

LEOPOLD HORNER und ALBRECHT CHRISTMANN¹⁾

Über Lichtreaktionen, XIII²⁾

**Über photolytisch und thermisch erzeugte Arylsulfonylimene;
Nachweis des Benzoylimens als primäres Zerfallsprodukt
des Benzazids**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 23. Juli 1962)

Sulfoxide und Thioäther fangen die bei der Photolyse und Thermolyse von Sulfonylaziden entstehenden Arylsulfonylimene unter Bildung von *N*-Sulfonylsulfoximinen bzw. *N*-Sulfonyl-sulfiminen ab. Bei der Photolyse von *p*-Toluolsulfazid in Methanol entsteht neben anderen Produkten *N*-[*p*-Toluolsulfonyl]-*O*-methyl-hydroxylamin (I). Benzazid, in Dimethylsulfoxid mit UV-Licht bestrahlt, liefert als Hauptprodukt *N*-Benzoyl-dimethylsulfoximin (III). Bei allen untersuchten Beispielen stabilisieren nucleophile Moleküle aus dem Solvatabereich die Primärfragmente mit Elektronensextett unter Bildung der oben angegebenen Reaktionsprodukte.

Im letzten Jahrzehnt wurde zunehmend erkannt, welche bedeutsame Rolle elektronisch ungesättigte Fragmente wie Carbene³⁾, Arine⁴⁾ oder 1.3-Dipole⁵⁾ als Zwischenprodukte bei organischen Reaktionen spielen.

Die den Carbenen entsprechenden, noch wenig untersuchten Imene⁶⁾, sind Gegenstand der vorliegenden Untersuchung. Entstehen die Carbene u. a. durch Photolyse von Diazoverbindungen (1 a), so erhält man in analoger Weise die Imene durch Photolyse der Azide (1 b).

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. Univ. Mainz 1961.

²⁾ XII. Mitteil.: L. HORNER, HIN. HOFFMANN, H. G. SCHMELZER, H. U. V. D. ELZ und H. HABIG, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

³⁾ W. KIRMSE, Angew. Chem. 71, 537 [1959]; 73, 161 [1961].

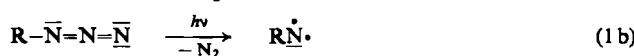
⁴⁾ R. HUISGEN und J. SAUER, Angew. Chem. 72, 91 [1960].

⁵⁾ R. HUISGEN in der Festschrift des Verbandes der Chemischen Industrie „Zehn Jahre Fonds der Chemischen Industrie“, S. 73.

⁶⁾ Zur Nomenklatur: In der vorliegenden Arbeit, wird, dem Vorschlag von A. LÜTTRINGHAUS, J. JANER und R. SCHNEIDER, Chem. Ber. 92, 1756 [1959], folgend, das Fragment des einwertigen Stickstoffs als „Imen“ bezeichnet. In der älteren Literatur findet man die Begriffe „Imid“ und „Imin“. Im amerikanischen Sprachbereich haben sich verschiedene Begriffe eingebürgert. 1. „imine radical“ (F. O. RICE und TH. A. LUCKENBACH, J. Amer. chem. Soc. 82, 2681 [1960]) bzw. „benzolsulfonimido radical“ (J. F. HEACOCK und M. T. EDMISON, ebenda 82, 3460 [1960]); 2. „Nitren“; 3. „Azene“. G. SMOLINSKY spricht sowohl von „Nitren“ wie „Azene“ (J. Amer. chem. Soc. 82, 4717 [1960]; 83, 2489 [1961]). D. H. R. BARTON und L. R. MORGAN JR. bevorzugen den Begriff „Nitren“ (J. chem. Soc. [London] 1962, 622), P. A. S. SMITH und J. H. HALL (J. Amer. chem. Soc. 84, 480 [1962]) den Begriff „Azene“ für „electron deficient Nitrogen“. Der Begriff „Nitren“, der von H. STAUDINGER und K. MIESCHER für die C-analogen Verbindungen der Nitrogruppe in Anspruch genommen worden war (Helv. chim. Acta 2, 554 [1919]), ist wieder frei, nachdem C. H. HASSALL und A. E. LIPPMAN die wahre Struktur des früheren „Nitrens“ aufgeklärt haben (J. chem. Soc. [London] 1953, 1059).

Schon TH. CURTIUS⁷⁾ unterscheidet zwei Typen von Aziden: a) umlagerungsfähige und b) starre Azide.

Zu den umlagerungsfähigen Aziden gehören die Carbonsäureazide, die sich auch im Licht umlagern, wie wir schon 1951 festgestellt haben⁸⁾.



Starre Azide sind, neben den Alkyl- und Arylaziden, die Carbaminsäureazide, die Azido-ameisensäureester und Sulfonsäureazide. Über die Photo- bzw. Thermolyse dieser Verbindungsklasse und die Eigenschaften der gebildeten Spaltstücke berichtet die vorliegende Untersuchung.

Die Methode der Wahl zur Darstellung von Sulfaziden ist die Umsetzung von Sulfochloriden mit Natriumazid in wäßrig-alkoholischer Lösung. Nach diesem Verfahren wurden auch zwei Vertreter der aliphatischen Sulfazide erhalten. Über die Ausbeuten und das thermische Verhalten der untersuchten Sulfazide unterrichtet Tab. 2 im Versuchsteil.

Wenn der in Gleichung (1b) formulierte Reaktionsverlauf zutrifft, so sollte die Licht- und Wärmezersetzung der Sulfazide, gemessen am entwickelten Stickstoff, weitgehend unabhängig von der Natur des Lösungsmittels sein, in dem die Photo- oder Thermolyse vorgenommen wird.

