst der Sulfensäure-methylester bildete (Verbb. IV, VI, VIII). Eine gewisse Beständigkeit der freien Base und Reaktionsträgheit des Sulfenylchlorides scheinen Voraussetzung bei diesem an sich sehr einfachen Verfahren zu sein.

d) Sulfenylchlorid und 1 Mol. Base wurden in inertem Medium in Gegenwart von 1 Mol. Kollidin vereinigt (Verbb. IX und X). Auf diese Methode¹⁶⁾ soll in einer späteren Mitteilung näher eingegangen werden; sie kommt offenbar nur bei relativ schwachen Basen in Frage.

2. UMSETZUNGEN MIT CHLORAMIN T

Tab. 1 läßt erkennen, daß die Umsetzbarkeit und Umsetzungsrichtung der Sulfenylbasen mit Chloramin T variiert. Als „normal“ kann das Verhalten der Sulfenylverbindungen der meisten sekundären Amine sowie der Amidine und Amidinoide bezeichnet werden. Hier hat sich auf Grund halbquantitativer Versuche folgender Abfall in der Reaktionsgeschwindigkeit ergeben:

Sulfenyl-guanidine > -amidine \approx -isothioharnstoffe > -isoharnstoffe \gg -sek. amine

Es wird also etwa die Reihenfolge der Basizitäten eingehalten. Für die Umsetzung der Sulfenylamine muß man z. B. $\frac{1}{2}$ –1 Stde. in wäßrigem Aceton zum Sieden erhitzen, während ein Sulfenylamidin unter gleichen Bedingungen schon nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur ausreagiert hat.

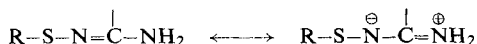
¹³⁾ TH. ZINCKE und FR. FARR, Liebigs Ann. Chem. **391**, 57 [1912].

¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **61**, 2340 [1939]. ¹⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 415 [1925].

¹⁶⁾ Diplomarb. J. VITT, Univ. Bonn 1957.

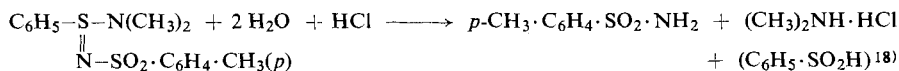
Bei Verwendung eines mäßigen Überschusses von Chloramin T sind die Ausbeuten im allgemeinen gut.

Die hohe Aktivität der Sulfonylamidine und -amidinoide (die auch die der Thioäther zu übertreffen scheint) läßt sich verstehen, wenn man eine partielle negative Ladung auf dem dem S-Atom benachbarten N-Atom annimmt:



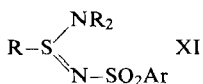
Hierdurch erhält der Schwefel induktiv eine höhere Elektronendichte, die für die Reaktion mit Chloramin T günstig sein sollte. Eine gewisse Bestätigung dieser Auffassung sehen wir in der abweichenden Reaktion des *p*-Nitrobenzolsulfonyl-*N,N'*-dimethylbenzamidins (es wurde kein normales Umsetzungsprodukt erhalten). — Das Versagen der Sulfonylderivate der primären aromatischen Amine dürfte mit Oxydationsreaktionen zusammenhängen; es wurden bei solchen Umsetzungen tiefrote Öle erhalten. Das erinnert an ähnliche Beobachtungen von H. LECHER¹⁷⁾ bei der Behandlung solcher Verbindungen mit Bleidioxyd.

Die neuen, mit Chloramin T erhaltenen Verbindungen sind kristalline, bei Raumtemperatur längere Zeit beständige, farblose oder schwach gelbe Substanzen. In der Hitze schmelzen die meisten unter Zersetzung, was ihre Verwendung zur Charakterisierung der Sulfonylbasen jedoch nicht ausschließt. Ihre Löslichkeit ist in vielen polaren Medien (außer Wasser) gut. Gegen Alkali sind besonders die Derivate der sekundären Amine recht beständig, gleiches gilt bei allen diesen Verbindungen gegenüber kalten, verdünnten Mineralsäuren. Beim Erhitzen mit letzteren werden sie allerdings mehr oder weniger schnell hydrolysiert:

