

## GÜNTER KRESZE und WALTER KORT

Zur Struktur von Organoschwefelverbindungen, VI<sup>1)</sup>

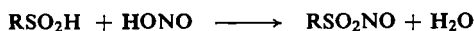
**Reaktion von Sulfinensäuren mit Alkylnitriten.  
Neue Darstellungsverfahren für unsymmetrische Thiolsulfonate  
und *N*-Arylsulfonyl-3.6-dihydro-1.2-oxazine**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

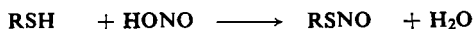
(Eingegangen am 24. März 1961)

Die Umsetzung von aromatischen Sulfinensäuren mit Alkylnitriten führt zu Bis-arylsulfonyl-hydroxylaminen, bei gleichzeitiger Reaktion von Sulfinensäuren und Thiophenolen entstehen Thiolsulfonate, in Gegenwart von Dienen *N*-Arylsulfonyl-3.6-dihydro-1.2-oxazine.

Als Vergleichssubstanzen zu den von uns früher<sup>2)</sup> untersuchten Thionitriten  $RSNO$  interessierten besonders die Sulfonylnitrite  $RSO_2NO$ . Die Möglichkeit, diese Verbindungen in Analogie zu jenen aus Sulfinensäuren und Salpetrigsäurederivaten darzustellen:



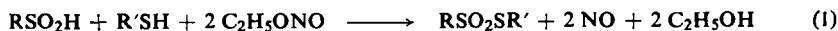
wie



besteht nicht. Mit  $HNO_2$  in wäßriger Lösung<sup>3)</sup>, wie auch mit Alkylnitrit in trockenem Äther oder Benzol entstehen bei dieser Umsetzung Bis-arylsulfonyl-hydroxylamine:



bzw. als deren Folgeprodukte Tris-arylsulfonyl-aminoxide. Wir nahmen nun an, daß hierbei intermediär  $RSO_2NO$  gebildet wird, das schnell ein zweites Molekül Sulfinensäure als HX-Komponente addiert, und versuchten, diese Annahme durch Durchführung der Reaktion in Gegenwart einer anderen HX-Komponente zu stützen. Mit Thiophenolen als HX verlief die Umsetzung jedoch völlig anders. Nach der Gleichung



wurden in trockenem Äther bei 0° in glatter Reaktion die Thiolsulfonate gebildet. Die Stöchiometrie wurde durch Bestimmung des entwickelten NO bei Variation der Versuchsbedingungen sichergestellt. Bei der Reaktion entsteht primär aus dem Thiophenol das rotviolette Thionitrit  $R'SNO$ , der Zerfall dieser Verbindung liefert in einigen Fällen als Nebenprodukt das Disulfid  $R'SSR'$ , im allgemeinen liegen jedoch die Ausbeuten an Thiolsulfonat weit über 50%.

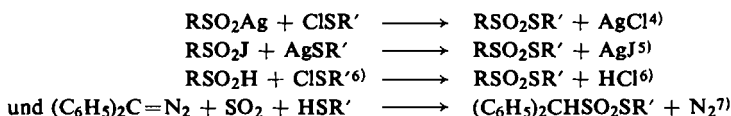
Da die Arylreste R und R' beliebig variiert werden können, sind nach Gl. (1) Thiolsulfonate  $RSO_2SR'$  mit verschiedenen Resten R und R' zugänglich. Für diese

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: G. KRESZE, W. SCHRAMM und G. CLEVE, Chem. Ber. 94, 2060 [1961].

<sup>2)</sup> G. KRESZE und U. UHLICH, Chem. Ber. 92, 1048 [1959].

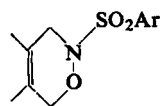
<sup>3)</sup> W. KOENIGS, Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 615 [1878].

