

ROLF APPEL und WERNER BÜCHNER

Zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen, X¹⁾

Sulfiminiumsalze

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 14. September 1961)

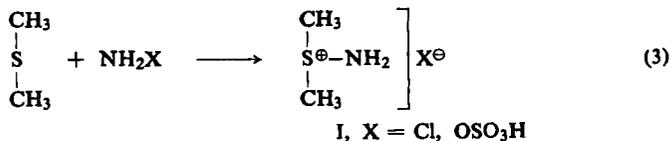
Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen der Sulfiminiumsalze [R₂SNH₂]Cl und [R₂SNH₂]₂SO₄ werden beschrieben.

Bekanntlich entsprechen den Alkylierungsmitteln CH₃Cl und CH₃OSO₃H die isoelektronischen Aminierungsmittel Chloramin und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure. Der gleichartige Verlauf von Alkylierung und Aminierung mit diesen Stoffen ist besonders augenscheinlich bei der Reaktion mit Phosphinen. Während bei der Alkylierung Phosphoniumsalze gebildet werden, entstehen im anderen Fall außerordentlich leicht Phosphin-iminiumsalze^{2,3)}:



Als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung der freien Sulfimine, R₂SNH, benötigten wir die diesen Basen zugrunde liegenden Sulfiminiumsalze I. Sie sollten über die analoge Umsetzung — also aus Thioäthern mit Chloramin oder Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure — zugänglich sein, zumal sich auch die isoelektronischen Trialkylsulfoniumchloride leicht durch Anlagerung von Methylchlorid an Thioäther herstellen lassen.

Tatsächlich addierte Dimethylsulfid, das mit einem Ammoniak/Chloramin-Gemisch zur Reaktion gebracht wurde, Chloramin zum Sulfiminiumchlorid I (X = Cl):



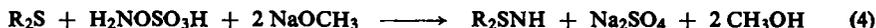
Die Ausbeute (2%) war jedoch so gering, daß die Reaktion für die Herstellung größerer Mengen der Chloride nicht in Betracht kam. Noch enttäuschender verlief die Umsetzung mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure, ein Reaktionsverlauf nach Gl. (3) (X = OSO₃H) war dabei überhaupt nicht feststellbar.

¹⁾ IX. Mittel.: R. APPEL und R. SCHAAF, Z. Naturforsch. 16b, 405 [1961].

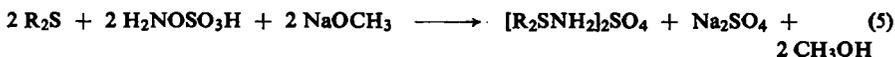
²⁾ R. APPEL, W. BÜCHNER und E. GUTH, Liebigs Ann. Chem. 618, 53 [1958].

³⁾ R. APPEL und A. HAUSS, Chem. Ber. 93, 405 [1960]; vgl. auch H. H. SISLER, A. SARKIS, H. S. ALEIJA, R. J. DRAGO und N. C. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 81, 2982 [1959].

Demgegenüber hatten frühere Versuche ergeben, daß die Übertragung der Imin-Gruppe auf Thioäther mittels $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ dann gelingt, wenn gleichzeitig Alkoholat-Ionen anwesend sind²⁾. So konnten nach



erstmalig Sulfinimine dargestellt und mit Pikrinsäure abgeschieden werden. Es gelang nun, die Molverhältnisse so abzuwandeln, daß die Base R_2SNH schon während der Reaktion durch das aus $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ hervorgegangene HSO_4^- -Ion abgefangen wird.



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

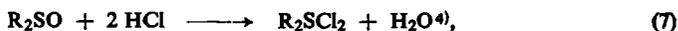
Die Sulfiniminiumsulfate konnten in 50–60-proz. Ausbeute hergestellt werden. Es erwies sich als zweckmäßig, Thioäther und Alkoholat in Methanol vorzulegen und die methanolische Lösung der Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure langsam eintropfen zu lassen. Da bei der stark exothermen Reaktion ein Teil der $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ durch unerwünschte Nebenreaktionen unter N_2 -Entwicklung verbraucht wird, benötigte man bis zur Neutralisation nur etwa 90–94% der nach Gl. (5) berechneten Säuremenge. Es wurden dargestellt: Dimethyl- (Schmp. 157°), Diäthyl- (Schmp. 125°) und Thioxan-sulfiniminium-sulfat, welches allerdings nicht kristallisierte.