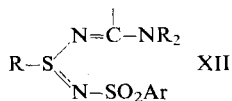


Starke Reduktionsmittel wie Zink in Säure reduzieren zu Mercaptanen. — Kaliumjodid-Stärke wird von ihnen gebläut, sofern verdünnte Mineralsäure zugegen ist. — Eine Oxydation der Verbindungen mit Permanganat in Aceton ließ sich nicht erzielen. Das steht im Gegensatz zu dem Verhalten der Disulfonylverbindungen I, bei denen allerdings die Oxydation auch nur im Alkalischen erfolgte, d. h. unter Bedingungen, in denen sie als Salze vorliegen. Solche Salzbildung scheidet hier aus.

In Analogie zu den Sulfidiminen und auf Grund von Abbaubersuchen und Spektren nehmen wir an, daß die Struktur der neuen Verbindungen durch die Formeln



bzw.



richtig wiedergegeben wird. Für eine Anheftung des Chloramin T-Restes an ein Stickstoffatom, die immerhin auch in Betracht gezogen werden könnte, haben sich keine Anhaltspunkte ergeben.

¹⁷⁾ H. LECHER, K. KÖBERLE und P. STÖCKLIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 423 [1925].

¹⁸⁾ Die Sulfinsäure wurde mittels Farbreaktion (Phenol in Schwefelsäure) nachgewiesen.

Demnach handelt es sich hier um Derivate der hypothetischen Sulfinsäureamidimide $R-S(NH_2)=NH$ (die man in formaler Analogie abgekürzt als Sulfinamidine bezeichnen kann¹⁹⁾). Im Unterschied zu Verbindungen des Typs I, den einzigen bisher bekannten offenkettigen Sulfinamidinen, enthalten die Verbindungen XI und XII nur je eine Sulfonylgruppe, sie sind also stärker unsymmetrisch aufgebaut.

Für Überlassung von Chemikalien sind wir den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE²⁰⁾

1. Darstellung von Sulfenylbasen

Methode a): Die Lösung von 1 Äquiv. Sulfenylchlorid in wasserfreiem Äther ließ man unter mechanischem Rühren, Kühlung mit Eiswasser und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zu der Lösung von 2 Äquivv. der Base in wasserfreiem Äther in ziemlich schneller Folge zutropfen. Nach einigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde das Hydrochlorid abfiltriert, der Äther verjagt und der Rückstand destilliert bzw. umkristallisiert, evtl. unter Zusatz von Aktivkohle (die Rohprodukte waren häufig stark gefärbt).

Methode b): 1.10 g (0.02 Mol) Natriummethylat (als ca. 5 n Lösung in absol. Methanol), 10ccm absol. Methanol und 20ccm absol. Äther wurden in einen Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr versehen war, gegeben. Unter Rühren kühlte man auf -70° , ließ ziemlich schnell eine Lösung von 0.01 Mol Sulfenylchlorid in 20ccm absol. Äther zutropfen und spülte mit einigen ccm absol. Äther nach. Die Sulfenylchloridlösung entfärbte sich sofort beim Eintropfen unter Abscheidung von Natriumchlorid. Bei der gleichen Temperatur erfolgte anschließend der Zusatz von 0.01 Mol des Salzes der zu sulfenylierenden Base (meist Hydrohalogenid), gelöst in 10–20ccm Methanol. Man ließ unter Rühren das Gemisch langsam auf Raumtemperatur kommen, verdampfte nach etwa 1 stdg. Stehenlassen den Äther und gab den meist heterogenen Rückstand in Wasser. Nach ca. $\frac{1}{2}$ Stde. konnte die Sulfenylverbindung abgesaugt, getrocknet und umkristallisiert werden.

Methode c): Äquivalente Mengen Base und Natriummethylat wurden in absol. Methanol unter Rühren und Kühlen auf ca. -60° mit der äquivalenten Menge Sulfenylchlorid, in absol. Äther gelöst, tropfenweise versetzt. Die Aufarbeitung geschah wie bei b).

