

ROLF APPEL und WERNER BÜCHNER

Zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen, XI¹⁾

Aliphatische Sulfinimine²⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

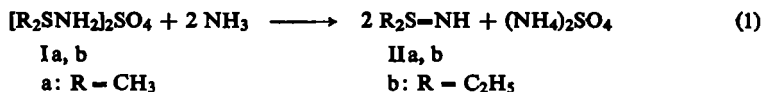
(Eingegangen am 14. September 1961)

Durch Deprotonierung der Sulfiniminium-sulfate wurden erstmals die reinen Sulfinimine $(\text{CH}_3)_2\text{SNH}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SNH}$ dargestellt. Sie sind nur in festem Zustand unterhalb von -30° stabil. Die zahlreichen beim thermischen Zerfall gebildeten Stoffe sprechen für eine teilweise Rückspaltung der Sulfinimine in Thioäther und das Iminradikal. Weitere Eigenschaften und Reaktionen der Sulfinimin-Basen werden mitgeteilt.

Bei der Synthese der Sulfinimine³⁾ aus Thioäthern und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure führt das notwendige alkalische Reaktionsmedium zu einer Reihe von störenden Nebenreaktionen. Als besonders schädlich erwies sich dabei die Disproportionierungsreaktion des durch Solvolyse gebildeten Hydroxylamins⁴⁾, denn hierbei entsteht Wasser, das einen Teil des Sulfinimins zum Sulfoxid verseift. Da die Löslichkeiten und sonstigen chemischen Eigenschaften der beiden „isosteren“ Substanzklassen sehr ähnlich sind, war uns die Abtrennung und Reindarstellung der Sulfinimin-Basen damals noch nicht gelungen.

Es sollte aber möglich sein, das $[\text{R}_2\text{SNH}_2]^{\oplus}$ -Kation in wasserfreien Lösungsmitteln mit Hilfe von Natriumamid oder anderen Basen zur freien Base zu deprotonieren, weil in den Sulfiniminiumsulfaten¹⁾ die Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe durch die positive Ladung am S-Atom gelockert sind.

Besonders bei den bequem zugänglichen Sulfiniminium-sulfaten bestand Aussicht, daß die Deprotonierung schon durch Behandeln mit flüssigem NH_3 — also durch Ammonolyse — gelingt:



Bekanntlich ist Ammoniumsulfat über einen weiten Temperaturbereich in flüssigem Ammoniak praktisch unlöslich. Mit einem befriedigenden Reaktionsverlauf nach Gl. (1) war aber nur dann zu rechnen, wenn sich die Sulfinimine in Ammoniak als löslich erwiesen und die Basenstärke der Sulfinimin-Basen geringer war als die des Ammoniaks. Nach den pH-Messungen an $1/10m$ Lösungen von Ammoniumsulfat (4.71), Ia (4.14) und Ib (2.58) ist diese Bedingung besonders beim Diäthylsulfiniminium-sulfat erfüllt. Danach sollte Diäthylsulfinimin durch Ammonolyse am leichtesten zugänglich sein.

¹⁾ X. Mittell.: R. APPEL und W. BÜCHNER, Chem. Ber. 95, 849 [1962], vorstehend.

²⁾ Vorläufige Mittell.: R. APPEL und W. BÜCHNER, Angew. Chem. 71, 701 [1959].

³⁾ R. APPEL, W. BÜCHNER und E. GÜTH, Liebigs Ann. Chem. 618, 53 [1958].

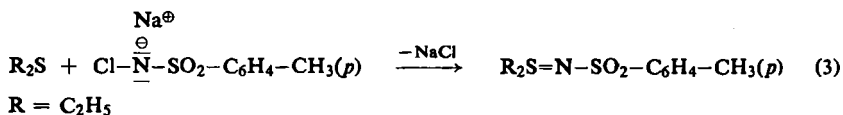
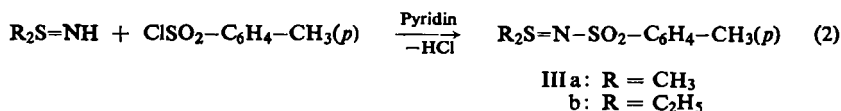
⁴⁾ R. NAST, K. NYUL und E. GRZIWOK, Z. anorg. allg. Chem. 267, 304 [1951].

DIÄTHYLSULFIMIN (II b)

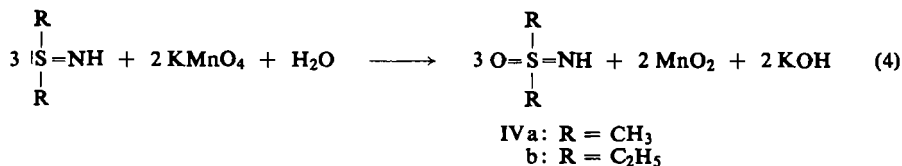
Beim Behandeln von Ib mit flüssigem NH_3 wurde eine in Ammoniak leicht lösliche Substanz erhalten. Sie blieb nach Entfernen des Ammoniaks als unangenehm riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit zurück, deren Analyse und Molekulargewicht dem Diäthylsulfimin entsprach. Die Flüssigkeit erstarrte beim Einstellen in ein Aceton/ CO_2 -Kältebad zu Nadeln vom Schmp. -11.8 bis -12° . Die Substanz war nur bei tiefer Temperatur beständig. Oberhalb von 0° zerfiel sie unter Gasentwicklung. Auch im Hochvakuum ließ sich die Flüssigkeit nicht destillieren.

