

DIETER KLAMANN, CHRISTINE SASS<sup>1)</sup> und MARIA ZELENKA<sup>2)</sup>

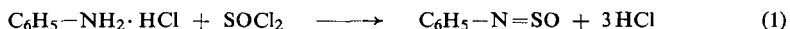
## Thionylamine und Sulfinsäureamide

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin und dem  
Institut für Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien

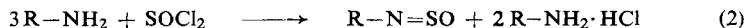
(Eingegangen am 31. März 1959)

Thionylamine lassen sich unter geeigneten Bedingungen in guten Ausbeuten darstellen und liefern mit Grignard-Verbindungen nicht nur Sulfinsäureanilide, sondern auch Sulfinsäureamide  $R' \cdot SO \cdot NH \cdot R$  mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Resten  $R$  und  $R'$ .

Trotz zahlreicher, allerdings meist älterer Literatur<sup>3)</sup> über die Darstellung von Thionylaminen finden sich bisher keine Ausbeuteangaben. Wir haben vor einiger Zeit gefunden, daß diese Verbindungen trotz ihrer Zersetzlichkeit unter geeigneten Bedingungen leicht in guten Ausbeuten erhältlich sind. Thionyl-anilin besitzt als aromatischer Vertreter noch eine relativ gute Beständigkeit gegen thermische und hydrolytische Zersetzung und ließ sich nach (1) in fast quantitativer Ausbeute gewinnen (Tab. 1). Es war hierbei nicht notwendig, nach Angaben von A. MICHAELIS<sup>3)</sup> portionsweise zu destillieren, wenn bei der Vakuumdestillation für weitgehenden Feuchtheitsausschluß gesorgt wurde.



Infolge abnehmender Stabilität gingen die Ausbeuten beim Thionyl-cyclohexyl- und -n-butylamin zurück (Tab. 1). Die geringere Beständigkeit der aliphatischen Thionylamine zeigte sich auch durch einen spontanen Zerfall des Thionyl-n-butylamins unter Abspaltung von  $NH_3$  und Bildung eines schwefelhaltigen, wasserlöslichen Harzes.



Um den hohen Verbrauch an wertvollen primären Aminen bei der Reaktion (2)<sup>3)</sup> verringern zu können, sowie im Hinblick auf Untersuchungen mit anderen Schwefelhalogeniden, haben wir Pyridin als  $HCl$ -bindendes Mittel eingesetzt (3). Bezogen auf die primären Amine konnten die Ausbeuten durch diese Modifizierung auf etwa das 2,4fache erhöht werden (Tab. 1).

Durch Umsetzung von Thionylaminen mit Grignard-Verbindungen (4) oder Li-Alkylen konnten bisher lediglich vier Sulfinsäureanilide gewonnen werden<sup>3)</sup>. H. GILMAN und H. L. MORRIS<sup>4)</sup> beschreiben in mehreren Fällen eine bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte auftretende Hydrolyse und Oxydation zu Anilinsalzen der Sulfonsäuren. Hinsichtlich der Arbeitsweise widersprechen sich die Literaturangaben:

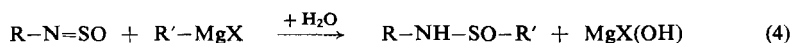
1) Diplomarb., Techn. Univ. Berlin 1957.

2) Diplomarb., Techn. Hochschule Wien 1953/54.

3) Lit. vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 11/2, S. 738 ff., Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1958.

4) J. Amer. chem. Soc. **48**, 2399 [1926].

Einerseits wird ammoniakalische  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung zur Zersetzung empfohlen<sup>5)</sup>, zum anderen 5-proz. Salzsäure<sup>4)</sup>.



Tab. 1. Darstellung von Thionylaminen

Thionylamin $\text{R}-\text{N}=\text{SO}$ R	$\text{RNH}_2$	Einsatz in Mol $\text{SOCl}_2$	Pyridin	Ausb. % d. Th. *)
$\text{C}_6\text{H}_5$	0.7†)	0.77	—	96.2
$\text{C}_6\text{H}_{11}$	0.2	0.065	—	24.0 (74.0 **)
n- $\text{C}_4\text{H}_9$	0.3	0.1	—	14.1 (42.3 **)
$\text{C}_6\text{H}_5$	0.05	0.05	0.1	85.0
$\text{C}_6\text{H}_{11}$	0.1	0.1	0.2	65.4
n- $\text{C}_4\text{H}_9$	0.1	0.1	0.2	37.8
n- $\text{C}_3\text{H}_7$	0.08	0.08	—	46.8

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NSO}$

\*) Bezogen auf primäres Amin. \*\*) Bezogen auf  $\text{SOCl}_2$ . †) Hydrochlorid.