Methode d): Die zu sulfenylierende Base wurde in absol. Äther oder, bei zu geringer Löslichkeit, in Äther/Dioxan gelöst. Nach Zugabe der äquivalenten Menge Kollidin ließ man unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit bei mechanischem Rühren und Kühlen mit Eiswasser die äquivalente Menge Sulfenylchlorid in absol. Äther ziemlich rasch hinzutropfen. Das Reaktionsgemisch verblieb dann noch etwa $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemperatur. Zur Isolierung des Rohproduktes wurde bei schwerlöslichen Verbindungen dieses unmittelbar abfiltriert, andernfalls das Lösungsmittel unter vermindertem Druck verdampft.

¹⁹⁾ Für die Benennung der Verbindungen in dieser Arbeit wählen wir diese Grundlage, die auch von A. TANANGER¹¹⁾ im Prinzip verwendet wird. Sie erscheint uns richtiger als die Übertragung der Sulfilimin-Nomenklatur (C. A. 39, 5929 [1945]), die nach unserer Meinung auf Derivate der Thioäther beschränkt bleiben sollte.

²⁰⁾ Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heizmikroskop bestimmt; sie sind korrigiert. Bei zersetzlichen Substanzen wurde der Zersetzungspunkt auf der Kofler-Heizbank 3 Sek. nach dem Aufstreuen bestimmt.

Tab. 2. Benzolsulfenamide $C_6H_5 \cdot S - NRR'$

R	Verbindung R'	Darst.- Methode	Ausb. %	Charakteristik	Analyse
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	a	91	farbl., würzig riechendes Öl, Sdp. _{0.6} 83–85°, d_4^{15} 0.975	C ₁₂ H ₁₉ NS (209.3) Ber. N 6.70 S 15.31 Gef. N 6.62 S 14.99
C ₆ H ₅	CH ₃	a	63	farbl. Nadeln, Schmp. 58° (Ligroin)	C ₁₃ H ₁₃ NS (215.3) Ber. N 6.51 S 14.89 Gef. N 6.75 S 15.20
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	a	36	farbl. Plättchen, Schmp. 93° (Methanol)	C ₁₈ H ₁₅ NS (277.4) Ber. N 5.05 S 11.56 Gef. N 5.37 S 11.82
p-CH ₃ O·C ₆ H ₄	H	a	72	farbl. Nadeln, Schmp. 67° (Ligroin)	C ₁₃ H ₁₃ NOS (231.3) Ber. C 67.49 H 5.66 N 6.06 Gef. C 67.56 H 5.85 N 6.11
p-CH ₃ O·C ₆ H ₄	CH ₃	a	51	farbl. Plättchen, Schmp. 67° (Petroläther)	C ₁₄ H ₁₅ NOS (245.3) Ber. N 5.71 S 13.07 Gef. N 5.84 S 13.14
p-CH ₃ ·C ₆ H ₄	H	a	63	farbl. Säulen, Schmp. 52° (Petroläther)	C ₁₃ H ₁₃ NS (215.3) Ber. C 72.52 H 6.05 N 6.51 Gef. C 72.49 H 6.05 N 6.74
p-NO ₂ ·C ₆ H ₄	H	a	51	gelbe Nadeln, Schmp. 108° (Methanol)	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S (246.3) Ber. S 13.02 Gef. S 13.35
Pyridyl-(2)-	H	a	75	farbl. Säulen, Schmp. 96° (Ligroin)	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ S (202.3) Ber. N 13.85 Gef. N 13.69
Thiazolyl-(2)-	H	a	65	farbl. Schuppen, Schmp. 120° (Ligroin/ Benzol (1:1))	C ₉ H ₈ N ₂ S ₂ (208.3) Ber. N 13.46 Gef. N 13.59

p-Nitrobenzolsulfenyl-methyl-benzylamin: Nach Methode a). Ausb. 1.7 g (60%). Blaßgelbe Plättchen, Schmp. 42° (aus Methanol).

C₁₄H₁₄N₂O₂S (274.3) Ber. S 11.69 Gef. S 11.62

p-Nitrobenzolsulfenyl-acetimino-äthyläther: Nach Methode c). Ausb. 1.63 g (68%). Gelbe Nadeln, Schmp. 98° (aus Ligroin).