Für eine Substanz der Summenformel $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NS}$ steht außer der Sulfiminstruktur noch die eines Aminothioäthers zur Diskussion. Bei unseren früheren Untersuchungen hatten sich Anhaltspunkte für den rückläufigen Zerfall der Sulfimine in Thioäther und das Imenradikal gefunden. NH und Methylen- CH_2 sind isoelektronisch. Es war daher nicht ausgeschlossen, daß sich zwischen Imen und Thioäthern eine ähnliche Reaktion abspielt wie bei der Einwirkung von Methylen auf Äther, bei der nach H. MEERWEIN, H. RATHJEN und H. WERNER⁵⁾ unter Einschiebung in die C-H-Bindung eine Aufstockung des Kohlenstoffgerüsts erfolgt. Bei analogen Verhältnissen war in unserem Falle der Aminothioäther $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ zu erwarten. Dieser reagiert ebenfalls basisch, so daß die vorstehend beschriebene Salzbildung¹⁾ im Einklang mit beiden Strukturen steht.

Die Frage, ob in der freien Base und ihren Salzen eine Schwefel-Stickstoff- oder eine Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung vorliegt, konnte durch Überführen der Base in zwei bekannte Verbindungen mit S-N-Bindungen eindeutig entschieden werden. Durch Behandeln der freien Base mit *p*-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Pyridin entstand das *N*-Tosylimin III b, das schon früher von F. G. MANN und W. J. POPE⁶⁾ aus Thioäther und „Chloramin T“ erhalten worden war.



Ebenso eindeutig war das Ergebnis der oxydativen Strukturaufklärung. Energische Oxydation mit H_2O_2 in salpetersaurer Lösung führte II b in das entsprechende Sulfon über. Kaliumpermanganat ließ die S-N-Bindung dagegen intakt und lieferte nach (4)



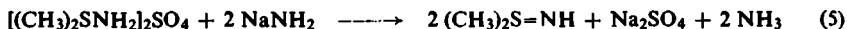
⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1610 [1942].

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 121, 1052 [1922].

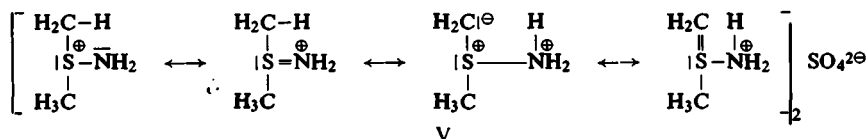
das bekannte Sulfoximin IVb⁷⁾ in 70-proz. Ausbeute. Ein durch Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Diäthylsulfid in schwefelsaurer Lösung hergestelltes Vergleichspräparat hatte das gleiche IR-Spektrum, außerdem zeigten die aus beiden Verbindungen hergestellten Pikrate keine Schmelzpunktsdepression. Durch diese Befunde ist das Vorliegen einer Schwefel-Stickstoff-Bindung erwiesen und Struktur II sichergestellt.

DIMETHYLSULFIMIN (IIa)

Im Gegensatz zu der äußerst glatten Deprotonierung des Diäthylsulfiminium-Kations verlief die Umsetzung von Ia mit flüssigem Ammoniak so langsam, daß nach zweitägiger Reaktionsdauer 90% des eingesetzten Sulfats unverändert zurückerhalten wurden. Deshalb haben wir Ia mit der starken Base Natriumamid in flüssigem NH₃ behandelt:



Aber selbst bei 100stdg. intensivem Rühren des Reaktionsgutes betrug die Ausbeute erst 80%. Die im Vergleich zu der Diäthylverbindung größere Stabilität des Dimethylsulfiminium-Kations muß durch die Symmetrie (vgl. Guanidinium-Ion!) des Kations – bekanntlich sind CH₃ und NH₂ isoelektronisch – gedeutet werden. Ob dabei auch der Hyperkonjugationseffekt im Zusammenwirken mit der Fähigkeit des Schwefels, unter Beteiligung von d-Orbitals ein Dezett auszubilden, entsprechend dem Formelvorschlag V zu weiterer Mesomeriestabilisierung beiträgt, sei dahingestellt:



Dimethylsulfimin (IIa) ist bei Raumtemperatur wie IIb eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die sich aber im Vakuum destillieren läßt (Sdp. 39°/0.4 Torr). Zur Sicherung der Struktur wurde wieder das *N*-Tosylimin (IIIa) hergestellt; es war mit einem authentischen Präparat identisch.

THERMISCHE ZERSETZUNG DER SULFIMINE

Dimethyl- und Diäthylsulfimin kristallisieren beim Abkühlen auf -30° in kleinen Nadeln. Während beide Substanzen in dieser Form wochenlang unverändert aufbewahrt werden können, zersetzen sie sich langsam schon oberhalb 0° , schneller bei Raumtemperatur, die Diäthylverbindung erheblich rascher als das Dimethylsulfimin. Wir hatten diese Beobachtung zuerst beim Diäthylsulfimin gemacht und aus dem Gewichtsverlust, sowie der qualitativen Feststellung von Diäthylsulfid, Ammoniak und Stickstoff im Zersetzungsgas auf eine rückläufige Spaltung in Thioäther und Imen geschlossen. Stickstoff und Ammoniak wurden dabei als Disproportionierungsprodukte des Imens gedeutet.

⁷⁾ H. R. BENTLEY und J. K. WHITEHEAD, J. chem. Soc. [London] 1952, 1572.

