

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

87. Jahrg. Nr. 8

S. 1079 – 1196

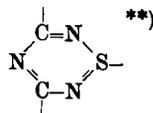
172. Joachim Goerdeler und Doris Loevenich: Über *N*-Halogenamidine, IV. Mittel.*): Sulfintriazine

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

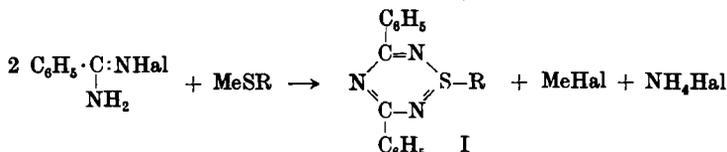
(Eingegangen am 10. Mai 1954)

N-Brom- und *N*-Jod-benzamidin setzen sich mit einigen einfachen Mercaptiden zu 6-gliedrigen Heterocyclen, die 4-wertigen Schwefel als Ringglied enthalten, um. Für diese Verbindungen wird der Name „Sulfintriazine“ vorgeschlagen.

Beim Erhitzen von *N*-Brom- oder *N*-Jod-benzamidin mit Äthyl-, Isopropyl- und *n*-Butyl-mercaptiden in organischen Lösungsmitteln oder Wasser erhielten wir neue Stoffe, die durch ihre gelbe Farbe auffielen, und die nach ihren analytischen Daten nicht lediglich durch Austausch des Halogens gegen den Mercapto-Rest entstanden sein konnten. Die Konstitutionsaufklärung ergab, daß Derivate eines Ringsystems der nebenstehenden Struktur vorlagen.

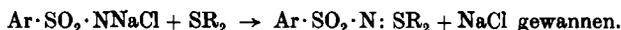


Danach und nach gefundenen Nebenprodukten läßt sich die skizzierte Reaktion zwanglos durch folgende Gleichung wiedergeben:



Es ist zu vermuten, daß diese Umsetzung über die offenen Sulfenyl-amidine $\text{Ar}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}\text{-SR}$ abläuft. In dieser Richtung angestellte Versuche mit einigen unabhängig aus Amidinen und aromatischen Sulfenyl-halogeniden hergestellten Sulfenyl-amidinen¹⁾ hatten allerdings bisher keinen Erfolg. Es muß dahingestellt bleiben, ob dieses an der Verschiedenheit der Reste R liegt.

Der hypothetische zweite Teil der Reaktion, die Herstellung des Rings unter neuer Schwefel-Stickstoff-Verknüpfung, erinnert an die Bildung der Sulfilimine, die zuerst F. G. Mann und W. J. Pope²⁾ nach



Die Substanzen I fielen in Ausbeuten von 40–50% an. Für die Umsetzung waren sowohl die Natrium- wie die Blei- und Silber-Salze der erwähn-

*) III. Mittel.: J. Goerdeler, Chem. Ber. 87, 57 [1954].

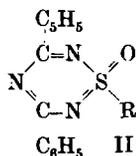
**) Die Frage, ob zwischen Schwefel und Stickstoff in diesen Verbindungen eine Doppelbindung oder semipolare Bindung bzw. – was am wahrscheinlichsten ist – eine Überlagerung beider besteht, soll hier nicht entschieden werden. Für die Registrierung wird die Doppelbindungsformel verwendet.

¹⁾ D. Loevenich, Dissertat., Universität Bonn, 1954.

²⁾ J. chem. Soc. [London] 121, 1052 [1922].

ten Mercaptane geeignet. Thiophenol und Cyclohexylmercaptan reagierten nicht in diesem Sinn, hier entstanden fast quantitativ die entsprechenden Disulfide. Eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel wurde nicht beobachtet; brauchbar waren Wasser, Äthanol, Aceton, Essigester, Benzol, Kohlenstoff-tetrachlorid.

Die Verbindungen sind sehr schwache Basen, die aus frisch hergestellter, verdünnt mineralaurer Lösung durch Alkali unverändert gefällt werden. Mit Silbernitrat in Methanol bilden sie schwerlösliche Additionsverbindungen im Mol.-Verhältnis 1 Base : 2 AgNO₃.