C₁₀H₁₂N₂O₃S (240.3) Ber. S 13.34 Gef. S 13.63

p-Nitrobenzolsulfenyl-benzimino-äthyläther: Nach Methode a). Das ausgefallene Rohprodukt wurde durch Wasser vom Hydrochlorid befreit. Ausb. 2.70 g (86%). Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 112° (aus Äthanol).

C₁₅H₁₄N₂O₃S (302.3) Ber. N 9.27 S 10.60 Gef. N 9.61 S 10.60

Die beiden Sulfenyliminoäther sind sehr beständige Verbindungen, sie lassen sich aus Eisessig umkristallisieren und sind in der Kälte schwer löslich in Äthanol, Äther, Ligroin und Wasser.

p-Nitrobenzolsulfenyl-*N*-äthyl-benzamid: Nach Methode d) (0.01 Mol). Das nach Verdunsten des Äthers verbleibende halbfeste Rohprodukt wurde mit 20ccm Methanol gewaschen, dann mit 15ccm Äthanol kurz aufgeköcht, auf ca. 40° gekühlt und vom Dinitrodiphenyldi-

sulfid abfiltriert. Aus der Mutterlauge kristallisierten bei 0° 0.95 g (32%), die aus Äthanol mehrfach umkristallisiert wurden. Fast farblose Nadeln, Schmp. 114° (geringe Zers.).

$C_{15}H_{14}N_2O_3S$ (302.3) Ber. N 9.27 Gef. N 9.24

p-Nitrobenzolsulfenyl-benzolsulfonamid: Nach Methode d) (6.28 g Benzolsulfonamid in 20ccm Dioxan + 80ccm absol. Äther). Das Ausgefallene wurde mit 10ccm Methanol zur Entfernung des Kollidin-hydrochlorids gewaschen, dann aus 100ccm Benzol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 35% (nach Einengen der Mutterlauge). Blaßgelbe Plättchen, Schmp. 172–173° (Zers.) (aus Benzol).

$C_{12}H_{10}N_2O_4S_2$ (310.3) Ber. N 8.97 Gef. N 9.11

Tab. 3. *p*-Nitrobenzolsulfenyl-isoharnstoffe, -isothioharnstoffe und -guanidine, $p\text{-NO}_2\cdot C_6H_4\cdot S-N=C(R)NR'_2$

Verbindung R	R'	Darst.- Methode	Ausb. %	Charakteristik	Analyse
CH ₃ O	H	b	69	gelbe Tafeln, Schmp. 68° (Benzol)	$C_8H_9N_3O_3S$ (227.2) Ber. N 18.50 S 14.11 Gef. N 18.19 S 13.70
CH ₃ O	CH ₃	c	nicht bestimmt	orange Plättchen ²¹⁾ , Schmp. 94–95° (Zers.) (Benzol/ Ligroin (1:10))	$C_{10}H_{13}N_3O_3S$ (255.3) Ber. S 12.56 Gef. S 12.54
C ₂ H ₅ O	H	b	75	tiefrote Kristalle, Schmp. 97° (Benzol/Ligroin(1:1))	$C_9H_{11}N_3O_3S$ (241.3) Ber. N 17.42 S 13.29 Gef. N 17.68 S 13.08 Mol.-Gew. (kryoskop. in Dioxan) 249
CH ₃ S	H	b	98	gelbe längl. Plättchen oder orange Nadeln, Schmp. 110–112° (Benzol/Ligroin(1:1))	$C_8H_9N_3O_2S_2$ (243.3) Ber. S 26.35 Gef. S 26.11
CH ₃ S	CH ₃	b	98	orange Nadeln, Schmp. 74° (Benzol/Ligroin(1:2))	$C_{10}H_{13}N_3O_2S_2$ (271.4) Ber. N 15.49 S 23.63 Gef. N 15.44 S 23.43 Mol.-Gew. (kryoskop. in Dioxan) 265
C ₂ H ₅ S	H	b	83	orangerote, prisma- tische Säulen, Schmp. 95° (Benzol/Ligroin(1:1))	$C_9H_{11}N_3O_2S_2$ (257.3) Ber. C 42.01 H 4.31 S 24.55 Gef. C 42.10 H 4.36 S 24.85
NH ₂	C ₆ H ₅	c	99	rotorange Plättchen, Schmp. 206–207° (Zers.) (Essigester)	$C_{19}H_{16}N_4O_2S$ (364.4) Ber. S 8.80 Gef. S 8.78