Die jetzt vorgenommene gaschromatographische Untersuchung des bei der Zersetzung von IIb aufgefangenen Gasgemisches zeigte ein erheblich komplizierteres Bild. Folgende Stoffe wurden festgestellt: Diäthylsulfid, Äthylmercaptan, Äthan, Äthylen, Stickstoff, Ammoniak und Äthylamin. Acetylen, Vinyläthylsulfid, Äthylenimin und Äthylendiamin waren nicht nachweisbar. Daneben blieb stets noch ein farbloser, flüssiger Rückstand zurück, der auch bei -80° nicht mehr kristallisierte und der sich im Unterschied zur Ausgangsverbindung größtenteils nicht mehr in Äther löste. In dem Rückstand konnten Diäthyldisulfid (durch Ausziehen mit Äther und gaschromatographische Bestimmung) und eine nicht näher identifizierte Sulfonsäure festgestellt werden. β -Amino-diäthylsulfid ließ sich nicht nachweisen.

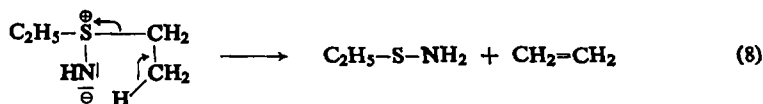
Die zahlreichen Zersetzungsprodukte weisen auf einen unübersichtlichen Reaktionsverlauf hin, bei dem neben der rückläufigen Spaltung, den Angriffen des Imenradikals, auch intramolekulare Umlagerungen eine Rolle spielen. Thioäther kann man sich durch primären Zerfall in Sulfid und NH entstanden denken:



Stickstoff und Ammoniak durch Disproportionierung des Imens:



Eine Parallele hierzu stellt die thermische Zersetzung der Sulfoxyde dar, die ihren Sauerstoff ebenfalls verhältnismäßig leicht wieder abgeben. Für die Entstehung des Äthylens ist eine Hofmann-Reaktion am wahrscheinlichsten. Durch die Winkelung der Äthylgruppe ist ein Wasserstoffatom am β -C-Atom der NH-Gruppe benachbart. Damit ist ein intramolekularer Hofmannscher Abbau denkbar, in dessen Verlauf Äthylen und Äthylsulfenamid gebildet werden (8):



Diese durch die ausgeprägte Basizität des Iminstickstoffes ausgelöste β -Eliminierung eines Protons und anschließende Thioätherspaltung würde damit völlig der Ätherspaltung mit Methylene gleichen⁸⁾. Leider sind unsubstituierte aliphatische Sulfenamide bisher noch nicht bekannt. Es bleibt somit eine offene Frage, ob die Thio-

⁸⁾ V. FRANZEN und L. FIKENTSCHER, Liebigs Ann. Chem. 617, 1 [1958].

ätherspaltung auf diesem Wege erfolgt. Wir hoffen, durch gesonderte Untersuchungen Klarheit über die aliphatischen Sulfenamide zu gewinnen.

Eine Erklärung für das Auftreten von Äthylamin und Äthylmercaptan wäre die hydrierende Spaltung des zunächst nach (9) durch Umlagerung entstandenen Amino-thioäthers durch NH (10)*.

Hierfür sprechen Versuche, bei denen wir bei der bei 130° durchgeführten gaschromatographischen Untersuchung des Diäthylsulfimins β -Amino-diäthylsulfid fanden. Dieser Befund deutet darauf hin, daß primär eine rückläufige Abspaltung des NH erfolgt, das sich -- ähnlich wie das Methylen⁶⁾ -- auch in die β -ständige C-H-Bindung einschleibt. Der für die Hydrierung benötigte Wasserstoff kann entweder vom NH selbst, evtl. auch von seinem Dimeren, N₂H₂⁹⁾, geliefert werden. Ganz zu dieser Vorstellung paßt, daß sich bei 70° durch Einwirkung von Ammoniak auf hydrazinfreies Diäthylsulfimin gaschromatographisch N₂H₄ nachweisen ließ, welches nach U. WANNAGAT und H. KOHNEN^{9a)} auch durch Reaktion von NH₃ mit gasförmigem NH gebildet wird. Äthan kann man sich schließlich durch Hydrierung von Äthylen mittels NH oder N₂H₂ entstanden denken*).

Ein noch überraschenderes Ergebnis erbrachte die Untersuchung der Zerfallsprodukte des Dimethylsulfimins. Neben den im Gas vorhandenen Stoffen: Dimethylsulfid, Methylmercaptan, Methylamin, Ammoniak und Stickstoff enthielt der flüssige tiefrote Rückstand noch Azid- und Rhodanid-Ionen. Im IR-Spektrum des Zerfallsrückstandes fanden sich zwei scharfe Banden bei 2140 und 2050/cm, die mit den in der Literatur angegebenen Absorptionsbanden für Azid und Rhodanid übereinstimmen¹⁰⁾. Die analytische Untersuchung des Rückstandes bestätigte diesen Befund. Rhodanid wurde nach J. M. KOLTHOFF¹¹⁾ als Co(CNS)₂ identifiziert, Azid konnte nach F. FEIGL¹²⁾ nach Überdestillieren der HN₃ in vorgelegte Eisen(III)-chloridlösung durch die auftretende Rotfärbung -- die beim Erwärmen verschwand -- nachgewiesen werden.

Im Hinblick auf Erfahrungen aus der Chemie der Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen spricht besonders das Auftreten des Azid-Ions für eine thermische Zersetzung des Dimethylsulfimins über das freie NH.