Diese Sulfate lösen sich gut in Wasser, Methanol, Äthanol, Formamid und Dimethylformamid, wenig in Acetonitril; in Petroläther, Cyclohexan, Benzol, Aceton, Äther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Chloroform und Essigester sind sie unlöslich. Die wäßrigen Lösungen reagieren schwach sauer, sie liefern beim Eindampfen die Sulfate unverändert zurück. Stärkere Säuren und besonders Laugen hydrolysieren die Sulfate in wäßriger Lösung zu Sulfoxyd und Ammoniak.

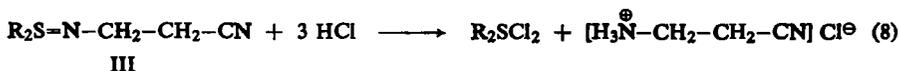
Für die Darstellung der Chloride erwies sich die Neutralisation mit methanolischer Salzsäure der nach Gl. (4) gebildeten freien Sulfinimine II geeigneter als Umsetzung (3). Verglichen mit dem tatsächlichen Gehalt an freier Base, war die Ausbeute an Salz jedoch erstaunlich gering. Es ist anzunehmen, daß dabei ein Teil des Sulfinims nach



verbraucht wird. Hierfür spricht nicht nur die vom Sulfoxyd her bekannte Reaktion gemäß:



sondern ebenso die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die aus Diäthylsulfinimin und Acrylnitril erhaltene Verbindung III das Hydrochlorid des β -Amino-propionsäurenitrils entsteht⁵⁾:



⁴⁾ V. FRIES und W. VOGT, Liebigs Ann. Chem. 381, 337 [1911]; TH. ZINCKE und J. RUPPERSBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 120 [1915].

⁵⁾ W. BÜCHNER, Dissertat. Univ. Heidelberg 1960.

Eine im Prinzip ähnliche Beobachtung beschrieben erst kürzlich H. NÖTH und G. MIKULASCHEK⁶⁾, die auf Methylsulfonyl-dialkylamine Chlorwasserstoff einwirken ließen:

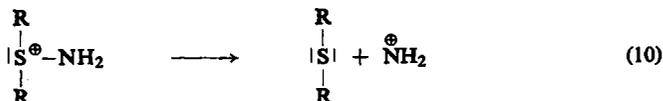


Allem Anschein nach verläuft diese Spaltungsreaktion der S-N-Bindung bei den Sulfinen nur mit gasförmigem oder in organischen Solventien gelöstem Chlorwasserstoff, denn als wir eine wäßrige Lösung des Diäthylsulfinis mit $n/10$ HCl neutralisierten, konnte das Chlorid beim Eindampfen in theoretischer Menge erhalten werden. Danach dürfte die letzte Methode — Neutralisieren der wäßrigen Lösungen der freien Basen mit Säuren — zur Gewinnung beliebiger Sulfiniumsalze am geeignetsten sein. Außer den Chloriden wurden auf diesem Wege noch die besonders zur Charakterisierung geeigneten Pikrate hergestellt.

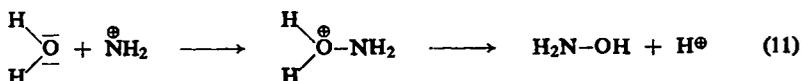
VERHALTEN DER SULFINIUMSALZE BEIM SCHMELZEN

Alle Sulfiniumsalze schmelzen unter Zersetzung. Wie am Geruch deutlich zu erkennen, bilden sich hierbei Thioäther. Diese Eigenschaft erinnert sehr an die Sulfoniumsalze. Beide Substanzklassen sind offenbar durch die Tendenz zur Rückbildung der Thioäther ausgezeichnet. Die Sulfoniumsalze sind deshalb bekanntlich gute Alkylierungsmittel.