In Cyclohexan, Cyclohexen, Benzylalkohol, Pyridin und Thiophen zersetzt sich *p*-Toluolsulfazid als repräsentativer Vertreter der aromatischen Sulfazide wohl deshalb nur langsam, weil sich der UV-Brenner mit einem unlöslichen Photolyseprodukt beschlägt. Eine schnelle Stickstoffentwicklung wird jedoch beobachtet in Methanol, Aceton, Eisessig, Chloroform, Tetrahydrofuran, Anilin, Dimethylsulfid, Dimethylsulfoxid und Tetramethylsulfoxid.

Recht aufschlußreich und den primären Zerfall des *p*-Toluolsulfazids in das Sulfonylimen im Sinne der Gleichung (1b) beweisend ist die thermische Zersetzung, die weitgehend unabhängig von der Art des Lösungsmittels immer bei 130–135° beginnt und bei 150–160° sehr lebhaft wird. Dies gilt für folgende Lösungsmittel: Naphthalin, Tetralin, Dekalin, Diphenyläther, Diphenylsulfid, Dimethylsulfoxid, Diphenylsulfoxid, Dibenzylsulfoxid und Triphenylphosphinoxid. Triphenylphosphin setzt sich erwartungsgemäß bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Stickstoff zum Phosphin-imin um.

Wir ziehen aus diesen Beobachtungen den Schluß, daß der Primärakt der Photo- und Thermolyse der Sulfazide in der Abspaltung von elementarem Stickstoff und der Bildung des Sulfonylimens besteht, welches dann in verschiedener Weise, z. B. mit Molekülen aus dem Solvatbereich, reagieren kann.

⁷⁾ Vgl. A. BERTHO, J. prakt. Chem. [2] 120, 89 [1928].

⁸⁾ L. HORNER, E. SPIETSCHKA und A. GROSS, Liebigs Ann. Chem. 573, 17 [1951].

BELICHTUNG VON SULFONSÄUREAZIDEN IN SULFOXYDEN *)

Recht wirksame Reaktionspartner für die primär gebildeten Sulfonylimene sind Sulfoxide, die im Sinne der Gleichung (2) in Ausbeuten von 20–30% zu *N*-Sulfonyl-sulfoximinen⁹⁾ zusammentreten.



Die Azide reagieren im Dunkeln nicht mit den Sulfoxiden, auch nicht bei 100°, wohl aber bei der Zersetzungstemperatur der Azide, d. h. bei ca. 150°.

Über die durchgeführten Versuche orientiert Tab. 1.

Tab. 1. Belichtung von Sulfonsäureaziden in Sulfoxiden

-sulfazid	-sulfoxid	Ausb. an entspr. Sulfoximin in % d. Th.	Schmp. °C
<i>p</i> -Toluol-	Dimethyl-	32	168–169
<i>p</i> -Toluol-	Tetramethylen-	21	109
<i>p</i> -Toluol-	Dibenzyl- ^{+)†}	—	—
Benzol-	Dimethyl-	27	115
<i>o</i> -Nitrobenzol-	Dimethyl-	21	170–171
<i>p</i> -Methoxy-benzol-	Dimethyl-	13	153
Benzyl-	Dimethyl-	17.5	144
Äthan-	Dimethyl-	20	89

†) *p*-Toluolsulfazid und Dibenzylsulfoxid in äquimolaren Mengen in Tetrahydrofuran gelöst.

Die Ausbeuten an Sulfoximinen sind wohl deshalb so niedrig, weil sie fast im gleichen Wellenbereich wie die Sulfazide (bei 220–240 m μ) absorbieren und hierbei chemisch verändert werden. Daher tritt bei jeder Photolyse eine wechselnde Menge harziger Zersetzungsprodukte auf.

Erwartungsgemäß besteht zwischen Lage des Absorptionsmaximums und erforderlicher Belichtungsdauer ein direkter Zusammenhang. Verwendet man eine Quecksilberniederdrucklampe mit dem Emissionsmaximum bei 254 m μ , so sind die Ansätze mit *p*-Methoxy-benzolsulfazid ($\lambda_{\text{max}} = 248$ m μ) nach 2.5–3 Stdn., mit *p*-Toluolsulfazid ($\lambda_{\text{max}} = 232$ m μ) nach 6 Stdn., mit *o*-Nitro-benzolsulfazid ($\lambda_{\text{max}} = 215$ m μ) erst nach 12 Stdn. ausbelichtet.

THERMOLYSE VON SULFAZIDEN IN SULFOXYDEN

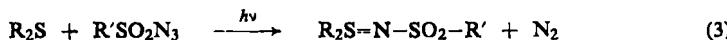
Auch bei der thermischen Zersetzung von Sulfaziden in Sulfoxiden erhält man Sulfoximine. Das Sulfazid wird mit Vorteil in kleinen Anteilen in überschüssiges Sulfoxid bei einer Temperatur eingetragen, die oberhalb der Zersetzungstemperatur der Sulfazide liegt. Aus Dimethylsulfoxid und *p*-Methoxy-benzolsulfazid erhält man bei dieser Arbeitsweise das entsprechende Sulfoximin in einer Ausbeute von 31% gegenüber 13% bei der Photolyse.

*) Über den Eigenzerrfall der Sulfoxide im Licht soll später berichtet werden.

9) Zur Darstellung von Vertretern dieser Verbindungsklasse siehe: a) H. R. BENTLEY und J. K. WHITEHEAD, J. chem. Soc. [London] 1950, 2081; b) H. R. BENTLEY, E. E. McDERRMOTT und J. K. WHITEHEAD, Nature [London] 165, 735 [1950]; c) F. MISANI, T. W. FAIR und L. REINER, J. Amer. chem. Soc. 73, 459 [1951].