Mit Permanganat in Aceton-Wasser lassen sich die Substanzen fast quantitativ zu farblosen Sulfintriazin-1-oxiden(II) oxydieren, die gegen weitere Oxydation sehr resistent sind. Die Einwirkung von Zink in Säure führt zur

Zerstörung des Ringes unter Bildung des betreffenden Mercaptans und von Benzamidin. – Schon durch kurzes Kochen oder mehrstündiges Stehenlassen mit Mineralsäuren werden die Verbindungen hydrolysiert. In mehreren Versuchen dieser Art wurden je nach den Bedingungen hierbei Dibenzamid, *N*-Benzoyl-benzamidin und deren weitere Abbauprodukte erhalten. Der Schwefel des Moleküls ließ sich im Fall der Verbindung I, R = C₂H₅, nach Neutralisation der Lösung bei Einhaltung der notwendigen Vorsichtsmaßnahmen als Äthansulfinat nachweisen, das mit Äthylenbromid nach P. Allen jr.³⁾ zum charakteristischen Disulfon umgesetzt wurde. Besonders in letzterem Befund wird ein Beweis für die angenommene Konstitution und die Vierwertigkeit des Schwefels in diesen Stoffen erblickt.

Das den hier beschriebenen Verbindungen zugrunde liegende Ringsystem ist bisher nicht beschrieben worden. Wegen seiner formalen Verwandtschaft mit dem Triazin und seines Charakters als cyclisches Sulfinensäure-Derivat schlagen wir hierfür den Namen „Sulfintriazin“ vor.

Beschreibung der Versuche⁴⁾

1-Äthyl-3.5-diphenyl-1.2.4.6-sulfintriazin (I, R=C₂H₅)

a) Aus Blei-äthylmercaptid in Essigester: 6.4 g (32 mMol) *N*-Brom-benzamidin⁵⁾ wurden in 100 ccm Essigester gelöst und mit 5.27 g (16 mMol) Blei-äthylmercaptid 2½ Stdn. gekocht. Die allmählich gelb gewordene Lösung hatte danach ihr Oxydationsvermögen gegen angesäuerte Kaliumjodidlösung fast verloren. Sie wurde nach dem Erkalten vom Bodensatz, den man portionsweise mit 150 ccm heißem Benzol extrahierte, abgetrennt. Die vereinigten Lösungen hinterließen nach dem Verjagen des Lösungsmittels (zuletzt unter vermindertem Druck) eine gelbe, kristalline Masse, die von öligen Verunreinigungen durch Waschen mit wenig Alkohol befreit wurde. Ausb. 2.1 g (45%); Schmp. 157–160°.

b) Aus Natrium-äthylmercaptid in Wasser: Eine Mischung von 1 g (12 mMol) Natrium-äthylmercaptid, 5 ccm Wasser und 1.6 g (8 mMol) *N*-Brom-benzamidin wurde ca. 2 Min. zum Sieden erhitzt bis die gelbe, ölige Phase zum größten Teil in eine feste, gelb-braune Masse übergegangen war. Nach Zugabe von 15 ccm Wasser erhitzte

³⁾ J. org. Chemistry 7, 23 [1942].

⁴⁾ Alle Schmp. wurden auf dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind korrigiert.

⁵⁾ J. Goerdeler u. D. Loevenich, Chem. Ber. 86, 890 [1953].

man unter Rühren das Gemisch weitere 30 Min. lang zum Sieden, wobei die ausgeschiedene Substanz sich immer mehr aufhellte. Sie wurde abfiltriert und mit wenig Alkohol gewaschen. Ausb. 0.44 g (39%); Schmp. 156–158°.

Zur weiteren Reinigung der Substanz ist Alkohol geeignet (1.0 g in 75 ccm); sie bildet daraus lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 162°. Gut löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin, Essigester, Aceton, Tetrachlormethan und in verdünnten Mineralsäuren, mäßig in Äther und Ligroin, praktisch unlöslich in Wasser.

$C_{16}H_{15}N_3S$ (281.4) Ber. C 68.30 H 5.37 N 14.93 S 11.39 Mol.-Gew. (Campher) 250
Gef. C 68.32 H 5.28 N 14.90 S 11.43 (Benzol) 297.

Lichtabsorption (5.10⁻⁵ m Cyclohexan-Lösg., Beckman-Spektrophotometer): Maxima bei 268 m μ , $\epsilon = 3.1 \cdot 10^4$ und 383 m μ , $\epsilon = 1.5 \cdot 10^3$.