Der thermische Zerfall beim Schmelzen der Sulfiniumsalze sollte zum Thioäther und dem protonierten Imin (NH_2^\oplus) führen (10):



Es war daher zu erwarten, daß die Sulfiniumsalze Aminierungsmittel sind. In entsprechender Weise wie Sulfoniumsalze Wasser zu Alkoholen alkylieren können, sollte sich beim Erhitzen von Sulfiniumsalzen mit Wasser dessen Aminierungsprodukt — also Hydroxylamin — nachweisen lassen:



Das war der Fall. Hydroxylamin konnte durch die Oxydation zu salpetriger Säure mittels Jods⁷⁾ eindeutig identifiziert werden.

Die beschriebenen Salze können formal auch als Dialkyl-amino-sulfoniumsalze bezeichnet werden. Wegen des engen Zusammenhanges mit den Sulfinen, aus denen sie durch Anlagerung eines Protons an das Stickstoffatom hervorgehen, scheint uns die Bezeichnung Sulfinium-Salze in Übereinstimmung mit den Richtsätzen für die Nomenklatur der anorganischen Chemie, Abschnitt 3, 153⁸⁾, konsequenter zu sein.

⁶⁾ Chem. Ber. 94, 635 [1961].

⁷⁾ F. FEIGL und V. DEMANT, Mikrochim. Acta [Wien] 1, 132 [1937].

⁸⁾ Chem. Ber. 92, XLVII [1959].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterialien: Thioäther bezogen wir von der Fa. Dr. Theodor Schuchardt, Chloramin wurde nach einer Vorschrift in Inorganic Syntheses⁹⁾ hergestellt. Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG danken wir für die Lieferung der Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure.

Alle Schmelzpunkte wurden mit dem Monoskop IV der Firma Bock, Frankfurt, bestimmt; sie sind unkorrigiert.

Darstellung der Sulfinium-sulfate

Dimethylsulfinium-sulfat: Als Reaktionsgefäß diente ein mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer versehener 2-l-Drehalskolben; Tropftrichter und Rückflußkühler trugen mit CaCl₂ und NaOH gefüllte Trockenrohransätze. Zu einer Lösung von 7.42 g Natrium in 200 ccm wasserfreiem Methanol gab man 20 g (23.5 ccm) *Dimethylsulfid*. Zuvor hatte man 39.7 g (95-proz.) *Hydroxylamin-O-sulfonsäure* bei -20 bis -40° in 300 ccm Methanol gelöst¹⁰⁾. Diese Lösung ließ man innerhalb von 30–45 Min. in den Kolben eintropfen und hielt die Temperatur des Gemisches bei 18–20°. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, gleichzeitig war an der Eintropfstelle eine schwache Gasentwicklung zu beobachten.

Nach Zusatz von 36 g der Säure (90% der berechn. Menge) reagierte das Gemisch neutral. Die restliche Säuremenge fügte man nicht mehr zu. Anschließend wurde das Reaktionsgut noch 2–6 Std. bei Raumtemperatur gerührt, dann erst saugte man den Niederschlag ab, wusch ihn mit 300 ccm Methanol und vereinigte den Waschkohol mit der Lösung. Man engte diese im Wasserstrahlvakuum auf 1/5 ein und fällte mit getrocknetem Äther das Sulfat als mikrokrist. Niederschlag, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Exsikkator über P₄O₁₀ getrocknet, 23.5 g (57.4% d. Th.) wog. Er wurde aus Methanol mit Äther umgefällt. Ausbeute an analysenreiner Substanz: 22.5 g (55.2% d. Th.), Schmp. 157° (Zers.).