2. Darstellung von Derivaten der Sulfinsäureamid-imide (Sulfinamidine)

a) *Umsetzung von Benzolsulfenyl-Verbindungen sekundärer Amine mit Chloramin T*: Die Sulfenylbase (0.001–0.01 Mol) wurde in Aceton, das ca. 10% Wasser enthielt, mit der äquivalenten Menge Chloramin T unter Rückfluß erhitzt, bis die Prüfung mit Kaliumjodid-Stärke-Papier negativ ausfiel (1/2–1 Stde.). Dann wurde der Hauptteil des Acetons abdestil-

²¹⁾ Die Sulfenylverbindung ist nicht unbegrenzt haltbar.

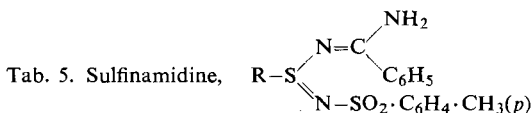
liert, der Rückstand mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Nach Trocknen (Kaliumcarbonat) und Verdampfen des Äthers blieb ein meist schwach gelb gefärbtes Öl, das durch Reiben und Kühlen zur Kristallisation gebracht wurde (erfordert bisweilen einige Zeit).

Tab. 4

N,N-Dialkyl-*N'*-*p*-toluolsulfonyl-benzolsulfinamidine, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}(\text{NRR}')=\text{N}-\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3(p)$

Verbindung R	Ausb. %	Charakteristik	Analyse
CH_3	69	farbl. rhomb. Säulen, Schmp. 88° (Methanol)	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (322.4) Ber. N 8.67 S 19.89 Gef. N 8.88 S 20.05
C_2H_5	74 ²³⁾	farbl. Würfel, Schmp. 88–89° (Benzol/Petroläther (1:2))	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (350.5) Ber. N 8.00 S 18.29 Gef. N 8.29 S 18.47
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	60	farbl. Würfel, Schmp. 73° (Benzol/Petroläther (1:3))	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (378.5) Ber. N 7.40 S 16.94 Gef. N 7.78 S 16.99
C_6H_5	61	farbl. Nadeln, Schmp. 120–121° (Zers.) (Äthanol)	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (384.5) Ber. C 62.47 H 5.24 N 7.29 Gef. C 62.47 H 5.37 N 7.46

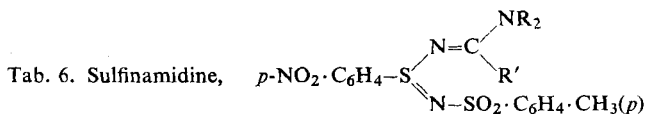
b) *Umsetzung von Sulfenylverbindungen der Amidine und Amidinoide mit Chloramin T*: Die in Aceton gelöste Sulfenylbase (z. B. 2 mMol in 5–10ccm) wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 1 Mol. (sofern nicht anders angegeben) Chloramin T in wäßrigem Aceton (z. B. 2 mMol in 3ccm Aceton + 2ccm Wasser) versetzt. Die Reaktion ging schnell vonstatten. Nach etwa 15 Min. wurde der Hauptteil des Acetons verdampft und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene Öl erstarrte im allgemeinen bald. Blieb die Kristallisation aus, bewährte sich oft ein Verreiben des Öles mit Methanol; oder man nahm mit Chloroform auf, trocknete die Lösung und dunstete ein.



R	Ausb. %	Charakteristik	Analyse
CH_3 (<i>N</i> -[α -Amino-benzyliden]- <i>N'</i> - <i>p</i> -toluolsulfonyl-methansulfinamidin)	64	farblose Blättchen, Schmp. 164° (Äthanol)	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ (335.4) Ber. N 12.53 Gef. N 12.66
C_6H_5 (<i>N</i> -[α -Amino-benzyliden]- <i>N'</i> - <i>p</i> -toluolsulfonyl-benzosulfinamidin)	58	farblose Plättchen, Schmp. 149–150° (geringe Zers.) (Äthanol/Wasser (1:1))	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ (397.5) Ber. N 10.57 S 16.13 Gef. N 10.46 S 16.48
$o\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4$ (<i>N</i> -[α -Amino-benzyliden]- <i>N'</i> - <i>p</i> -toluolsulfonyl- <i>o</i> -nitrobenzosulfinamidin)	95	schwachgelbe Plättchen, Schmp. 205–210° (Zers.) (Aceton)	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (442.5) Ber. N 12.66 S 14.49 Gef. N 12.64 S 14.89

²²⁾ Das zugrundeliegende Sulfenamid wurde nach H. LECHER und W. SPEER, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 409 [1925], dargestellt.