Bereits F. RASCHIG¹³⁾ führte das Auftreten von HN₃ bei der Umsetzung von Chloramin und Natronlauge auf die intermediäre Existenz des Imens zurück, das nicht nur nach Gl. (7), sondern formal auch im Sinne von



zerfallen soll. R. N. KELLER und P. A. S. SMITH¹⁴⁾ beobachteten Stickstoffwasserstoffsäure bei der Zersetzung der Salze der Hydroxylamin-O-sulfonsäure, und F. O. RICE und M.

*) Siehe Anm. b. d. Korr. S. 866.

⁹⁾ S. N. FONER und R. L. HUDSON, J. chem. Physics 28, 719 [1958].

^{9a)} Angew. Chem. 69, 783 [1957].

¹⁰⁾ L. J. BELLAMY, The Infra-Red-Spectra of Complex Compounds, S. 263, 344, John Wiley & Sons, Inc., London, New York 1958.

¹¹⁾ Mikrochemie 8, 176 [1930].

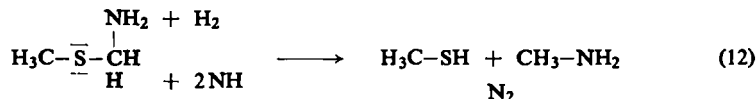
¹²⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58, 476 [1939].

¹³⁾ Schwefel- und Stickstoffstudien, Verlag Chemie, S. 76 · 78, Berlin-Leipzig 1924.

¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 68, 899 [1946].

FREAMO¹⁵⁾ fanden, daß sich die beim Zerfall von HN_3 im Vakuum kondensierte blaue Substanz — über deren Konstitution bisher noch keine Klarheit besteht, die jedoch aus primär gebildetem Imen entstanden ist — beim Erwärmen auf 148°K in Ammoniumazid umlagert.

Die Annahme des teilweise rückläufigen Zerfalls von IIa erklärt das Auftreten von Thioäther, Stickstoff und Ammoniak. Durch „methylen-analoge“ Reaktion des Imens — also Einschieben des NH in die $\text{C}-\text{H}$ -Bindung — würde der Amino-thioäther entstehen, aus dem durch hydrierende Spaltung Methylamin und Methylmercaptan hervorgehen. Der dazu erforderliche Wasserstoff wird entweder durch Reaktion (11) oder vom NH bzw. N_2H_2 selbst geliefert.

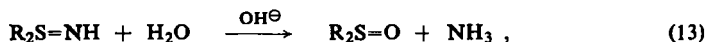


Offen bleibt bei diesem Deutungsversuch die Entstehung des Rhodanid-Ions und die Frage, warum nicht auch beim Zerfall von IIb Azid-Ion gebildet wird.

REAKTIONEN DER SULFIMINE

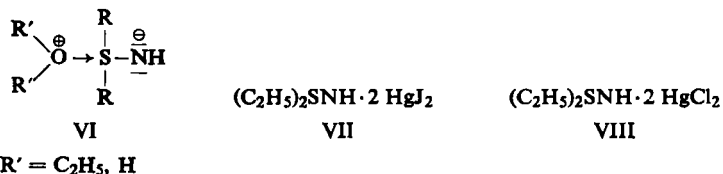
Über die basischen Eigenschaften der Sulfimine und ihre Fähigkeit zur Salzbildung wurde schon ausführlich berichtet¹⁾.

Die hydrolytische Spaltung von II führt nach Gl. (13) zu Ammoniak und Sulfoxyden,



die durch Siedepunkt bzw. Schmp. und IR-Spektrum identifiziert wurden. Die Hydrolyse verläuft nur mit Hydroxyl-Ionen rasch; ohne Zusatz von Fremdbasen sind die wäßrigen wie auch die alkoholischen und ätherischen Lösungen erstaunlich stabil. Vermutlich lagert sich das Solvens zu einem Solvatmolekül im Sinne des Formelvorschlages VI an.

Die Verwandtschaft der Sulfimine mit den isoelektronischen Sulfoxyden ließ erwarten, daß sie wie jene zur Adduktbildung mit 1 oder 2 Moll. Metallhalogeniden¹⁶⁾



befähigt sind. IIb gab mit Quecksilber(II)-jodid in flüssigem Ammoniak eine bei 128° schmelzende gelbe Substanz, der nach der Analyse Formel VII zukommt.

Die Umsetzung von IIb mit HgCl_2 in Äther führte entsprechend zu Verbindung VIII.

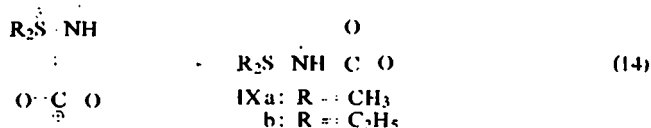
In Parallele zu der besonders charakteristischen Reaktion des Triphenylphosphinimins¹⁷⁾, dem glatten Austausch der NH -Gruppe gegen den Sauerstoff des

¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 5529 [1951].

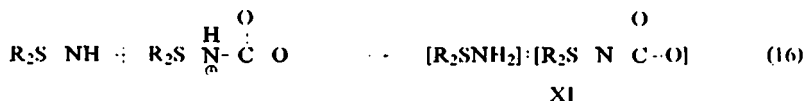
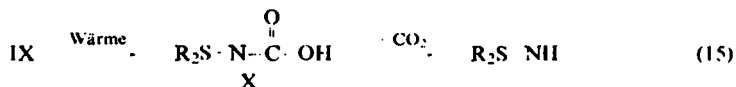
¹⁶⁾ G. T. MORGAN, S. R. CARTER und W. F. HARRISON, J. chem. Soc. [London] 127, 1917 [1925]; S. SMILES, ebenda 77, 160 [1900]; R. W. BOST und M. W. CONN, Ind. Engng. Chem. 23, 93 [1931].