SULFIMINE BEI DER PHOTOLYSE VON SULFAZIDEN IN THIOÄTHERN

Auch Thioäther können die Sulfonylimen-Fragmente unter Bildung von Sulfiminen¹⁰⁾ im Sinne der Gleichung (3) abfangen:

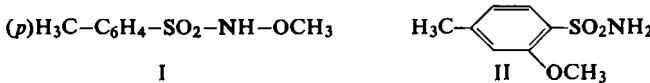


		Ausb. % d. Th.	Schmp. °C
$R = CH_3$	$R' = C_6H_4 \cdot CH_3(p)$	54.5	159
$R = CH_3$	$R' = C_6H_4 \cdot OCH_3(p)$	48	139
$R = CH_3$	$R' = C_6H_4 \cdot NO_2(p)$	—	184

Die Photolyse in Dimethylsulfid verläuft zu Beginn ziemlich schnell, dann zunehmend langsamer, da sich die Sulfimine zunächst ölig abscheiden, dann durchkristallisieren und so den weiteren Reaktionsverlauf stören. Anscheinend sind die Thioäther wirksamere Reaktionspartner für die elektrophilen Imene als die Sulfoxide, wie auch die höheren Ausbeuten zeigen.

PHOTOLYSE VON *p*-TOLUOLSULFAZID IN METHANOL

Recht eigenartig verläuft die Photolyse von *p*-Toluolsulfazid in Methanol. Die Reaktionslösung färbt sich im Licht langsam gelb und entbindet erst nach einiger Zeit Stickstoff. Läßt man dagegen die alkoholische Lösung zunächst einige Zeit im Dunkeln stehen, so reagiert die Lösung sauer und setzt unmittelbar nach dem Einschalten der Lampe Stickstoff frei. Dies legt den Gedanken nahe, daß sich eine Zwischenverbindung bildet, die photochemisch labil ist. Hauptprodukt der Photolyse ist *N*-[*p*-Toluolsulfonyl]-*O*-methyl-hydroxylamin (I), neben wenig Ammonium-*p*-toluolsulfonat, einer leichtflüchtigen Verbindung noch unbekannter Struktur sowie einem festen Reaktionsprodukt, dem vielleicht die Struktur II zukommt. Die Verbindung II könnte aus der Verbindung I durch Methoxylwanderung hervorgegangen sein.



Das Hydroxylamin-Derivat I kann in hoher Ausbeute aus *p*-Toluolsulfochlorid und *O*-Methyl-hydroxylamin dargestellt werden. Es reagiert sauer und löst sich in Lauge, zerfällt aber in heißer Säure in *p*-Toluolsulfinsäure und *O*-Methyl-hydroxylamin. Bei der Hydrierung entsteht *p*-Toluolsulfamid, mit Benzoylchlorid das *N*-Benzoylderivat von I.

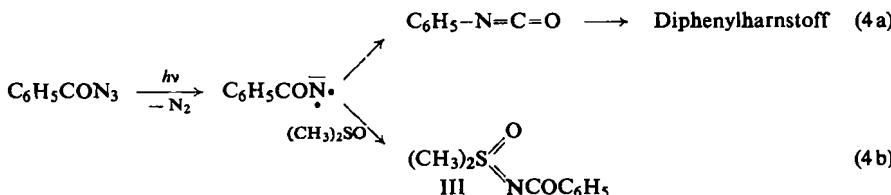
Die Verbindung I verändert sich bei 170–180° und im UV-Licht. Das Ammoniumion des *p*-Toluolsulfonats kann nach der Gleichung: $3 NH \rightarrow NH_3 + N_2$ entstanden sein^{10a)}, wobei das Fragment NH aus sekundär gebildeter Stickstoffwasserstoffsäure oder aus dem *O*-Methyl-hydroxylamin hervorgeht.

¹⁰⁾ Zur Darstellung von Sulfiminen siehe: a) F. G. MANN und W. J. POPE, J. chem. Soc. [London] 121, 1052 [1922]; b) D. S. TARBELL und C. WEAVER, J. Amer. chem. Soc. 63, 2939 [1941].

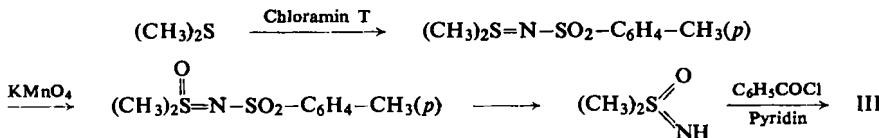
^{10a)} U. WANNAGAT und H. KOHNEN, Angew. Chem. 69, 783 [1957].

***N*-BENZOYL-DIMETHYLSULFOXIMIN BEI DER PHOTOLYSE VON BENZAZID IN DIMETHYLSULFOXYD**

Belichtet man Benzazid in Dimethylsulfoxid als geeignetem Acceptor für das primär gebildete Benzoylimen, so entsteht an Stelle des erwarteten Diphenylharnstoffs (Weg 4a) *N*-Benzoyl-dimethylsulfoximin (III) als Hauptprodukt (Weg 4b).