Verbindungsklassen ist die Zusammenoxydation mittels Alkylnitrits wahrscheinlich das bequemste und am besten anwendbare Verfahren; bisher wurden für die Darstellung als gangbare Verfahren vorgeschlagen:



Die IR-Spektren der Verbindungen  $\text{RSO}_2\text{SR}'$  zeigen die  $\nu_s(\text{SO}_2)$ -Bande bei 1314 bis 1335, die  $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ -Bande bei 1131–1149/ $\text{cm}^{-1}$ <sup>8)</sup>; im UV-Spektrum des *p*-Nitrobenzolsulfonsäure-*S*-[*p*-methoxy-phenyl]-thioesters bzw. des [*p*-Methoxy-benzol]-sulfonsäure-*S*-[*p*-nitro-phenyl]-thioesters waren keine anomalen, durch mögliche Wechselwirkung über die  $\text{SO}_2$ -S-Brücke hinweg verursachten Bandenverschiebungen im Vergleich mit den entsprechend monosubstituierten Verbindungen zu beobachten.

Der Nachweis, daß die Sulfonylnitrite Zwischenprodukte der Umsetzung von Sulfinsäuren mit Alkylnitriten zu Bis-arylsulfonyl-hydroxylaminen sind, der durch Abfangen mit Thiophenol mißlungen war, gelang auf einem anderen Wege. In einem analogen Fall hatten wir beobachtet<sup>9)</sup>, daß Sulfonylgruppen in Nachbarstellung zu einer Vierelektronenbindung die dienophile Reaktivität außerordentlich stark erhöhen. Da nun Nitrosogruppen an sich schon recht additionsfreudige Dienophile darstellen<sup>10)</sup>, sollte bei ihnen diese Reaktivitätserhöhung sich besonders deutlich bemerkbar machen. Wir versuchten daher, die intermediären  $\text{RSO}_2\text{NO}$ -Verbindungen durch Diensynthese in stabile Derivate zu überführen. Beim Zutropfen der Lösung einer Arylsulfinsäure zu Äthylnitrit und Butadien, 2,3-Dimethyl-butadien oder Chloropren in Dioxan oder Äther fallen die Addukte als kristalline Niederschläge aus, die Ausbeuten liegen zwischen 40 und 80%. In Analogie zu den Addukten der Nitrosobenzole schreiben wir den Verbindungen die nebenstehende Formel zu; Analyse und IR-Spektrum sind damit in Übereinstimmung. Über Reaktionen und Eigenschaften dieser neuen Oxazine werden wir später berichten.



Wir danken dem FONDS DER CHEMIE für die Unterstützung dieser Arbeit.

- 4) TH. ZINCKE und F. FARR, Liebigs Ann. Chem. 391, 57 [1912].  
 5) D. T. GIBSON, C. J. MILLER und S. SMILES, J. chem. Soc. [London] 127, 1821 [1925].  
 6) a) F. KLIVÉNYI, Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] 64, 121 [1958]; C. 1959, 11213.  
 b) E. VINKLER und F. KLIVÉNYI, Acta chim. Acad. Sci. hung. 4, 271 [1954].  
 7) H. KLOOSTERZIEL, J. S. BOEREMA und H. J. BACKER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 72, 612 [1959].  
 8) J. CYMERMAN und J. B. WILLIS, J. chem. Soc. [London] 1951, 1332.  
 9) G. KRESZE und A. MASCHKE, noch unveröffentlicht.  
 10) a) O. WICHTERLE und V. GREGOR, Chem. Listy 51, 605 [1957] und früher; b) YU. A. ARBUSOW und A. PISHA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 116, 71 [1957]; c) G. KRESZE und G. SCHULZ, Tetrahedron [London] 12, 7 [1961].