¹⁷⁾ R. APPEL und A. HAUSS, Chem. Ber. 93, 405 [1960].

Kohlendioxys und der Carbonylverbindungen wurde das Verhalten der Sulfinime in dieser Hinsicht geprüft. Beim Einleiten von CO_2 in ihre ätherischen Lösungen schieden sich sofort farblose Kristalle ab, deren Analyse die theoretischen Werte für die Verbindungen $\text{R}_2\text{SNH} \cdot \text{CO}_2$ ergab. Sobald man die dem Sulfinimin äquivalente Menge CO_2 eingeleitet hatte, war die Reaktion beendet, ohne daß Sulfoxyd und Isoocyanäure entstanden waren. Diese Befunde zeigen, daß Sulfinime nicht analog den Phosphiniminen unter Austausch von NH gegen O reagieren, sondern daß die Reaktion nach dem elektrophilen Angriff des CO_2 auf den in der Ylid-Struktur stark negativierten Sulfinimin-Stickstoff auf der Stufe des Zwitterions stehenbleibt:



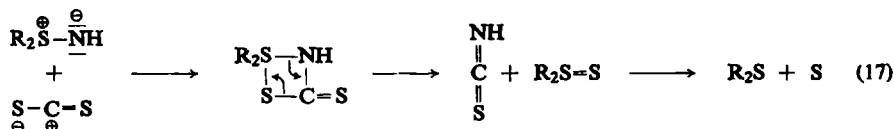
Die Tendenz zur Bildung des Sulfoxyds ist offensichtlich anders als beim Phosphinoxyd – so gering und die Stabilität des energiearmen Betains IX so groß, daß der Austausch auch nicht beim Erwärmen erfolgt. Wird IX dagegen im Hochvakuum auf die Schmelztemperatur erhitzt, dann sublimiert eine Substanz heraus, die nur noch die Hälfte des Kohlendioxys enthält. Die Analyse und das mit Pikrinsäure in diesem Sublimat noch nachweisbare Sulfiniminium-Kation weisen auf folgenden Reaktionsverlauf hin: Durch die Energiezufuhr beim Erhitzen wird das Gleichgewicht vom energieärmeren Carbamidsäurebetain zur freien *N*-substituierten Carbamidsäure X verschoben. Diese ist erfahrungsgemäß nicht beständig. Unter Decarboxylierung entsteht die freie Base, die ihrerseits auf noch intakte Moleküle IX deprotonierend wirkt und damit das Sulfiniminium-*N*-[dialkylsulfido]-carbamat (XI) bildet:



Ähnlich wie mit Kohlendioxid reagiert IIb auch mit Benzaldehyd. Man erhielt ein im Vakuum destillierbares Öl, in dessen IR-Spektrum die charakteristische Sulfoxydbande bei 1050 cm^{-1} fehlte und dessen Stickstoffgehalt ziemlich gut mit der Additionsverbindung von Benzaldehyd und IIb übereinstimmte. Auch hier hat demnach kein Austausch des NH gegen O stattgefunden.

Demgegenüber weisen die qualitativen Beobachtungen beim Zusammengeben von Schwefelkohlenstoff mit einer ätherischen Diäthylsulfinimlösung auf eine Übertragung der NH-Gruppe hin. Im Verlauf dieser Umsetzung schied sich unter Gasentwicklung ein grünblaues Öl ab, das innerhalb einer Stunde zu einer braunroten Masse erstarrte. Mit Wasser ließen sich hieraus Rhodanid-Ionen herauslösen, die Hauptmasse erwies sich jedoch in allen Lösungsmitteln als unlöslich. Nach der Analyse und den sonstigen Eigenschaften hatte das Produkt große Ähnlichkeit mit dem in seiner Struktur nicht aufgeklärten Polyrrhodan.

Man kann annehmen, daß sich nach der primären Addition der beiden dipolaren Formen der Austausch von NH gegen S vollzieht. Dabei entsteht neben Rhodanwasserstoffsäure unsymmetrisches Diäthyldisulfid, das sofort in Thioäther und Schwefel zerfällt:



Als Beispiel für den nucleophilen Angriff starker Brönsted-Basen auf die dipolare Reaktionsform des Schwefelkohlenstoffs sei auf dessen glatt verlaufende Umsetzung mit Alkalicyaniden hingewiesen¹⁸⁾.

Wie wir in anderem Zusammenhang feststellen konnten, bilden Stibin-, Arsin- und aliphatische Sulfinime mit elementarem Schwefel in organischen Lösungsmitteln intensiv blaue Färbungen; die blaue Farbe des Öles könnte also durchaus von der Reaktion des nach (17) gebildeten Schwefels mit II b herrühren.

Bei der offensichtlich nur lockeren Bindung des NH in den Sulfinimen interessierte uns schließlich die Frage, ob sich das NH mit Hilfe von II auch ohne Austausch in andere Verbindungen überführen läßt. Einige in dieser Richtung unternommene Versuche mit Olefinen seien erwähnt.

Während II b und Cyclohexen nicht aufeinander einwirken, vollzogen sich mit solchen Olefinen Additionsreaktionen, die — wie Acrylsäurederivate — elektronenziehende Gruppen besitzen. Diese Untersuchungen sind jedoch noch nicht abgeschlossen. Wir werden hierüber ausführlich später berichten.

