

JOACHIM GOERDELER und EMIL R. ERBACH¹⁾

Über Sulfenyl-Verbindungen organischer Basen, IV²⁾

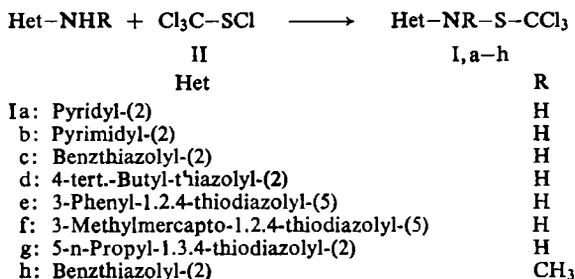
Trichlormethansulfenyl-Derivate einiger heterocyclischer Amine

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

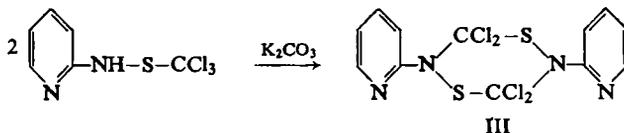
(Eingegangen am 22. Dezember 1961)

Heterocyclische Amine mit Amidinstruktur geben mit Perchlormethylmercaptan Monosulfenyl-, in einigen Fällen auch Bis-sulfenyl-Verbindungen.

Früher wurde gezeigt³⁾, daß Sulfenylchloride in der Amidin-Gruppe ein oder mehrere Wasserstoffatome substituieren. Di- und Trichlormethansulfenylchlorid gaben über die Substitution hinaus Cyclisierung zu Thiodiazolen⁴⁾. In diesem Zusammenhang interessierte uns das Verhalten von Verbindungen nach Art des α -Amino-pyridins, die ja ebenfalls als Amidine aufgefaßt werden können. Es wurde gefunden, daß als normale Reaktion hier Monosulfenylierung eintritt:



Ein darüber hinausgehender Ringschluß wurde nur in einem Fall eindeutig beobachtet:



Hierbei entstand also, anders als bei den offenen Amidinen⁴⁾, ein Derivat des Hexahydro-dithiapyrazins (diese Substanzklasse hatte B. RATHKE⁵⁾ bei entsprechenden Reaktionen in der Anilinreihe entdeckt). Allgemein scheint die Tendenz zur Bildung

¹⁾ Teil der Dissertat. E. ERBACH, Univ. Bonn 1959.

²⁾ III. Mittel.: J. GOERDELER und J. VITT, Chem. Ber. 92, 2563 [1959].

³⁾ J. GOERDELER, D. KRAUSE-LOEVENICH und B. WEDEKIND, Chem. Ber. 90, 1638 [1957].

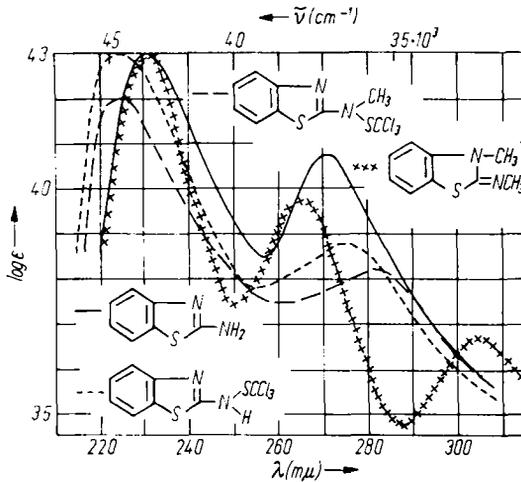
⁴⁾ J. GOERDELER, H. GROSCOPP und U. SOMMERLAD, Chem. Ber. 90, 182 [1957]; J. GOERDELER und G. SPERLING, Chem. Ber. 90, 892 [1957]; J. GOERDELER und M. BUDNOWSKI, Chem. Ber. 94, 1682 [1961].

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 395 [1886]; vgl. a. die Übersicht von G. SOSNOVSKY, Chem. Reviews 58, 509 [1958].

dieser Ringe mit fallender Basizität der Amine abzunehmen. So zeigte auch das von uns hergestellte, übrigens sehr beständige *N*-Trichlormethansulfonyl-*p*-nitroanilin⁶⁾ keine entsprechende Reaktion.