Da *Sulfinssäureamide* sowohl in Gegenwart von Säuren als auch von Basen schnell hydrolysiert werden, haben wir zur Zersetzung eisgekühlte 10-proz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung angewandt. Die Hydrolysegeschwindigkeit steigt offenbar in der Reihe  $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_{11} < \text{n-C}_4\text{H}_9$  und mit zunehmender Zahl der aliphatischen Reste. Durch die von uns angewandte Aufarbeitung gelang es jedoch erstmalig, auch auf diesem Wege Sulfinssäureamide mit cycloaliphatischen oder aliphatischen Resten R und R' darzustellen (Tab. 2), so daß die Methode allgemein anwendbar ist.

Tab. 2. Darstellung von Sulfinssäureamiden aus Thionylaminen und Grignard-Verbindungen

$\text{R}-\text{NH}-\text{SO}-\text{R}'$		Ausbeute % d. Th. *) bei Zersetzung mit			Schmp. °C
R	R'	ammoniakal. $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösg.	5-proz. $\text{HCl}$	10-proz. $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösg.	
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	75.6	—	88.3	113—114†)
$\text{C}_6\text{H}_5$	p- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$	65.0	53.2	—	137—138††)
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	67.7	—	83.4	115—116
$\text{C}_6\text{H}_5$	n- $\text{C}_4\text{H}_9$	76.1	0.0	66.0	76
$\text{C}_6\text{H}_{11}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	50.8	—	67.9	116
$\text{C}_6\text{H}_{11}$	n- $\text{C}_4\text{H}_9$	—	—	63.3	fl.
n- $\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_6\text{H}_5$	—	—	84.6 **)	fl.
n- $\text{C}_4\text{H}_9$	n- $\text{C}_4\text{H}_9$	—	—	36.9 **)	fl.

\*) Bezogen auf eingesetztes Thionylamin.

\*\*) Rohausbeute.

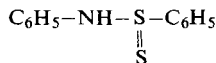
†) Lit. Schmp. 112—113°<sup>5)</sup>, 115°<sup>4)</sup>.

††) Lit. Schmp. 138°: J. v. BRAUN und W. KAISER, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 553 [1923].

Zum Unterschied von GILMAN und MORRIS<sup>4)</sup> konnten wir bei kurzzeitiger Hydrolyse von Aniliden aromatischer Sulfinensäuren mit 5-proz.  $\text{HCl}$  bei 0° die Sulfinensäuren bzw. deren Anilinsalze isolieren.

<sup>5)</sup> A. SONN und E. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1355 [1924].

Bei Einwirkung von 1 Mol  $S_2Cl_2$  auf 3.3 Mol Anilin haben wir das bereits von S. COFFEY<sup>6)</sup> beschriebene rote, dickflüssige „*N*-Dithiophenylamin“ erhalten, dessen Konstitution bisher ungeklärt ist, da es noch nicht analysenrein erhalten wurde. Die Einwirkung von Phenyl-MgBr in Äther ergab ein Produkt, das bisher zwar weder destilliert noch zur Kristallisation gebracht werden konnte, dessen Analyse jedoch auf *Benzolthio-sulfinsäureanilid* (nebenstehend) schließen läßt. Die Oxydation mit 30-proz.  $H_2O_2$  in alkalischer Lösung lieferte  $H_2SO_4$  und Benzolsulfanilid.



Umsetzungen von Anilin mit  $SO_2Cl_2$  haben bisher je nach der Arbeitsweise neben Sulfanilsäure oder 2.4.6-Trichlor-anilin nur polykondensierte Gemische geliefert.

Herrn Prof. Dr. H. KÖLBEL danken wir für sein Interesse an unseren Untersuchungen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Thionyl-anilin*: 90.7 g *Anilin-hydrochlorid* und 91.6 g *Thionylchlorid* wurden mit 200 ccm über Natrium getrocknetem Benzol auf dem Wasserbad erwärmt, bis die HCl-Entwicklung beendet war. Nach Erkalten wurde unter völligem Feuchtigkeitsausschluß filtriert, eingengt und i. Vak. destilliert. Ausb. 93.6 g (96.2% d. Th., bez. auf Anilin·HCl); Sdp.<sub>12</sub> 84°, Sdp.<sub>22</sub> 92°; Lit.<sup>3)</sup>: Sdp. 198–200°.

*Thionyl-n-butylamin*: 21.9 g *n*-Butylamin in 50 ccm absol. Äther wurden unter Rühren und Eiskühlung mit einer Lösung von 11.9 g  $SOCl_2$  in 50 ccm absol. Äther versetzt und dann 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt. Das *n*-Butylamin·HCl wurde unter Luftausschluß abfiltriert und die Ätherphase eingengt. Durch Vak.-Destillation wie oben wurden 5 g *Thionyl-n-butylamin* (42.3% d. Th.) erhalten; Sdp.<sub>20</sub> 30°; wasserklare Flüssigkeit, die allmählich gelb wird; Lit.: Sdp.<sub>100</sub> 64–65°<sup>7)</sup>, Sdp.<sub>760</sub> 116°<sup>8)</sup>.

*Thionyl-cyclohexylamin* wurde analog gewonnen (Tab. I); Sdp.<sub>12</sub> 78°; stark feuchtigkeitsempfindlich.