Die Struktur III konnte durch Synthese sichergestellt werden:



Durch diese Arbeitsweise ist es u. W. erstmalig gelungen, das Benzoylimen als Primärspaltstück des Curtius'schen Abbaus vor der üblichen Umlagerung zum Isocyanat abzufangen. Die Annahme ist naheliegend, daß Dimethylsulfoxid aus der Solvathülle, dem Stickstoffaustritt synchron, mit dem zurückbleibenden Fragment in Beziehung tritt und das Elektronensextett am Stickstoff stabilisiert. Auch bei den anderen Afbangreaktionen dürfte es sich um Stabilisierungsreaktionen mit Molekülen aus dem Solvatbereich handeln. Es soll darauf hingewiesen werden, daß sich Verbindungen mit Carbanionen am Asymmetriezentrum in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittelkomponente nicht oder nur sehr langsam umlagern¹¹⁾.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der FARBWERKE HOECHST AG danken wir für die gewährte Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

- *p*-*Methoxy-benzolsulfazid*: Zu einer Lösung von 10.35 g (50 mMol) *p*-*Methoxy-benzolsulfochlorid*¹² in 70 ccm Äthanol wird in Anteilen eine gesätt. wäbr. Lösung von 4.94 g (65 mMol) *Natriumazid* gegeben. Unter schwacher Erwärmung tritt Umsetzung ein, wobei sich *Natriumchlorid* abscheidet. Man lässt noch 20 Min. stehen und setzt dann Wasser hinzu. Das sich zunächst abscheidende Öl erstarrt beim Abkühlen zu farblosen Kristallen. Ausb. 10.2 g, 96% d. Th. Schmp. 55° (zweimal aus Methanol).

$C_7H_7N_3O_3S$ (213.2) Ber. N 19.72 Gef. N 19.99

o-Nitro-benzolsulfazid: 11.1 g (50 mMol) *o-Nitro-benzolsulfochlorid*¹³⁾ werden in 75 ccm Äthanol suspendiert und die währ. konz. Lösung von 4.94 g (65 mMol) *Natriumazid* anteilweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei rot und erwärmt sich. Nach 1/2 stdg.

11) D. J. CRAM, D. A. SCOTT und W. D. NIELSEN, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3696 [1961].

¹²⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl); 4. Aufl., Bd. 9, S. 576, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

13) Org. Syntheses, 5. Aufl., Coll. Vol. II, 471 [1943].

Stehenlassen wird mit Wasser versetzt, wobei sich 10.5 g (92% d. Th.) gelbbrauner Kristalle ausscheiden. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol (unter Verwendung von Tierkohle) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 73–74°.



p-Nitro-benzolsulfazid: 4.4 g (20 mMol) *p-Nitro-benzolsulfochlorid*¹⁴⁾ werden in 30 ccm Äthanol suspendiert und die konz. wäsr. Lösung von 1.43 g (22 mMol) *Natriumazid* anteilweise zugesetzt. Nach Zusatz von Wasser erhält man 4.25 g (93% d. Th.) des bereits kristallisierten Sulfazids. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 103° (zweimal aus Methanol).



Methansulfazid: Zur Lösung von 22.9 g (200 mMol) *Methansulfochlorid*¹⁵⁾ in 50 ccm Äthanol wird die konz. wäsr. Lösung von 14.3 g (220 mMol) *Natriumazid* zugetropft. Nach 1/2 stdg. Stehenlassen wird mit Wasser versetzt, wobei sich das *Methansulfazid* als Öl abscheidet. Es ist wasser dampf flüchtig und siedet bei 41–42°/1.3 Torr. Schmp. 18°, Ausb. 14.9 g, 61.5% d. Th.

Äthansulfazid: Entsprechend wird aus 19.2 g (150 mMol) *Äthansulfochlorid*¹⁵⁾ in 50 ccm Äthanol und 10.75 g (165 mMol) *Natriumazid* das *Äthansulfazid* dargestellt. Ausb. 15.8 g, 78% d. Th. Sdp. _{2,7} 55–56°, n_{D}^{22} 1.4619.

Triphenylphosphin-methan- und -äthan-sulfonsäure-imin: Äquimolare Mengen *Triphenylphosphin* und *Methansulfazid* werden in Benzollösung miteinander vereinigt. Die Ausbeute ist quantitativ. Beim vorsichtigen Arbeiten entsteht zunächst das Triazen, welches bei 50–60° unter Stickstoffentwicklung das Phosphin-imin bildet. Schmp. 192°.



In entsprechender Weise erhält man aus *Triphenylphosphin* und *Äthansulfazid* das *Triphenylphosphin-äthansulfonsäure-imin* vom Schmp. 163–164°.

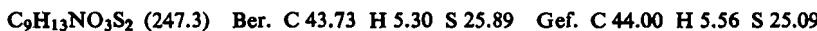


Prüfung der thermischen Beständigkeit der Azide: Geringe Mengen der verschiedenen Azide werden in Analysenröhren langsam erhitzt. Der Zersetzungsbeginn ist an der langsamem Entwicklung von Gasbläschen zu erkennen. Mit steigender Temperatur wird die Gasentwicklung lebhaft. Gleichzeitig färbt sich die Schmelze braun.

Über die Ergebnisse unterrichtet Tab. 2.

Photolyse von Sulfonylaziden in Dimethylsulfoxid

N-[p-Toluolsulfonyl]-dimethylsulfoximin: Eine Lösung von 5.91 g (30 mMol) *p-Toluolsulfazid* in 270 ccm *Dimethylsulfoxid* wird mit dem Niederdruck-Brenner 30/89 der Quarzlampen-Gesellschaft Hanau in der üblichen Umlaufapparatur¹⁶⁾ belichtet. Nach ca. 4 Stdn. ist die ber. Menge *Stickstoff* entwickelt und die Lösung hat sich rotbraun gefärbt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Beim Anreiben mit Methanol kristallisiert der Rückstand durch. Die Kristalle werden abgesaugt. Aus der tiefbraunroten Mutterlauge fällt mit Wasser eine braune Schmier aus, die nach längerem Stehenlassen im Eisschrank und Durcharbeiten schließlich durchkristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 168° (Lit.^{9a}: 167–169°). Ausb. 2.4 g, 32% d. Th.