Einige der heterocyclischen Amine nehmen einen weiteren Sulfonylrest auf, falls überschüssiges II eingesetzt wird. Es ist bemerkenswert, daß fertiges I, ausprobiert bei Ia, resistent ist. Das läßt als Primärschritt eine Kernsulfonylierung vermuten. Derartige Bis-trichlormethansulfonyl-Derivate — deren Struktur im Hinblick auf den Sitz der Sulfonylreste nicht gesichert ist — wurden in kristalliner Form von 2-Amino-pyridin, 2-Amino-benzthiazol und 2-Amino-4-*tert.*-butyl-thiazol erhalten. Sie zersetzten sich bereits im Verlauf weniger Stunden in gelbe, teerige, stechend riechende Produkte.

Die Verbindungen I sind kristalline, farblose, in reinem Zustand geruchlose Substanzen von oft erheblicher Haltbarkeit. Sie geben mit gasförmigem Chlorwasserstoff Hydrochloride, zu denen man auch bei gleichartiger Einwirkung auf die Bis-sulfonyl-Verbindungen unter Abspaltung von II gelangt. Für die angenommene Struktur von I sprechen neben Analogien und der obengenannten Ringbildung die UV-Spektren.



UV-Spektren in Dioxan, Konzentration $0.5 \cdot 10^{-4}$ molar.

- 2-Amino-benzthiazol; - - - - - 2-Trichlormethansulfonylamino-benzthiazol;
 - · - · - 2-[Methyl-trichlormethansulfonyl-amino]-benzthiazol; × × × 3-Methyl-
 2-methylimino-benzthiazolin

⁶⁾ Die Beständigkeit mancher derartiger Verbindungen scheint durch Spuren von Säure oder Perchlormethylmercaptan herabgesetzt zu werden. Über eine Stabilisierung durch Alkalibehandlung s. Versuchsteil.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE ⁷⁾1. *Mono-trichlormethansulfenyl-amine*

a) *2-Trichlormethansulfenylamino-pyridin (Ia)*: Die Lösungen von 9.4 g (0.1 Mol) *2-Aminopyridin* in 70 ccm Äther, 18.6 g (0.1 Mol) *Perchlormethylmercaptan* (II) in 50 ccm Äther und 8 g Natriumcarbonat in 100 ccm Wasser ließ man unter mechanischem Rühren bei 0–5° gleichzeitig in 300 ccm Äther eintropfen (II mit geringer Vorgabe). Nach 1 Stde. trennte man die Schichten, wusch die ätherische 4 mal mit Wasser und dampfte unter vermindertem Druck bei 30° ein. Nach Waschen mit Petroläther kristallisierte man den Rückstand aus 250–300 ccm Äther um. Ausb. 12.2 g (50% d. Th.) farblose Rhomben vom Schmp. 124–126° (Zers.), die mindestens 1 Monat haltbar sind.

$C_6H_5Cl_3N_2S$ (243.6) Ber. Cl 43.66 N 11.50 S 13.17

Gef. Cl 43.4 N 11.61 S 13.44 Mol.-Gew. 269 (kryoskop. in Benzol)

b) *2-Trichlormethansulfenylamino-pyrimidin (Ib)*: Eine Lösung von 1.92 g (0.02 Mol) *2-Amino-pyrimidin* in 30 ccm Methylenchlorid wurde bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit 1.86 g (0.01 Mol) II in 10 ccm Methylenchlorid innerhalb von 30 Min. versetzt. Nach 6–8 Stdn. saugte man ab, extrahierte den Rückstand (der neben Pyrimidinhydrochlorid auch etwas Sulfenylamin enthielt) mit heißem Benzol, verdampfte Methylenchloridlösung und Benzolextrakt i. Vak. und kristallisierte die vereinigten Rückstände aus 20–30 ccm Benzol um. Ausb. 0.9 g (37% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 184–186° (Zers.), die einige Monate haltbar sind.