Tab. 1. Eigenschaften und Ausbeuten der dargestellten Thioisulfonate ( $p$ )X·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·Y( $p$ )

X	Y	Schmp. (Lit.) Kristallis.-Mittel	Ausb. in % d. Th.	Analysen C H Cl N S
H	H	45° (44–45° 6) Äthanol	48	
H	CH <sub>3</sub>	54° (54° 13b)	64	
H	Cl	72–73° (72–73° 11b)		
H	OCH <sub>3</sub>	58° (58–59° 6a) Petroläther	73	
H	NO <sub>2</sub>	104–105° (104–105° 11a) Äthanol	55	
CH <sub>3</sub>	H	78° (78–79° 11b) Petroläther	91	
CH <sub>3</sub>	Cl	90° (65° 12) Methanol	75	
		58° (55–57° 6) Äthanol	52	
CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	130° (130° 13) Äthanol	63	
Cl	H	81° (81–83° 6b)	58	
Cl	CH <sub>3</sub>	130°	74	
Cl	OCH <sub>3</sub>	112° (95–96° 6a) Methanol	52	
Cl	NO <sub>2</sub>	149° Toluol	64	
OCH <sub>3</sub>	H	54–55° Petroläther	71	
OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	65°	77	
OCH <sub>3</sub>	Cl	105°	58	
OCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	133° Äthanol	51	
NO <sub>2</sub>	H	152–154° (151–152° 11b)	77	
NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	154° Methanol	80	
NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	149° Äthanol	70	

	X	Y	Schmp. (Lit.) Kristallis.-Mittel	Ausb. in % d. Th.	Formel	Analysen				
						C	H	Cl	N	S
					C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (298.8)	Ber. 52.25 Gef. 52.30	3.71 3.85	11.87 11.48	21.46 21.09	
					C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (298.8)	Ber. 52.25 Gef. 52.51	3.71 3.72	11.87 11.23	21.46 22.18	
					C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (314.8)	Ber. 49.60 Gef. 49.40	3.52 3.58	11.26 11.05	20.37 20.11	
					C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (329.8)	Ber. 43.70 Gef. 43.76	2.45 2.61	10.75 10.45	4.25 4.73	19.44 18.97
					C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (280.3)	Ber. 55.69 Gef. 55.67	4.31 4.27		22.87 22.99	
					C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (294.4)	Ber. 57.12 Gef. 57.13	4.79 4.97		21.78 21.78	
					C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (314.8)	Ber. 49.60 Gef. 49.60	3.52 3.59	11.26 11.23	20.37 20.12	
					C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (325.3)	Ber. 47.99 Gef. 47.68	3.41 3.60		4.31 4.22	19.71 19.92
					C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (309.3)	Ber. 47.99 Gef. 48.05	3.41 3.49		4.31 4.29	19.71 19.37
					C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (325.3)	Ber. 47.99 Gef. 48.05	3.41 3.49		4.31 4.29	19.71 19.37

1) a) G. LEANDRI, A. MANGINI und A. TUNDO, *J. chem. Soc. [London]* 1957, 52; b) G. LEANDRI und A. TUNDO, *Ann. Chimica* 44, 264 [1954];  
C. 1950/54, 8382S.

12) J. D. LOUDON und A. LIVINGSTON, *J. chem. Soc. [London]* 1935, 896.

13) G. LEANDRI und A. TUNDO, *Ann. Chimica* 44, 63 [1954].

Tab. 2. Übersicht über die dargestellten *N*-Arylsulfonyl-3,6-dihydro-1,2-oxazine