¹⁴⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl); 4. Aufl., Bd. 9, S. 580 (Analogvorschrift), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

¹⁵⁾ a) P. WALDEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3215 [1907]; b) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl); 4. Aufl., Bd. 9, S. 394, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

¹⁶⁾ W. KIRMSE und L. HORNER, Chem. Ber. 89, 2759 [1956].

Tab. 2. Ausbeuten, Eigenschaften und thermisches Verhalten einiger Sulfazide

-sulfazid	Ausb. % d. Th.	Schmp. bzw. Sdp. und Farbe	Zer- setzungs- beginn bei °C	Zer- setzungs- maximum bei °C	Haupt- absorption mμ	log ε
Methan-	62	Sdp. 1,3 41—42° Schmp. 18° n_D^{25} 1.4695	120	170—180		
Äthan-	78	Sdp. 2,7 55—56° n_D^{25} 1.4619	130—140	170—180 < 215		
Benzyl-	90 ^{a)}	54°	135—140	170—180	217	4.76
<i>p</i> -Toluol-	83 ^{b)}	22°	130	165—175	232	4.29
<i>p</i> -Methoxy-benzol-	96	55° farblos	120	155—160	248	4.20
<i>p</i> -Nitrobenzol-	93	103° farblos	120	155—160		
<i>o</i> -Nitrobenzol-	92	74° hellgelb	120	140—145 < 215		

Im IR-Spektrum ist bei 4.7 μ die asymm. Valenzschwingung besonders deutlich ausgeprägt^{c)}. Auch die Sulfonylgruppe ist an den Absorptionsbanden bei 8.5—8.6 μ zu erkennen.

a) Th. CURTIUS und F. W. HAAS, J. prakt. Chem. [2] 102, 98 [1921].

b) TH. CURTIUS, J. prakt. Chem. [2] 125, 323 [1930].

c) L. J. BELLAMY, „Ultrarotspektrum und chem. Konstitution“, dtsh. von W. Brügel, S. 214, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1955.

Aus der Dissertation A. CHRISTMANN¹⁾ sind die IR-Spektren von Äthan-, Benzyl-, *p*-Toluol- und *p*-Methoxy-benzolsulfazid zu ersehen.

N-[p-Toluolsulfonyl]-tetramethylensulfoximin: Bei der Belichtung einer Lösung von 3.94 g (20 mMol) *p*-Toluolsulfazid in 100 ccm *Tetramethylensulfoxid* mit dem Brenner S 81 der Quarzlampen-Gesellschaft Hanau haben sich nach 12 Stdn. 80 % der ber. Menge an *Stickstoff* entwickelt. Das Tetramethylensulfoxid wird i. Vak. (Sdp. 3 73°) abgezogen. Der Rückstand, eine zähe, schwarzbraune Schmiere, wird mehrfach mit heißem Wasser extrahiert. Aus Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 107°, Ausb. 0.9 g (21 % d. Th., bez. auf 80-proz. Umsatz).

$C_{11}H_{15}NO_3S_2$ (273.2) Ber. C 48.35 H 5.53 S 23.42 Gef. C 48.74 H 5.67 S 23.24

N-Benzolsulfonyl-dimethylsulfoximin: Bei der Belichtung einer Lösung von 3.66 g (20 mMol) Benzolsulfazid in 100 ccm *Dimethylsulfoxid* mit dem Brenner S 81 haben sich nach 12 Stdn. 70—75 % der ber. Menge *Stickstoff* entwickelt. Der braune Rückstand, der beim Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibt, wird mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Man erhält schließlich farblose Nadeln vom Schmp. 115°. Ausb. 1.25 g, 27 % d. Th. Im IR-Spektrum liegen die starken Sulfoximin-Banden in Übereinstimmung mit der Literatur¹⁷⁾ bei 8.11 und 10.53 μ .

N-[o-Nitro-benzolsulfonyl]-dimethylsulfoximin: Bei der Belichtung einer Lösung von 4.56 g (20 mMol) *o*-Nitro-benzolsulfazid in 270 ccm *Dimethylsulfoxid* mit dem Niederdruckbrenner NN 30/89 haben sich nach 12 Stdn. ca. 100 % *Stickstoff* entwickelt und die Lösung hat sich gelb gefärbt. Dimethylsulfoxid wird abdestilliert und der Rückstand mit Methanol bis zur bleibenden Fällung durchgearbeitet. Der Rückstand wird mehrfach mit heißem Wasser ausgekocht und das zurückbleibende schwarzbraune, amorphe Pulver verworfen. Der methanolische Auszug scheidet beim Versetzen mit Wasser eine braungefärbte Verbindung

¹⁷⁾ D. JERCHEL, L. DIPPELHOFER und D. RENNER, Chem. Ber. 87, 947 [1954].

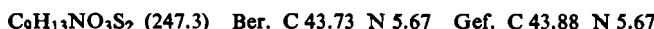
aus. Diese und das durch Extraktion mit Wasser aus dem Rückstand gewonnene Produkt werden zusammen mehrfach aus Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 170–171°. Ausb. 1.15 g, 21% d. Th.