$C_5H_4Cl_3N_3S$ (244.6) Ber. N 17.19 S 13.12 Gef. N 16.91 S 13.30

c) *2-Trichlormethansulfenylamino-benzthiazol (Ic)*: Zu 3.04 g (0.02 Mol) *2-Amino-benzthiazol* in 50 ccm Äther gab man tropfenweise unter Rühren 1.86 g II in 10 ccm Äther. Nach 30 Min. trennte man vom Niederschlag, entfernte aus diesem das Hydrochlorid mit Wasser, verdampfte die Ätherlösung und kristallisierte die vereinigten Rückstände aus 40–50 ccm Dioxan um. Ausb. 1.62 g (54% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 161–163° (Zers.), die längere Zeit haltbar sind.

$C_8H_5Cl_3N_2S_2$ (299.7) Ber. N 9.35 S 21.41 Gef. N 9.56 S 21.25

d) *2-Trichlormethansulfenylamino-4-tert.-butyl-thiazol (Id)* wurde analog Ic dargestellt. Ausb. 40% d. Th. gelbliche, körnige Kristalle (aus Ligroin), Schmp. 115–118° (Zers.); einige Monate haltbar.

$C_8H_{11}Cl_3N_2S_2$ (305.7) Ber. N 9.17 S 20.98 Gef. N 9.23 S 20.95

e) *5-Trichlormethansulfenylamino-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol (Ie)* wurde analog Ic dargestellt, jedoch in Aceton, Reaktionszeit 10 Stdn. Der Rückstand wurde mit Ligroin gewaschen. Farblose Nadeln (aus Benzol), Schmp. 160–165° (Zers.); lange haltbar. Ausb. 51% d. Th.

$C_9H_6Cl_3N_3S_2$ (326.7) Ber. Cl 32.56 N 12.86 Gef. Cl 32.8 N 12.91

f) *5-Trichlormethansulfenylamino-3-methylmercapto-1.2.4-thiodiazol (If)* wurde analog Ic dargestellt. Farblose Nadeln (aus Ligroin), die ab 115° sintern und bei ca. 140° sich zersetzen. Ausb. 45% d. Th. If ist längere Zeit haltbar.

$C_4H_4Cl_3N_3S_3$ (296.7) Ber. N 14.17 S 32.42 Gef. S 31.86 N 14.37

⁷⁾ Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt.

g) *2-Trichlormethansulfenylamino-5-n-propyl-1.3.4-thiadiazol (Ig)* wurde analog Ic erhalten. Farblose Nadeln (aus Benzol), Schmp. 105–107° (Zers.); einige Wochen haltbar. Ausb. 45% d. Th.

$C_6H_8Cl_3N_3S_2$ (292.6) Ber. N 14.36 S 21.92 Gef. N 14.60 S 21.67

h) *2-[Methyl-trichlormethansulfenyl-amino]-benzthiazol (Ih)*: Einer Lösung von 1.86 g (10 mMol) *II* in 30 ccm Äther ließ man unter Rühren und Eiskühlung gleichzeitig 1.65 g (10 mMol) *2-Methylamino-benzthiazol* und eine Lösung von 1 g Natriumcarbonat in 10 ccm Wasser in 30 Min. zutropfen. Von der farblosen Abscheidung wurde abgesaugt, diese mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die äther. Lösung wurde einige Male mit Wasser gewaschen und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde mit Petroläther gewaschen und nach Trocknen mit der 1. Fraktion vereinigt. Ausb. 2.8 g (89% d. Th.) farblose Nadeln, Schmp. 125–127° (Zers., aus Ligroin); einige Tage haltbar.

$C_9H_7Cl_3N_2S_2$ (313.7) Ber. Cl 33.91 N 8.93 S 20.44 Gef. Cl 34.1 N 9.14 S 20.75

Die Verbindungen I sind in vielen Lösungsmitteln außer Wasser und Petroläther gut löslich. Mit Äthanol tritt Reaktion ein.