Die Untersuchung wurde durch Sachmittel der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und des FONDS DER CHEMIE sowie durch die Gewährung eines Stipendiums (DFG) an Herrn W. Büchner großzügig gefördert, wofür wir aufrichtig danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diäthylsulfinim (IIb): In einer Apparatur zur Extraktion mit flüssigem Ammoniak¹⁹⁾ wurden 100 ccm *Ammoniak* auf 17.5 g auf der Fritte befindliches *Diäthylsulfinimium-sulfat* kondensiert. Man ließ das Ammoniak 4 Stdn. einwirken. Nach anschließendem Absaugen vom unlöslichen Ammoniumsulfat und mehrmaligem Waschen desselben mit frischem Ammoniak konnten nach Abdunsten des Lösungsmittels 11.68 g *IIb* (98.1% d. Th.) erhalten werden. Es wurde sofort auf Kohlensäureschnee gestellt, wobei es zu weißen Nadeln erstarrte. Schmp. —11.8 bis 12° (durch Bestimmung des Haltepunkts beim Auftauen im Eisbad gemessen). *IIb* ist löslich in Methanol, Äthanol, Äther, Benzol und Wasser. Auf der Haut erzeugt es Blasen. Leder wird ebenfalls stark angegriffen.

C₄H₁₁NS (105.2) Ber. C 45.66 H 10.54 N 13.32 S 30.47

Gef. C 45.38 H 10.33 N 12.80 S 29.65

Mol.-Gew. 112 (kryoskop. in Benzol)

Dimethylsulfinim (IIa): In einen 750-ccm-Dreihalskolben mit je einem Einleitungsrohr für Ammoniak und Stickstoff, Rührwerk und einem mit einem Quecksilberventil verbundenen Abgasrohr wurden nach scharfem Trocknen der Apparatur 350–400 ccm *Ammoniak* kon-

¹⁸⁾ G. BÄHR und G. SCHLEITZER, Chem. Ber. 88, 1771 [1955].

¹⁹⁾ G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, S. 91, Verlag F. Enke, Stuttgart 1960.

densiert. Im Stickstoffgegenstrom gab man 2.54 g dest. *Natrium* und einige Kriställchen Eisen(III)-chlorid zu. Nach Entfärben der blauen Lösung wurden im Stickstoffgegenstrom 13.9 g gut getrocknetes *Dimethylsulfiminium-sulfat* eingebracht. Nach 100stdg. Rühren ließ man das Ammoniak abdunsten. Aus dem zurückgebliebenen grauen Reaktionsprodukt wurden durch fünfmaliges Ausziehen mit je 100 ccm Äther, Absaugen vom Natriumsulfat unter Stickstoff und Abdestillieren des Lösungsmittels bei 0° im Ölpumpenvakuum 7.19 g (84.5% d. Th.) *IIa* als farblose Flüssigkeit isoliert.

Bei der anschließenden Vakuumdestillation ging das *Dimethylsulfimin* bei 39°/0.4 Torr als farbloses Öl über, das, mit Kohlendäureschnee gekühlt, sofort zu weißen Kriställchen erstarrte. Die Löslichkeit ist ähnlich der von *IIb*.

C_2H_7NS (77.1) Ber. C 31.14 H 9.13 N 18.16 S 41.57
 Gef. C 30.66 H 9.18 N 17.75 S 40.00
 Mol.-Gew. 89.5 (kryoskop. in Benzol)*)

Umsetzung mit p-Toluolsulfonsäurechlorid: Der Lösung von 1.09 g *Diäthylsulfimin* und 0.82 g Pyridin in 40 ccm Äther ließ man unter kräftigem Rühren 1.98 g *p-Toluolsulfonsäurechlorid* in 50 ccm Äther zutropfen. Aus dem sofort ausfallenden gelben Festkörper (1.8 g) ließen sich nach Waschen mit Wasser von 18° 0.71 g (26.3% d. Th.) *N-Tosylimin IIIb* isolieren. Schmp. nach Umkristallisieren aus Benzol 144°.

$C_{11}H_{17}NO_2S_2$ (259.4) Ber. C 50.91 H 6.60 N 5.40 S 24.72 O 12.39
 Gef. C 51.03 H 6.71 N 5.37 S 24.45

In der gleichen Weise wurde das *N-Tosylamin IIIa* aus *IIa*, Pyridin und *p-Toluolsulfonsäurechlorid* in Äther erhalten. Schmp. 160–160.5°.

$C_9H_{13}NO_2S_2$ (231.3) Ber. C 46.72 H 5.66 N 6.05 S 27.72 O 13.83
 Gef. C 46.74 H 5.43 N 5.94 S 28.01

Diäthylsulfoximin (IVb): Entspr. Gl. (4) wurden 1.26 g *Diäthylsulfimin*, in 5 ccm Wasser gelöst, zu einer Lösung von 1.26 g *Kaliumpermanganat* in 40 ccm Wasser gegeben. Man erwärmte so lange auf 40°, bis alles Kaliumpermanganat verbraucht war. Nach Abfiltrieren vom ausgefallenen Mangandioxyd-hydrat und Abdestillieren des Wassers im Rotationsverdampfer bei 0.1 Torr blieb ein stark basisch reagierendes Festprodukt zurück. Durch zweimaliges Ausschütteln mit je 200 ccm Benzol erhielt man 1.01 g (70% d. Th.) *IVb* als farblose, bei 0° zu weißen Nadeln erstarrende Flüssigkeit.

Mit wäbr. Pikrinsäure wurden aus 0.102 g *Diäthylsulfoximin* 0.216 g *Diäthylsulfoximinium-pikrat* vom Schmp. 122° erhalten, welches bei der Mischschmelzprobe mit dem Pikrat des aus Thioäther und Stickstoffwasserstoffsäure erhaltenen Sulfoximins⁷⁾ keine Depression zeigte.