N-[p-Methoxy-benzolsulfonyl]-dimethylsulfoximin: Bei der Belichtung einer Lösung von 4.26 g (20 mMol) *p*-Methoxy-benzolsulfazid in 270 ccm *Dimethylsulfoxid* mit dem Niederdruckbrenner NN 30/89 haben sich schon nach 2 1/2 Stdn. 100% *Stickstoff* entwickelt. Aus der dunkelroten Lösung wird das Dimethylsulfoxid abdestilliert, der fast schwarz gefärbte Rückstand mit Methanol behandelt. Dabei bleibt der größte Teil als graubraunes Pulver zurück, dem durch mehrfaches Auskochen mit heißem Wasser das Sulfoximin entzogen wird. Der methanol. Auszug wird soweit eingeengt, bis Kristalle ausfallen. Diese werden abgesaugt und das Methanol abgedampft. Aus der hinterbleibenden schwarzen Schmiede können mit heißem Wasser noch Anteile an Sulfoximin abgetrennt werden. Die gelösten Anteile der wäsr. Auszüge und die abgetrennten Kristalle werden vereinigt und mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle vom Schmp. 153°. Ausb. 0.7 g, 13% d. Th.



N-Benzylsulfonyl-dimethylsulfoximin: Bei der Belichtung einer Lösung von 5.91 g (30 mMol) *Benzylsulfazid* in 270 ccm *Dimethylsulfoxid* mit dem Niederdruckbrenner NN 30/89 haben sich nach 12 Stdn. ca. 100% *Stickstoff* entwickelt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der braune Rückstand mehrfach aus Wasser umkristallisiert. Das *N-Benzylsulfonyl-dimethylsulfoximin* ist etwas besser wasserlöslich als die anderen bisher dargestellten Sulfoximine, kristallisiert aber schlechter. Man erhält farblose Kristalle vom Schmp. 144°. Ausb. 1.3 g, 17.5% d. Th.



N-Äthansulfonyl-dimethylsulfoximin: Belichtet man eine Lösung von 2.7 g (20 mMol) *Äthansulfazid* in 270 ccm *Dimethylsulfoxid* 6 Stdn. mit dem Niederdruckbrenner NN 30/89, so hat sich die berechnete Menge *Stickstoff* entwickelt. Das Dimethylsulfoxid wird abdestilliert. Die konz. methanolische Lösung des ölichen Rückstandes liefert nach Passieren einer Aluminiumoxyd-Säule ein gelbliches Öl, das nach einiger Zeit durchkristallisiert. Aus Äthanol/Äther erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 89°, Ausb. 0.75 g, 20% d. Th.

Thermische Zersetzung von Sulfaziden in Dimethylsulfoxid

a) Ein Gemisch von 3.94 g (20 mMol) *p-Toluolsulfazid* und 2.34 g (30 mMol) *Dimethylsulfoxid* wird in einem 100-ccm-Kölbchen, an das eine Gasblrette angeschlossen ist, 3 Stdn. auf 100° erwärmt. Bei dieser Temperatur tritt keine sichtbare Gasentwicklung ein. Erhöht man die Temperatur langsam, so beginnt bei 140–145° die Stickstoffabspaltung. Diese wird in kurzer Zeit so lebhaft, daß sie nicht mehr kontrolliert werden kann. Der Rückstand färbt sich braunschwarz, reagiert sauer und riecht nach Schwefeldioxyd. Es kann kein Sulfoximin isoliert werden.

b) In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und einem Kühler, an den eine Gasmeßburette angeschlossen ist, werden 50 ccm *Dimethylsulfoxid* in einem Ölbad auf 160° gebracht. Bei dieser Temperatur wird langsam eine Lösung von 4.26 g (20 mMol) *p*-Methoxy-benzolsulfazid in 20 ccm *Dimethylsulfoxid* zugetropft. Die Reaktion kann bei dieser Arbeitsweise unter Kontrolle gehalten werden. Die Lösung färbt sich dunkelbraun. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.6 g, 30.5% d. Th. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem aus der Photolyse hervorgegangenen Produkt 153°.

Photolyse von Sulfonylaziden in Dimethylsulfid

N-[p-Toluolsulfonyl]-dimethylsulfimin: Eine Lösung von 4.93 g (25 mMol) *p-Toluolsulfazid* in 100 ccm *Dimethylsulfid* wird mit dem Hochdruckbrenner S 81 belichtet. Die Belichtungsapparatur wird, wie auch bei den folgenden Belichtungen in *Dimethylsulfid*, mit Eiswasser gekühlt. Die Gasentwicklung beginnt sofort; aus der schwach gelb gewordenen Lösung scheiden sich nach einiger Zeit farblose Kristalle aus. Nachdem sich 400 ccm *Stickstoff* (ca. 70% der ber. Menge) entwickelt haben, wird die Belichtung abgebrochen. Der Niederschlag wird abgesaugt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit heißem Wasser ausgekocht. Der Rückstand aus dem währ. Auszug wird mit dem Niederschlag vereinigt und aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle umkristallisiert. Ausb. 2.1 g, 54.5% d. Th., Schmp. und Misch-Schmp. mit einem aus *Dimethylsulfid* und *Chloramin T* gewonnenen Produkt¹⁸⁾ 158—159°.



N-[p-Nitro-benzolsulfonyl]-dimethylsulfimin: Eine Lösung von 1.71 g (7.5 mMol) *p-Nitro-benzolsulfazid* in 100 ccm *Dimethylsulfid* wird mit dem Brenner S 81 belichtet. Aus der gelb gewordenen Lösung scheiden sich schon nach kurzer Zeit Kristalle aus. Nach der Entbindung von ca. 50 ccm *Stickstoff* wird die Belichtung abgebrochen, die Kristalle werden abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 184°.



N-[p-Methoxy-benzolsulfonyl]-dimethylsulfimin: Eine Lösung von 2.13 g (10 mMol) *p-Methoxy-benzolsulfazid* in 100 ccm *Dimethylsulfid* entbindet bei der Belichtung mit dem Brenner S 81 im Laufe einer Stde. 120 ccm *Stickstoff*, d. h. ca. 50%. Gleichzeitig haben sich Kristalle neben schmierigen Anteilen abgeschieden. Die Belichtung wird abgebrochen und die ausgeschiedenen Kristalle werden gesammelt. Auch die schmierigen Anteile kristallisieren an der Luft beim Anreiben durch. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 139°. Ausb. 0.6 g, 48% d. Th.