C₄H₁₆N₂S₂]SO₄ (252.4) Ber. C 19.04 H 6.34 N 11.11 S 38.09

Gef. C 19.11 H 6.27 N 10.99 S 37.71

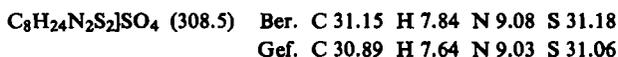
Dimethylsulfinium-sulfat löst sich gut in Wasser, Methanol und Äthanol, wenig in Acetonitril. Der pH-Wert einer *n*/₁₀ Lösung (0.384 g Subst. in 15.2 ccm Wasser) betrug 4.14. Die Substanz ist in wäßriger Lösung längere Zeit stabil, denn als das Wasser bei 55° Badtemperatur i. Vak. abdestilliert wurde, blieben 0.366 g Substanz zurück, die bei 153–155° schmolz und bei der Mischprobe mit reinem *Dimethylsulfinium-sulfat* keine Depression ergab. Mit Bariumchlorid fällt ein Drittel des Schwefels sofort als Bariumsulfat. Beim Erhitzen mit wäßriger Natronlauge wird die theoretische Menge Ammoniak frei. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird weder in der Kälte noch in der Siedehitze reduziert, beim Erwärmen mit verd. Natronlauge scheidet sich dagegen metallisches schwarzes Silber ab.

Diäthylsulfinium-sulfat: In der beschriebenen Apparatur wurden 5.1 g Natrium und 20 g (23.8 ccm) *Diäthylsulfid* mit 28.1 g (87.5-proz.) *Hydroxylamin-O-sulfonsäure* in der gleichen Weise umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab 20.2 g (58.9% d. Th.) eines Öles, das beim Anreiben mit 750 ccm getrocknetem Acetonitril in feinen Nadelchen kristallisierte. (Wird die Acetonitrilmenge unterschritten, so kristallisiert das Öl nicht.) Das Salz wurde in Methanol gelöst, mit viel Äther versetzt und 1 Stde. bei Raumtemperatur stehengelassen. Dabei schied sich

⁹⁾ Inorganic Syntheses, Bd. V, S. 92, McGraw-Hill Book Company Inc., New York 1957.

¹⁰⁾ Beim Lösen von Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure in wärmerem Methanol findet außerordentlich leicht Solvolyse der Säure statt. Dieses ist auch die Ursache dafür, daß verschiedene Autoren das von F. SOMMER und Mitarbb. (Z. anorg. allg. Chem. 147, 142 [1925]) angegebene Umkristallisierungsverfahren der Säure aus Methanol/Chloroform häufig nicht reproduzieren konnten.

die Substanz erneut ölig ab. Das Öl kristallisierte beim Schütteln mit Acetonitril in 5–10 Min. Die Kristalle filtrierte man ab und wusch mit Äther. Schmp. 125° (Zers.).



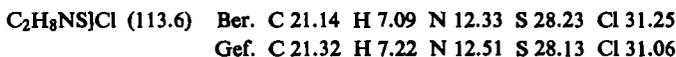
Die qualitativen Eigenschaften gleichen denen der Dimethylverbindung. Der pH-Wert einer $n/_{10}$ Lösung in Wasser wurde zu 2.85 gemessen.

Thioxan-S-iminium-sulfat: Wie vorstehend beschrieben, wurden aus 10 g *Thioxan*, 2.2 g Natrium und 11.1 g (82-proz.) *Hydroxylamin-O-sulfonsäure* 8.1 g (50.8% d. Th.) eines Öles erhalten, das qualitativ alle Eigenschaften der Sulfiminiumsalze zeigte; es konnte aber nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurde nicht analysiert, sondern in das Pikrat übergeführt.

Versuche zur Darstellung von Dimethylsulfiminium-hydrogensulfat nach Gl. (3): Einer Lösung von 10 g *Dimethylsulfid* in 200 ccm Methanol ließ man die methanolische Lösung von 19.6 g (92-proz.) *Hydroxylamin-O-sulfonsäure* zutropfen. Die Wärmetönung betrug 3°. Es wurde 30 Min. gerührt und anschließend kurz aufgekocht. Eine sichtbare Reaktion trat hierbei nicht ein. Man engte die Lösung daraufhin ein und versetzte mit Äther. Da kein Niederschlag ausfiel, wurde zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand konnte mit Pikrinsäure kein Pikrat gefällt werden.