Silbernitrat-Additionsverbindung: 0.28 g (1 mMol) I (R=C₂H₅) wurden in Alkohol mit einer heißen methanol. Lösung von 0.5 g Silbernitrat vereinigt. Beim Erkalten kristallisierten farblose Nadeln (0.52 g), die auf der Kofler-Heizbank zwischen 185–195° (Zers.) schmolzen.

$C_{16}H_{15}N_3S \cdot 2AgNO_3$ (621.1) Ber. C 30.95 H 2.44 Ag 34.57
Gef. C 31.20 H 2.73 Ag 34.40

Abbaureaktionen: 0.25 g I (R=C₂H₅) wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure ca. 2 Min. erhitzt. Nach kurzem Abkühlen setzte man festes Ätznatron hinzu, wobei im schwach sauren Bereich 0.04–0.05 g Dibenzamid und im alkalischen 0.12–0.14 g *N*-Benzoyl-benzamidin sich ausschieden. Misch-Schmelzpunkte mit authentischem Material ergaben keine Erniedrigung.

0.5 g I (R=C₂H₅) wurde mit 5 ccm konz. Salzsäure ca. 5 Min. erhitzt, dann die Lösung mit Soda neutralisiert und im Exsiccator über Ätznatron und Diphosphorpentoxyd eingedunstet⁶⁾. Die zurückbleibende Masse wurde 3mal mit absol. Alkohol kalt ausgezogen. Aus dem Extrakt kamen nach Abdunsten Kristalle heraus, die man in Wasser aufnahm. Die filtrierte Lösung ergab nach Eindampfen fast reines Natrium-äthansulfinat, das in siedendem Propanol mit Äthylenbromid³⁾ das entsprechende Di-äthyl-disulfonyl-äthan lieferte; Schmp. 137°, mit unabhängig hergestellter Substanz keine Schmp.-Erniedrigung.

1-Isopropyl-3.5-diphenyl-1.2.4.6-sulfintriazin (I, R=i-C₃H₇): 1.6 g (8 m Mol) *N*-Brom-benzamidin wurden in 40 ccm Essigester mit 1.43 g (4 mMol) Blei-isopropylmercaptid 1½ Stdn. gekocht. Das aus der Lösung und den Benzol-Extrakten des Rückstandes erhaltene Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.6 g (51%); gelbe Nadeln vom Schmp. 106°.

$C_{17}H_{17}N_3S$ (295.4) Ber. N 14.23 S 10.85 Gef. N 14.06 S 10.90

1-*n*-Butyl-3.5-diphenyl-1.2.4.6-sulfintriazin (I, R=*n*-C₄H₉): 1.6 g (8 mMol) *N*-Brom-benzamidin und 1.6 g (4 mMol) Blei-*n*-butyl-mercaptid wurden in 50 ccm Essigester 75 Min. erhitzt. Das aus der Lösung und den Benzolextrakten des Rückstandes erhaltene Rohprodukt wurde in Alkohol aufgenommen und daraus vorsichtig mit Wasser gefällt; Ausb. 0.54 g (44%). Zur Reinigung ist 80-proz. Alkohol geeignet. Gelbe Nadeln vom Schmp. 60°.

$C_{18}H_{19}N_3S$ (309.4) Ber. C 69.85 H 6.19 N 13.58
Gef. C 69.68 H 6.30 N 13.31 Mol.-Gew. (Campher) 314

1-Äthyl-3.5-diphenyl-1.2.4.6-sulfintriazin-1-oxyd (II, R=C₂H₅): 0.5 g (1.75 mMol) I (R=C₂H₅) wurden in 125 ccm Aceton gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0.55 g (3.5 mMol) Kaliumpermanganat und etwas Soda in 90 ccm Wasser versetzt (Reaktionstemperatur anfangs nicht über 15°). Nach einigen Stunden trennte man vom Braunstein, wusch diesen 2mal mit Aceton und verdampfte aus den vereinigten farblosen Lösungen unter vermindertem Druck das Aceton. Hierbei schied sich die Substanz in farblosen Nadeln und Tafeln ab. Ausb. 0.48 g (91%); Schmp. (aus Ligroin) 124.5°.