Belichtung von p-Toluolsulfazid in Methanol

a) Eine Lösung von 2.96 g (15 mMol) *p-Toluolsulfazid* in 270 ccm *Methanol* wird mit dem Niederdruckbrenner NN 30/89 bestrahlt. Die Lösung färbt sich schwach gelb, die Gasentwicklung setzt jedoch erst nach ca. 45 Min. ein. Nach 8 Stdn. haben sich ca. 90% der ber. Menge an *Stickstoff* entwickelt. Die Lösung, die einen unangenehmen, penetranten Geruch verbreitet, wird auf dem Wasserbad eingeengt, wobei die leichtflüchtige Komponente mit dem *Methanol* übergeht. Es scheiden sich ca. 0.25 g einer kristallisierten Verbindung aus, die in Wasser sehr gut löslich, in Äther, Benzol u. ä. unlöslich ist. Beim Umkristallisieren aus Äthanol (evtl. Ausfällen mit Äther) erhält man farblose Kristalle, die bei 325—330° schmelzen. Mit Natronlauge wird Ammoniak frei gesetzt und mit *S-Benzyl-isothiuronium-chlorid* das *p-Toluolsulfoniumsalz* des *S-Benzyl-thioharnstoffs* vom Schmp. und Misch-Schmp. 180° (Lit.¹⁹⁾: 182° erhalten. Es handelt sich demnach bei der Verbindung vom Schmp. 325—330° um das *Ammonium-p-toluolsulfonat*, Lit.-Schmp. 327—330°²⁰⁾. Ausb. 0.24 g, 9% d. Th.



¹⁸⁾ C. W. TODD, J. H. FLETCHER und D. S. TARBELL, J. Amer. chem. Soc. **65**, 352 [1943].

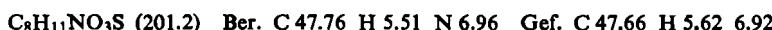
¹⁹⁾ A. J. VOGEL, Practical organic Chemistry, S. 536, 2. Edition, Verlag Longmans, Green & Co., London, New York, Toronto 1951.

²⁰⁾ G. R. CLEMO und E. WALTON, J. chem. Soc. [London] **1928**, 726.

Das methanol. Filtrat scheidet nach einigem Stehenlassen im Eisschrank 0.3 g einer Kristallfraktion aus. Diese wird abgetrennt und mit Wasser behandelt, um Reste des Ammoniumsalzes zu entfernen. Der in Wasser unlösliche Anteil wird aus Äthanol umkristallisiert. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 165°. Wir vermuten, daß es sich um 2-Methoxy-4-methylbenzolsulfamid handelt, das bei 167—168° schmilzt²¹⁾. Auch das IR-Spektrum steht mit dieser Annahme in Übereinstimmung.

Nach dem völligen Vertreiben des Methanols bleiben 1.2 g eines Öls zurück, das sich in Alkali löst. Um diese Verbindung zu isolieren, wird anders aufgearbeitet.

b) Einer Lösung von 7.88 g (40 mMol) *p*-Toluolsulfazid in 270 ccm Methanol werden 10 ccm entnommen, diese mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit der Glaselektrode ein pH-Wert von 6.65 bestimmt. Nach 3 stdg. Stehenlassen liegt der pH-Wert bei 5.25. Schaltet man nun die Niederdrucklampe ein, so beginnt die Gasentwicklung sofort. Wenn sich ca. 90% des Stickstoffs entwickelt haben, zeigt die Lösung den pH-Wert 2.4. Die Belichtungslösung wird eingedampft und der Rückstand mit Äther durchgearbeitet. 0.6 g, 8.5% d. Th. des Ammonium-*p*-toluolsulfonats bleiben ungelöst zurück. Die äther. Lösung wird 2 mal mit Natronlauge ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit 2*n* HCl fällt eine noch braun gefärbte Substanz aus. Diese wird in Äthanol aufgenommen und mit Tierkohle behandelt. Nach Abdestillieren des Äthanols hinterbleibt eine farblose Kristallmasse, welche aus Äthanol/Wasser oder aus Ligroin umkristallisiert werden kann. Schmp. 113°, Ausb. 3.3 g, 44% d. Th.



Eigenschaften der Verbindung vom Schmp. 113°

a) Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Äthanol, Pyridin, wenig löslich in Benzol, schwer löslich in Wasser und kaltem Petroläther, jedoch leicht löslich in Natronlauge.

b) 0.4 g der Verbindung, mit 20 ccm 10-proz. Natronlauge 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, nach Abkühlen mit Salzsäure angesäuert, liefern unverändertes Ausgangsprodukt in 90-proz. Ausb.

c) 0.4 g der Verbindung werden mit 20 ccm kalbkonz. Salzsäure 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten kristallisieren 0.1 g (25%) des Ausgangsproduktes aus. In der salzsauren Lösung befindet sich *p*-Toluolsulfonsäure, die mit *S*-Benzyl-isothiuroniumchlorid nachgewiesen wurde. Schmp. und Misch-Schmp. 181°.

d) Die Lösung von 1 g der Verbindung vom Schmp. 113° in Methanol wird mit Raney-Nickel hydriert. Nach 1 Stde. ist die für 1 ber. Menge Wasserstoff aufgenommen. Bei der Aufarbeitung erhält man 0.8 g (94% d. Th.) *p*-Toluolsulfamid, Schmp. und Misch-Schmp. 137°.

e) 0.4 g der Verbindung werden 2 Stdn. bei 150° gehalten. Beim Abkühlen ist noch unverändertes Ausgangsprodukt vorhanden. Erhitzt man die Substanz jedoch 2 Stdn. auf 180°, so färbt sie sich braun. Bei der Aufarbeitung findet man neben Ausgangsprodukt noch Ammonium-*p*-toluolsulfonat.

f) Eine Lösung von 0.4 g der Verbindung vom Schmp. 113° in Methanol wird 6 Stdn. mit der Quecksilberniederdrucklampe bestrahlt. Dabei entwickelt sich ein Gas, die Lampe belegt sich, und es scheidet sich eine geringe Menge einer Substanz aus, die kein Ammoniumsalz ist. Bei der Bestrahlung tritt derselbe unangenehme Geruch auf, der auch bei der Photolyse von *p*-Toluolsulfazid in Methanol entsteht.