Dien	Ausgangsstoffe	Sulfinsäure	Ausb. in % d.Th.	Schmp. (Zers.)	Analysen				
					C	H	Cl	N S	
Butadien		<i>p</i> -Toluol-	42	125°	Ber. 55.21	5.47		5.85	13.40
					Gef. 55.19	5.62		5.84	13.25
Butadien		<i>p</i> -Chlorbenzol-	40	128°	Ber. 46.24	3.88	13.65	5.39	12.34
					Gef. 46.18	3.92	13.88	5.22	12.61
Butadien		<i>p</i> -Nitrobenzol-	55	173°	Ber. 44.44	3.73		10.37	11.86
					Gef. 44.73	3.80		9.63	11.51
2,3-Dimethyl-butadien		<i>p</i> -Toluol-	65	131°	Ber. 58.40	6.41		5.24	11.99
					Gef. 58.68	6.67		5.23	11.48
2,3-Dimethyl-butadien		<i>p</i> -Chlorbenzol-	74	145°	Ber. 50.08	4.90	12.32	4.86	11.14
					Gef. 50.54	5.06	11.95	5.30	10.69
2,3-Dimethyl-butadien		<i>p</i> -Nitrobenzol-	66	141°	Ber. 48.31	4.73		9.39	10.74
					Gef. 48.04	4.94		8.79	10.58
Chloropren		<i>p</i> -Toluol-	48	123°	Ber. 48.27	4.41	12.95	5.11	11.71
					Gef. 48.42	4.60	12.65	4.72	11.50
Chloropren		<i>p</i> -Nitrobenzol-	53	124°	Ber. 39.42	2.97	11.64	9.20	10.52
					Gef. 39.41	2.99	11.67	8.52	10.47

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Bis-arylsulfonyl-hydroxylamine*: 0.01 Mol *Sulfinsäure* werden in 30–40 ccm trockenem Äther bei 0° gelöst und 0.005 Mol *Äthylnitrit* zugegeben. Die Lösung färbt sich intermediär braun, dann fällt ölig bzw. kristallin das Hydroxylaminderivat aus, es wird aus Äther umkristallisiert.

*Bis-benzolsulfonyl-hydroxylamin*, Schmp. 125° (Lit.: 109°<sup>3)</sup>; 126°<sup>14)</sup>). Ausb. 86% d. Th.

*Bis-[p-toluolsulfonyl]-hydroxylamin*, Schmp. 126° (Lit.<sup>15)</sup>: 125°). Ausb. 67% d. Th.

*Bis-[p-chlor-benzolsulfonyl]-hydroxylamin*, Schmp. 128°.

$C_{12}H_9Cl_2NO_5S_2$  (382.2) Ber. C 37.70 H 2.37 Cl 18.55 S 16.78

Gef. C 38.09 H 2.55 Cl 18.41 S 16.98

Beim 4–5stdg. Kochen des Ansatzes aus *p*-Toluolsulfinsäure und *n*-Butylnitrit in Benzol wurde Tris-[*p*-toluolsulfonyl]-aminoxid, Schmp. 184° (Lit.<sup>14)</sup>: 184°) erhalten. Diese Verbindung wird auch bei der umgekehrten Zugabe der Reagentien in Äther als Nebenprodukt erhalten.

2. *Thiolsulfonate*: 0.01 Mol des *Thiophenols* und 0.01 Mol der *Sulfinsäure* werden in trockenem Äther (die *p*-Nitrobenzolsulfinsäure in Dioxan) gelöst, auf 0° abgekühlt und 0.02 Mol *Äthylnitrit* zugegeben. Die Lösung färbt sich violettrot, im Verlauf einer Stunde entfärbt sie sich unter Entwicklung von 0.02 Mol NO. Nach der Entfärbung wird der Äther abdestilliert, der Rückstand wird aus dem in Tab. 1 jeweils angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

3. *Allg. Verfahren zur Darstellung der Dien-Addukte*: Die Lösung von 0.1 Mol *Sulfinsäure* in 50–100 ccm Dioxan wird portionsweise zu dem Gemisch von 0.11 Mol *Äthylnitrit* und 0.13–0.2 Mol *Dien* zugegeben. Die Lösung färbt sich zuerst grün, trübt sich dann, es fällt ein krist. Niederschlag, der entweder aus Aceton oder aus Dimethylsulfoxyd/Äthanol umkristallisiert wird. Die *N*-Arylsulfonyl- $\Delta^4$ -dihydro-1.2-oxazine schmelzen unter Zersetzung (Tab. 2).

<sup>14)</sup> A. ANGELI, F. ANGELICO und F. SCURTI, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5] 11 I, 555 [1902]; C. 1902 II, 691.

<sup>15)</sup> E. v. MEYER, J. prakt. Chem. [2] 63, 173 [1901].