²³⁾ Kann bei Anwendung von 1.5 Moll. Chloramin T auf 93% gesteigert werden.



Verbindung R R'	Ausb. % ²⁴⁾	Charakteristik	Analyse
(TNS = <i>p</i> -toluolsulfonyl- <i>p</i> -nitrobenzolsulfinamidin)			
H C ₆ H ₅ (<i>N</i> -[α -Amino-benzyliden]- <i>N'</i> -TNS)	90	farbl. verfilzte Nadeln, Schmp. 168° (Zers.) (Äthanol)	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O ₄ S ₂ (442.5) Ber. S 14.49 Gef. S 14.84
CH ₃ C ₆ H ₅ (<i>N</i> -[α -Dimethylamino-benzyliden]- <i>N'</i> -TNS)	76	farbl. hexagonale Säulen, Schmp. 158—160° (Zers.) (Methanol)	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₄ S ₂ (470.6) Ber. N 11.91 S 13.64 Gef. N 11.75 S 13.63 Mol.-Gew. (kryoskop. in Phenol) 456
H CH ₃ O (<i>N</i> -[<i>O</i> -Methyl-isocarb- amyl]- <i>N'</i> -TNS)	98	farbl. Plättchen, Schmp. 206—208° (Zers.) (Aceton)	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₅ S ₂ (396.4) Ber. N 14.13 S 16.17 Gef. N 14.47 S 15.80
CH ₃ CH ₃ O (<i>N</i> -[<i>O</i> . <i>N</i> . <i>N</i> -Trimethyl- isocarbamyl]- <i>N'</i> -TNS)	78	farbl. Kristalle, Schmp. 120° (Zers.) (Methanol)	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₅ S ₂ (424.5) Ber. N 13.20 S 15.08 Gef. N 13.33 S 15.13
H C ₂ H ₅ O (<i>N</i> -[<i>O</i> -Äthyl-isocarb- amyl]- <i>N'</i> -TNS)	88	farbl. derbe Nadeln, Schmp. 137° (Essigester) ²⁵⁾	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₅ S ₂ (410.5) Ber. N 13.65 S 15.62 Gef. N 13.91 S 16.02
H CH ₃ S (<i>N</i> -[<i>S</i> -Methyl-isothiocab- amyl]- <i>N'</i> -TNS)	95	farbl. Plättchen, Schmp. 185—186° (Zers.) (Methanol) ²⁶⁾	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₄ S ₃ (412.5) Ber. N 13.58 Gef. N 13.82
H C ₂ H ₅ S (<i>N</i> -[<i>S</i> -Äthyl-isothiocab- amyl]- <i>N'</i> -TNS)	86	farbl. Nadeln, Schmp. 150—151° (Zers.) (Methanol)	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₄ S ₃ (426.5) Ber. N 13.14 S 22.55 Gef. N 13.46 S 22.82
H (C ₆ H ₅) ₂ N (<i>N</i> -[<i>N</i> . <i>N</i> -Diphenyl-guanyl]- <i>N'</i> -TNS)	61	farbl. verfilzte Kristalle, Schmp. 153—154° (Zers.) (Methanol)	C ₂₆ H ₂₃ N ₅ O ₄ S ₂ (533.6) Ber. S 12.01 Gef. S 11.78

²⁴⁾ Bei allen Ansätzen dieser Tabelle kamen 1.3 Moll. Chloramin T auf 1 Mol. Sulfenylbase zur Einwirkung.

²⁵⁾ Trocknen über P₂O₅ bei 64°.

²⁶⁾ Nur kurz erhitzen, da sonst Zersetzung.