²¹⁾ R. D. HAWORTH und A. LAPWORTH, J. chem. Soc. [London] 123, 2989 [1923].

Unabhängige Darstellung von *N*-[*p*-Toluolsulfonyl]-*O*-methyl-hydroxylamin (I): Eine Lösung von 1.4 g (60 mg-Atom) Natrium in 30 ccm Äthanol wird langsam zu der Lösung von 5 g (60 mMol) *O*-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid²²⁾ in 40 ccm Äthanol gegeben. Dann wird im Eisbad abgekühlt und vom ausgefallenen Natriumchlorid abfiltriert (nicht abgesaugt). In die alkoholische Lösung des freien *O*-Methyl-hydroxylamins werden anteilweise 4.8 g (25 mMol) *p*-Toluolsulfochlorid eingetragen. Dann wird das Äthanol abdestilliert und der trockene Rückstand 3–4 mal mit Äther ausgekocht. Aus dem verbleibenden Rückstand kann *O*-Methyl-hydroxylamin zurückgewonnen werden. Beim Verdampfen des Äthers bleibt eine farblose Kristallmasse zurück, die aus Äthanol/Wasser oder Ligroin umkristallisiert wird. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Photolyseprodukt vom Schmp. 113°: 112–113°. Ausb. 4.6 g, 91% d. Th.

***N*-[*p*-Toluolsulfonyl]-*N*-benzoyl-*O*-methyl-hydroxylamin:** Eine Lösung von 0.5 g (2.5 mMol) I und 0.5 g (3.5 mMol) Benzoylchlorid in 15 ccm Pyridin wird 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann über Nacht stehengelassen. Bei der Aufarbeitung erhält man eine Substanz, die, aus Äthanol/Wasser sowie Cyclohexan umkristallisiert, bei 107° schmilzt. Ausb. 0.45 g, 59% d. Th.

$C_{15}H_{15}NO_4S$ (305.3) Ber. C 59.02 H 4.95 S 10.48 Gef. C 59.24 H 5.00 S 10.83

Photolyse von Benzazid in Dimethylsulfoxid: Eine Lösung von 2.94 g (20 mMol) Benzazid in ca. 110 ccm Dimethylsulfoxid wird mit dem Brenner S 81 unter Stickstoff bestrahlt. Es setzt sofort eine lebhafte Gasentwicklung ein. Nach 8 Stdn. haben sich 470 ccm (ca. 100%) Stickstoff entwickelt. Die rotbraune Lösung wird i. Vak. eingedampft, der dunkelbraune, schmierige Rückstand einige Male mit Wasser ausgekocht. Die dann zurückbleibenden, braunen, schmierigen Anteile werden in Aceton aufgenommen und diese Lösung durch eine Säule von neutralem Aluminiumoxyd geschickt. Es läuft eine dunkelbraune Zone voraus, die nach dem Verjagen des Acetons undefinierbare Schmieren hinterläßt, die verworfen werden. Nach der dunkelbraunen Zone tritt eine zweite Fraktion aus der Säule aus, die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bräunlich gefärbte Kristalle hinterläßt. Ausb. ca. 35 mg, 1.7% d. Th. Sie werden aus Wasser/Aceton umkristallisiert; nach Schmp. und Misch-Schmp. (242°) und IR-Spektrum identisch mit Diphenylharnstoff.

Engt man den oben erhaltenen wässr. Auszug auf ein geringes Vol. ein, so scheidet sich eine braune, ölige Substanz aus, die nach einigem Stehenlassen zu kristallisieren beginnt. Die auf Ton abgepreßten, noch gelb gefärbten Kristalle schmelzen roh bei 98°. Ausb. 1.10 g, 28% d. Th. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser schmelzen die farblosen Kristalle (III) bei 107–108°.

$C_9H_{11}NO_2S$ (197.2) Ber. N 7.10 S 16.23 Gef. N 6.90 S 15.74

Synthese von *N*-Benzoyl-dimethylsulfoximin (III): *p*-Toluolsulfonyl-sulfoximin^{10a)} wird mit Kaliumpermanganat zum *p*-Toluolsulfonyl-sulfoximin oxydiert und anschließend mit H_2SO_4 zum Dimethylsulfoximin gespalten^{9a)}.

0.93 g (10 mMol) Dimethylsulfoximin werden in 10 ccm Pyridin gelöst und mit 3 g Benzoylchlorid versetzt. Nach 1 stdg. Stehenlassen wird mit Wasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Man engt die trockene Lösung ein und versetzt vorsichtig mit Petroläther. Es fallen 1.45 g (73.5% d. Th.) einer farblosen kristallinen Verbindung (III) aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 107–108° schmilzt. Misch-Schmp. mit dem Photolyseprodukt vom Schmp. 107–108° ohne Depression.

²²⁾ W. TRAUBE, H. OHLENDORF und H. ZANDER, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1485 [1920].