Die Substanz ist gut löslich in Äther, Aceton, Essigester, Benzol und Tetrachlormethan, weniger in Alkohol, Eisessig und Ligroin. Sie löst sich kalt in konz. Mineral-

⁶⁾ Es wurde immer unter Stickstoff-Atmosphäre gearbeitet.

säuren (beim Verdünnen scheidet sie sich unverändert wieder ab), in der Hitze tritt Spaltung des Ringes ein. Mit Zink und Salzsäure wird Mercaptan entwickelt.

$C_{16}H_{15}ON_3S$ (297.4) Ber. C 64.63 H 5.09 N 14.14 S 10.78

Gef. C 64.98 H 5.10 N 13.98 S 10.67

Mol.-Gew. (Campher) 274 und 295

Lichtabsorption ($5 \cdot 10^{-5}$ m Cyclohexan-Lösung, Beckman-Spektrophotometer): Maxima bei 269 $m\mu$, $\epsilon = 2.6 \cdot 10^4$ und 312 $m\mu$, $\epsilon = 1.15 \cdot 10^4$.

1-Isopropyl-3.5-diphenyl-1.2.4.6-sulfintriazin-1-oxyd (II, $R=i-C_3H_7$): 0.55 g I ($R=i-C_3H_7$) wurden in 70 ccm Aceton mit Kaliumpermanganat, entspr. der voranstehenden Vorschrift, umgesetzt. Der Rückstand, der z.Tl. aus ausgefallener organischer Substanz bestand, wurde portionsweise mit zusammen 100 ccm Aceton behandelt. Die Extrakte dampfte man einzeln ein, wobei die späteren reinere Kristallisate ergaben. Hartnäckig haftende farbige Verunreinigungen ließen sich durch mehrfaches Lösen in heißem Eisessig und Füllen mit Wasser beseitigen. Ausb. 0.54 g (92%); farblose Nadeln (aus Ligroin) vom Schmp. 125.5°.

$C_{17}H_{17}ON_3S$ (311.4) Ber. N 13.49 S 10.29 Gef. N 13.47 S 10.08

1-n-Butyl-3.5-diphenyl-1.2.4.6-sulfintriazin-1-oxyd (II, $R=n-C_4H_9$): 0.25 g I ($R=n-C_4H_9$) wurden wie in den voranstehenden Beispielen mit Permanganat oxydiert. Das Endprodukt schied sich aus dem Lösungsmittelgemisch ab und wurde mittels Acetons vom Braunstein getrennt. Ausb. 0.24 g (89%); farblose Nadeln (aus Ligroin) vom Schmp. 75°.

$C_{18}H_{19}ON_3S$ (325.4) Ber. N 12.91 S 9.85 Gef. N 12.71 S 9.57

173. Hans-G. Boit: Über die Alkaloide von *Lunaria biennis*

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 22. Mai 1954)

Aus den Samen von *Lunaria biennis* wird neben Lunarin, $C_{25}H_{31}O_4N_3$, ein mit diesem isomeres Alkaloid Lunaridin isoliert.

In den Samen der Mondviole, *Lunaria biennis* Mch. (*Cruciferae*), entdeckte E. Hairs¹⁾ ein bei 220° schmelzendes Alkaloid, das von E. Steinegger und T. Reichstein²⁾ sowie O. Rosenlund Hansen³⁾ näher untersucht und als Lunarin bezeichnet worden ist. Wir haben aus den genannten Samen 0.6% kristallisierte Basen (70% der Gesamtalkaloide) isoliert, von denen sich 75% als Lunarin erwiesen; die restlichen 25% bestanden aus einem offenbar neuen Alkaloid vom Schmp. 248–250° und der Zusammensetzung $C_{25}H_{31}O_4N_3$, für das wir den Namen Lunaridin vorschlagen.

Lunarin ist von Steinegger und Reichstein als einsäurige Base der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}O_4N_2$, von Rosenlund Hansen hingegen als zweiseurige Base der Zusammensetzung $C_{25}H_{33}O_5N_3$ formuliert worden. Wir finden für das bei 100° i. Vak. getrocknete Alkaloid die gleiche Bruttoformel $C_{25}H_{31}O_4N_3$, wie für Lunaridin, die sich von der des dänischen Autors, dessen Präparat anscheinend nicht getrocknet war, um den Mindergehalt von einem Mol. Was-

¹⁾ Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 1909, 1042.

²⁾ Pharmac. Acta Helvetiae 22, 258 [1947].

³⁾ Acta chem. scand. 1, 656 [1947].