Thermische Zersetzung der Sulfinime: Beim Stehenlassen bei Raumtemperatur zersetzten sich die Sulfinime unter Gasentwicklung zu einer nicht mehr kristallisierenden Flüssigkeit. Zur gaschromatographischen Analyse wurden die Sulfinime in einem Kölbchen mit gebogenem Absaugstück über einen 6 cm langen Hochvakuumschlauch mit einer mit Quecksilber gefüllten Bunte-Bürette verbunden. Nachdem die Zersetzung zum Stillstand gekommen war, wurde das Gas mit einer 2-ccm-Spritze durch Einstechen der Kanüle in den Vakuumschlauch entnommen und in den Gaschromatographen eingespritzt. Als Retentionsstrecke wurde der Abstand vom Start bis zum Beginn der Ausschläge auf der Null-Linie gemessen.

*) Für die Durchführung der Analysen der freien Sulfinime nach der Halbmikromethode danken wir Herrn Dr. ABRAHAMCZIK und Dr. KRAUS von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik. Eigene Mikroanalysen führten wegen der großen Zersetzlichkeit der Substanzen zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Die Auftrennung erfolgte an verschiedenen Säulenmaterialien bei verschiedenen Bedingungen. Die einzelnen peaks wurden durch Einspritzen von Vergleichssubstanzen identifiziert. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle.

Gaschromatographische Untersuchungen. Die Meßwerte 1–8 und 10–19 wurden mit dem Gerät der Firma Perkin-Elmer, Konstanz, ermittelt, die Werte 9 und 20–24 mit dem Gerät der Firma Beckman, München.

Nr.	Säule	Länge (m)	Temperatur (°C)	Trägergas	Druck (at)	Strömung (ccm/min)	Retentionsstrecke der Gaskomponenten (cm)	Retentionsstrecke der Vergleichssubstanzen (cm)	Substanz
Dimethylsulfimin									
1	F	1	50	He	0.8	6.3	3.9	2.9	Methylamin
2	F	1	50	He	0.8	6.3	0.2	0.2	Luft
3	F	1	50	He	0.8	6.3	1.1	1.1	Dimethylsulfid
4	F	1	50	He	0.8	6.3	0.65	0.65	Methylmercaptan
5	F	1	29	He	0.7	6.5	1.0	1.0	Methylmercaptan
6	I	2	56	He	2.0	3.2	1.8	1.8	Sauerstoff
7	I	2	56	He	2.0	3.2	3.38	3.38	Stickstoff
8	I	2	56	He	2.0	3.2	—	5.6	Methan
9	W	2	70	H ₂	1.2	—	0.57	0.57	Ammoniak
Diäthylsulfimin									
10	F	1	45	He	0.75	6.1	0.2	0.2	Luft
11	F	1	45	He	0.75	6.1	1.3	1.3	Äthylmercaptan
12	F	1	45	He	0.75	6.1	5.0	5.0	Diäthylsulfid
13	J	1	34	He	0.5	7.4	0.75	0.75	Äthylen
14	J	1	34	He	0.5	7.4	—	1.8	Acetylen
15	J	1	34	He	0.5	7.4	0.4	0.4	Äthan
16	H	2	44	He	0.9	5.9	0.68	0.68	Äthylen
17	C	2	65	He	1.3	4.6	—	1.45	Äthylamin
18	I	2	56	He	2.0	3.2	1.8	1.8	Sauerstoff
19	I	2	56	He	2.0	3.2	3.6	3.6	Stickstoff
20	W	2	130	H ₂	1.2	—	0.75	0.75	Ammoniak
21	W	2	130	H ₂	1.2	—	1.35	1.35	Äthylamin
22	W	2	130	H ₂	1.2	—	3.0	3.0	Diäthylsulfid
23	W	2	130	H ₂	1.2	—	11.6	11.6	β-Amino-diäthylsulfid
24	W	2	70	H ₂	1.2	—	28.0	28.0	Hydrazin

Da in dem Zersetzungskölbchen noch Luft vorhanden war, wurde zum eindeutigen Nachweis von durch Zersetzung entstandenem Stickstoff planimetrisch das O:N-Verhältnis im Zersetzungsgas ermittelt und mit dem reiner Luft verglichen:

Dimethylsulfimin

Luft: O:N = 1:3.50

Gas: O:N = 1:3.75

Diäthylsulfimin

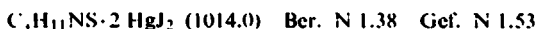
O:N = 1:3.45

O:N = 1:3.85

Verseifung zu Sulfoxyden: 1.3 g Diäthylsulfimin wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 0.495 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser versetzt. Es entwickelte sich Ammoniak. Nach Neutralisation, dreimaligem Ausschütteln der wäβr. Lösung mit je 100 ccm Chloroform und Abdestillieren des Lösungsmittels konnten 1.12 g Diäthylsulfoxyd vom Schmp. 15° isoliert

werden. Das IR-Spektrum war mit dem eines Vergleichspräparates identisch. *Dimethylsulfimin* lieferte bei der entsprechend durchgeführten Verseifung *Dimethylsulfoxyd* vom Sdp. 100/12 Torr.