Sulfiminium-chloride

Dimethylsulfiminium-chlorid: a) Im Dreihalskolben wurden 14.3 g *Dimethylsulfid* und 10 g Natrium, wie bei der Darstellung der Sulfiminium-sulfate beschrieben, mit 27 g (96-proz.) *Hydroxylamin-O-sulfonsäure* zur Reaktion gebracht. Nach Abfiltrieren des Niederschlages destillierte man das Methanol i. Vak. ab und neutralisierte das zurückgebliebene Öl (ein Gemisch aus Sulfimin und Sulfoxyd) mit methanolischem Chlorwasserstoff. Das schmierige Salzgemisch, welches nach Entfernen des Methanols verblieb, enthielt viel Ammoniumchlorid. Das Sulfiminium-chlorid wurde durch Aufnehmen in wasserfreiem Acetonitril, in dem NH_4Cl unlöslich ist, abgetrennt. Ausb. 1.2 g (4.6% d. Th.), auf den eingesetzten Thioäther berechnet. Schmp. 123° (Zers.).



b) *Durch Reaktion von Dimethylsulfid mit Chloramin*: In einer als Reaktionsgefäß dienenden 500-ccm-Kühlfalle wurden 17 g *Dimethylsulfid* in 100 ccm Äther gelöst. Die Falle wurde mit einem Aceton/ CO_2 -Bad gekühlt und daraufhin ein Chloramin/Ammoniak-Gemisch⁹⁾ in großem Überschuß auf die ätherische Lösung kondensiert. Das Ammoniak wurde über KOH-Trockenrohre abdestilliert, dabei fand eine gute Durchmischung mit der ätherischen Phase statt. Neben der Hälfte des eingesetzten Äthers waren nach Abdestillieren des überschüss. Ammoniaks und Chloramins 9.5 g weißer Rückstand geblieben. Dieser wurde zur Abtrennung des Dimethylsulfiminium-chlorids fünfmal mit je 100 ccm einer Mischung aus 9 Tln. Essigester und 1 Tl. Methanol bei 70° ausgezogen. Durch Zugabe von Äther konnten aus diesem Gemisch 0.7 g (2.3% d. Th.) *Dimethylsulfiminium-chlorid* vom Schmp. 95–100° gefällt werden. Lösen in wasserfreiem Acetonitril und erneutes Ausfällen mit Äther führte zum analysenreinen Salz vom Schmp. 123°.

Diäthylsulfiminium-chlorid: Eine wäßrige Lösung von 1.088 g des nach l. c.¹¹⁾ dargestellten *Diäthylsulfimins* wurde mit 101.1 ccm $n/_{10}$ *HCl* neutralisiert. Nach Abdestillieren des Wassers im Rotationsverdampfer bei 0° blieben 1.433 g eines schmierigen Produktes zurück, das nach

¹¹⁾ R. APPEL und W. BÜCHNER, Chem. Ber. **95**, 855 [1962], nachstehend.

1 stdg. Aufbewahren i. Hochvak. kristallisierte. Die gut ausgebildeten quadratischen Kristalle schmolzen bei 50°. Das Chlorid konnte aus keinem Lösungsmittel umkristallisiert werden.



Sulfiminium-pikrate: Die Pikrate lassen sich mit Pikrinsäure aus den wäßrigen Lösungen der Salze und der freien Basen herstellen. Sie können aus heißem Wasser umkristallisiert werden und sind im Gegensatz zu den Chloriden und Sulfaten nicht hygroskopisch. Dimethyl- und Diäthyl-sulfiminium-pikrat wurden bereits früher beschrieben²⁾. Der Schmp. der Diäthylverbindung liegt nicht — wie früher angegeben — bei 111°, sondern bei 115°. *Thioxan-S-iminium-pikrat* wurde aus 0.37 g des öligen Sulfates und 0.52 g Pikrinsäure in 15 ccm Wasser gewonnen. Nach dreimaligem Umkristallisieren konnten 0.132 g (17.3% d. Th.) davon erhalten werden; Schmp. 172—173°.