$C_6H_{11}NOS$  (145.2) Ber. S 22.08 Gef. S 21.72

*Thionyl-n-propylamin*: 5 g *n*-Propylamin in 15 ccm absol. Äther wurden mit 11.6 g *Thionyl-anilin* in 10 ccm Äther versetzt und das Reaktionsgemisch nach Entfernen des Äthers i. Vak. destilliert. Ausb. 4 g *Thionyl-n-propylamin* (46.8% d. Th.); Sdp. 104°<sup>3,9)</sup>.

*Thionyl-cyclohexylamin*: Zu 9.9 g *Cyclohexylamin* und 7.9 g Pyridin in 50 ccm wasserfreiem Benzol gab man tropfenweise 11.9 g  $SOCl_2$  und filtrierte das gebildete Amin-hydrochlorid ab. Bei üblicher weiterer Aufarbeitung wurden 9.5 g *Thionyl-cyclohexylamin* (65.4% d. Th.) erhalten; Sdp.<sub>15</sub> 78°.

Die übrigen mit Hilfe von Pyridin dargestellten Thionylamine wurden analog gewonnen (Tab. I).

*Darstellung der Sulfinsäureamide*: Zu der aus 0.11 Mol Alkylhalogenid oder Arylbromid und 2.7 g Magnesiumspänen in 100 ccm absol. Äther hergestellten Grignard-Verbindung wurde jeweils 0.1 Mol des betreffenden in Äther gelösten Thionylamins unter Rühren und Eiskühlung hinzugefügt. Die Zersetzung des meist abgeschiedenen Reaktionsproduktes erfolgte mit eisgekühlter 10-proz.  $NH_4Cl$ -Lösung, ammoniakal.  $NH_4Cl$ -Lösung oder 5-proz.

<sup>6)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas **40**, 747 [1921].

<sup>7)</sup> O. WICHTERLE und J. ROCEK, Chem. Listy **47**, 1768 [1953].

<sup>8)</sup> M. GOEHRING und G. VOIGT, Chem. Ber. **89**, 1050 [1956].

<sup>9)</sup> A. MICHAELIS und O. STORBECK, Liebigs Ann. Chem. **274**, 190 [1893].

Salzsäure. Die festen Sulfinsäureamide wurden aus Benzol umkristallisiert. Die Ausbeuten in Abhängigkeit von der Art der Zersetzung zeigt Tab. 2.

*Cyclohexansulfinsäureanilid*: Schmp. 115–116°.

$C_{12}H_{17}NOS$  (223.3) Ber. S 14.35 Gef. S 14.11

*n-Butansulfinsäureanilid*: Schmp. 76°.

$C_{10}H_{15}NOS$  (197.3) Ber. S 16.25 Gef. S 16.34

*Benzolsulfinsäurecyclohexylamid*: Schmp. 116°.

$C_{12}H_{17}NOS$  (223.3) Ber. S 14.35 Gef. S 14.28

*n-Butansulfinsäurecyclohexylamid*:

$C_{10}H_{21}NOS$  (203.3) Ber. S 15.77 Gef. S 16.01

„*N-Dithiophenylamin*“: 27 g  $S_2Cl_2$  (0.2 Mol) in 350 ccm absol. Äther wurden unter kräftigem Rühren bei  $-8^\circ$  mit 61.6 g *Anilin* (0.66 Mol) versetzt. Das nach beendeter Zugabe orange gefärbte Gemisch wurde vom ausgefallenen Anilin-hydrochlorid (51.0 g) unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durch Filtration befreit und der Äther i. Vak. abgesaugt. Es resultierten 22.0 g eines roten, dickflüssigen Öls.

*Benzolthiosulfinsäureanilid*: 11.0 g des „*N-Dithiophenylamins*“ wurden in 150 ccm absol. Äther unter Kühlung und Rühren mit einer äther. Lösung von *Phenylmagnesiumbromid* aus 1.9 g Magnesium und 12.2 g Brombenzol umgesetzt. Es fiel ein dunkler Niederschlag aus. Nach Zersetzung mit eisgekühlter 10-proz. Ammoniumchlorid-Lösung hatte sich das Reaktionsprodukt vollkommen in Äther gelöst. Nach Trocknen mit  $Na_2SO_4$  wurde der Äther i. Vak. abdestilliert. Es hinterblieb ein dunkelrotes, dickflüssiges Öl.

$C_{12}H_{11}NS_2$  (233.3) Ber. S 27.45 Gef. S 26.71

Beim Kochen des Öls mit alkal. 30-proz.  $H_2O_2$  und Ansäuern der filtrierten Lösung fiel ein brauner Niederschlag aus, der nach Kristallisation aus Benzol ein schwach gefärbtes, feinkristallines Produkt vom Schmp.  $104^\circ$  lieferte; Misch-Schmp. mit Benzolsulfanilid  $104$  bis  $105^\circ$ . Im Filtrat der angesäuerten Lösung wurde Sulfat nachgewiesen.