Diäthylsulfimin-Quecksilberhalogenid-Addukte: 2.1 g *Diäthylsulfimin* wurden in der auf Seite 862 bezeichneten Apparatur in 100 ccm trockenem Ammoniak gelöst und mit 9.05 g *Quecksilber(II)-jodid* versetzt. Dieses löste sich. Nach Abdestillieren des Ammoniaks blieb eine gelbgrüne Schmiere, die beim Versetzen mit Methanol mikrokristallin wurde. Ausb. 8.48 g, Schmp. 128. Die Substanz ist in sämtlichen organischen Lösungsmitteln, in konz. Salpetersäure und in wäßriger Kaliumjodidlösung unlöslich.

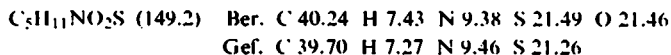


Die Umsetzung von 0.75 g *Ib* mit 1.94 g *Quecksilber(II)-chlorid* in 300 ccm Äther ergab 2.07 g einer sofort ausfallenden weißen Schmiere, die nicht kristallisierte und ebenfalls in sämtlichen Lösungsmitteln unlöslich war.

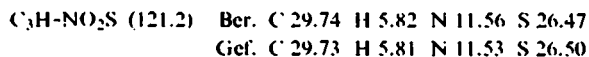


Reaktion der Sulfimine mit Kohlendioxyd: In eine Lösung von 0.58 g *Ib* in 50 ccm Äther leitete man scharf getrocknetes *Kohlendioxyd* ein. Es fielen sofort 0.644 g (78.3% d. Th.) weiße Mikrokristalle (*IXb*) aus, die mit Äther gut gewaschen und durch Lösen in Methanol und Versetzen mit Äther bis zur Trübung umkristallisiert wurden. Die sehr hygroskopische Substanz schmilzt bei 110 (Zers.).

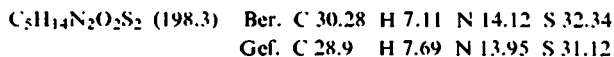
IXb ist löslich in Methanol, Formamid und Anilin, unlöslich in Dimethylformamid, Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Acetonitril, Chloroform, Dimethylsulfoxyd, Nitrobenzol und flüssigem Ammoniak. Beim Lösen in Wasser zersetzt sich *IXb* unter Abspaltung von Kohlendioxyd.



Auf die gleiche Weise wurde aus *Ia* das hygroskopische Dimethylsulfimin-Kohlendioxyd-Produkt *IXa* erhalten. Schmp. 114 (Zers.). Die Löslichkeiten stimmen qualitativ mit den obigen überein.



Beim Erhitzen von 1.028 g *IXa* bei 0.05 Torr auf 115 in einer Sublimationsapparatur, der eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle vorgeschaltet war, sublimierten 0.655 g weißer Kristalle an den Kühlfinger. In der Falle konnte CO_2 nachgewiesen werden. Das sehr hygroskopische Sublimat (*IV*) schmolz im geschlossenen Röhrchen bei 111–112 unter Gasentwicklung. Beim Ansäuern entwickelte *XI* Kohlendioxyd, beim Versetzen mit Lauge Ammoniak.



Mit 0.18 g Pikrinsäure konnte in Methanol aus 0.077 g Sublimat nach Ausfällen mit Äther 0.1 g Dimethylsulfiminumpikrat erhalten werden.

Umsetzung von Diäthylsulfimin mit Benzaldehyd: Beim Zusammengeben von 4.0 g *Ib* und 4.1 g *Benzaldehyd* in Äther beobachtete man eine starke Wärmetönung. Die nach 2 Std. aus der Lösung erhaltene braune Flüssigkeit wurde i. Vak. destilliert. Sdp. 30–33/0.4 Torr. Das Destillat war schwefel- und stickstoffhaltig.



Reaktion von Diäthylsulfimin mit Schwefelkohlenstoff: Einer Lösung von 2.0 g *Ib* in 40 ccm Äther ließ man bei Raumtemperatur eine äther. Lösung von 1.45 g Schwefelkohlenstoff zutropfen. Unter Gasentwicklung schied sich ein grünblaues Öl ab, welches bei weiterem Zutropfen rotbraun wurde und nach 30 Min. zu 0.545 g eines rotbraunen amorphen Festkörpers erstarrte. Im Äther gelöst waren 0.061 g einer basisch reagierenden stickstoffhaltigen Substanz. Der ausgefallene Festkörper schmolz noch nicht bei 300° und war unlöslich im kochenden Wasser. Im wäßr. Filtrat konnten Rhodanid-Ionen nachgewiesen werden.

Anm. b. d. Korr. (18. 1. 1962): Inzwischen durchgeführte Versuche haben gezeigt, daß sich die C-S-Bindung der Thioäther durch NH nicht spalten läßt (siehe auch: E. E. VAN TAMELEN, R. S. DEWEY, M. F. LEASE und W. H. PIRKLE, J. Amer. chem. Soc. 83, 4302 [1961]). Mercaptan entsteht nicht durch die Reaktionen (9), (10) bzw. (12), sondern durch die ebenfalls erfolgende Einschlebung des NH in die α -ständige C-H-Bindung. Dabei gebildetes α -Amino-diäthylsulfid zerfällt rasch zu Äthylmercaptan und Acetaldimin, das im flüss. Rückstand nachgewiesen wurde. Hiermit stimmt überein, daß wir bei der Reaktion von α -Chlor-diäthylsulfid mit Ammoniak Äthylmercaptan und Acetaldimin nachweisen konnten. Hingegen konnte die vermutete Hydrierung von Äthylen zu Äthan mittels N_2H_2 inzwischen bewiesen werden: R. APPEL und W. BÜCHNER, Angew. Chem. 73, 807 [1961].