2. Bis-trichlormethansulfenyl-amine

a) *Bis-trichlormethansulfenyl-2-amino-pyridin*: Zu 20.5 g (0.11 Mol) *II* in 100 ccm Äther ließ man unter intensivem Rühren bei 0–5° die Lösungen von 4.7 g (0.05 Mol) *2-Amino-pyridin* in 80 ccm Äther und von 8 g Natriumcarbonat in 80 ccm Wasser gleichzeitig innerhalb von 1 Stde. zutropfen. Nach weiteren 15 Min. wusch man die abgetrennte Ätherlösung 2–3 mal mit Wasser, verdampfte i. Vak. (Badtemperatur <10°) und reinigte den Rückstand durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Petroläther. Farblose Prismen, Schmp. 80–81° (Zers.), die ca. 1 Stde. haltbar sind. Ausb. 48% d. Th.

$C_7H_4Cl_6N_2S_2$ (393.0) Ber. N 7.13 S 16.32 Gef. N 7.42 S 16.30

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Ätherlösung der Verbindung fällt Ia-Hydrochlorid fast quantitativ aus.

b) *Bis-trichlormethansulfenyl-2-amino-benzthiazol* wurde analog der voranstehenden Verbindung gewonnen. Farblose Nadeln, Schmp. 130–135° (Zers.), einige Stdn. haltbar. Ausb. 45% d. Th.

$C_9H_4Cl_6N_2S_3$ (449.1) Ber. N 6.24 S 21.42

Gef. N 6.64 S 21.13 Mol.-Gew. 418 (kryoskop. in Benzol)

c) *Bis-trichlormethansulfenyl-2-amino-4-tert.-butyl-thiazol* wurde analog erhalten. Farblose Nadeln, Schmp. 89–90° (Zers.), einige Stdn. haltbar. Ausb. 46% d. Th.

$C_9H_{10}Cl_6N_2S_3$ (455.1) Ber. N 6.16 S 21.14 Gef. N 6.30 S 20.73

3. *1.4-Di- α -pyridyl-2.2.5.5-tetrachlor-hexahydro-3.6-dithia-pyrazin (III)*: Einer Lösung von 1.22 g (5 mMol) *Ia* in 50 ccm Aceton ließ man unter Rühren innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 1 g Kaliumcarbonat in 10 ccm Wasser zutropfen. Das Gemisch goß man in 300 ccm Wasser, saugte den Niederschlag nach mehrstündigem Verwahren bei 0° ab und kristallisierte aus Ligroin um. Ausb. 12% d. Th. farblose Nadeln, Schmp. ca. 130° (Verfärbung ab 115°).

$C_{12}H_8Cl_4N_4S_2$ (414.2) Ber. N 13.53 S 15.48

Gef. N 13.85 S 15.78 Mol.-Gew. 420 (kryoskop. in Benzol)

4. *N-Trichlormethansulfenyl-p-nitranilin*: 27.6 g (0.2 Mol) *p-Nitranilin* und 18.6 g (0.1 Mol) *II* wurden in 150 ccm trockenem Aceton 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen

saugte man ab, wusch das Nitranilin-hydrochlorid mit Aceton und verdampfte die vereinigten Acetonlösungen. Der Rückstand wurde mit Petroläther gewaschen und aus Benzol umkristallisiert (die Kristallisation dauert lange). Ausb. 46% d. Th. Gelbe Blättchen, Schmp. 160–163° (Zers.), unbegrenzt haltbar.

$C_7H_5Cl_3N_2O_2S$ (287.6) Ber. N 9.74 S 11.15 Gef. N 9.87 S 11.39

5. *Stabilisierung von N-Methyl-N-trichlormethansulfenyl-anilin*: Die Ätherlösung eines aus 6.2 g Methylanilin nach C. S. ARGYLE und G. M. DYSON⁸⁾ hergestellten Präparats wurde bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 4 g KOH in 40 ccm Äthanol unter Rühren versetzt. Nach 2 Stdn. trennte man vom Niederschlag (KCl), verdampfte i. Vak., wusch den Rückstand zweimal mit Wasser und destillierte nach dem Trocknen bei 0.5 Torr. Das Präparat blieb im geschlossenen Gefäß monatelang unverändert, während ein unbehandeltes sich bereits nach 12–24 Stdn. zersetzte (Sulfenylderivate primärer aromatischer Amine gehen bei solcher Behandlung im allgemeinen in Derivate des Hexahydro-dithiapyrazins⁵⁾ über).

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1937, 1629.