

ROLF APPEL und WERNER BÜCHNER

Zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen, XII¹⁾Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-sulfimin

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

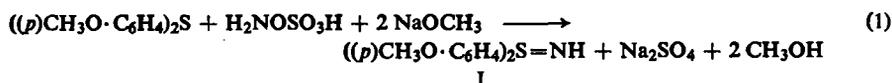
(Eingegangen am 4. April 1962)

Bei der Umsetzung von Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-sulfid-dichlorid mit flüss. Ammoniak entsteht hauptsächlich das Sulfiminiumchlorid. Es läßt sich mit Natriumamid zum freien Sulfimin deprotonieren. Im Gegensatz zu den aliphatischen Sulfiminen ist dieses erste aromatische Sulfimin bei Raumtemperatur beständig. Erst oberhalb von 120° zerfällt es in Thioäther, Stickstoff und Ammoniak.

Nach der erfolgreichen Darstellung der aliphatischen Sulfimine^{1,2)} schien es von Interesse, auch die Synthese aromatischer Sulfimine zu versuchen. Sie sollten stabiler sein, da hier die den Zerfall begünstigende Einschlebung der NH-Gruppe in benachbarte C—H-Bindungen nicht möglich ist.

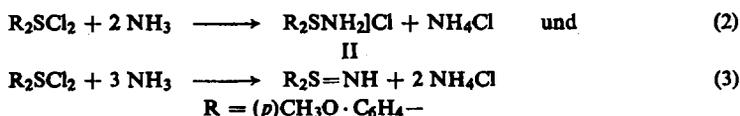
Zunächst unternommene Versuche, in Analogie zu der Synthese der aliphatischen Sulfimine Diphenylsulfid und Phenylmethylsulfid mittels Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure und Natriumalkoholat entweder direkt in die freien Basen²⁾ oder in die Sulfiminiumsulfate³⁾ zu überführen, waren ohne Erfolg. Wir führen das Ausbleiben jeglicher Reaktion auf die Beanspruchung der einsamen Elektronenpaare des Schwefels durch die Phenylgruppen zurück. Dadurch wird die Elektronendichte am Schwefelatom verringert und dessen Donatoreigenschaft herabgesetzt.

Bei Einführung elektronenliefernder Substituenten in die Phenylringe sollte der Thioätherschwefel aber stärker nucleophil werden und eine Amidierung mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure möglich werden. Versuche mit Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-sulfid bestätigten dieses. Die Ausbeute an dem nach



gewonnenen Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-sulfimin betrug jedoch nur 1.5%, so daß sich die Umsetzung für eine präparative Darstellung nicht eignet.

Einen besseren Zugang zu dem Sulfimin I ermöglicht die Reaktion zwischen Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-sulfid-dichlorid und flüss. Ammoniak. Dabei wird nach

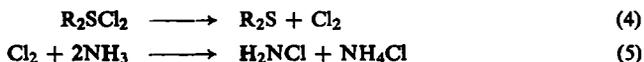


1) XI. Mittel.: R. APPEL und W. BÜCHNER, Chem. Ber. 95, 855 [1962].

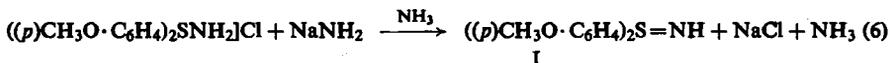
2) R. APPEL, W. BÜCHNER und E. GUTH, Liebigs Ann. Chem. 618, 53 [1958].

3) R. APPEL und W. BÜCHNER, Chem. Ber. 95, 849 [1962].

neben Ammoniumchlorid, und wenig Sulfinin vor allem das Sulfininiumchlorid gebildet. Als Folge des leichten Zerfalles der Sulfidchloride in Thioäther und Chlor entstehen bei der Umsetzung außerdem noch Thioäther und Chloramin:



Das gegen Hydrolyse auffallend beständige Sulfininiumchlorid II schmilzt bei 168°. Es läßt sich ebenso wie die anderen Iminiumsalze mit Natriumamid glatt zur freien Base deprotonieren:

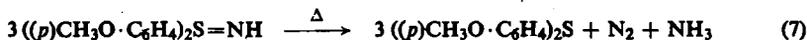


Die Struktur I wurde durch Überführung in das *N*-Tosylimin mittels *p*-Toluolsulfochlorids sichergestellt. Das aus I mit *p*-Toluolsulfochlorid erhaltene Präparat war mit der aus Bis-*[p*-methoxy-phenyl]-sulfid und Chloramin-T erhaltenen Verbindung⁴⁾ identisch.

EIGENSCHAFTEN

Bis-*[p*-methoxy-phenyl]-sulfinin (I) kristallisiert in Nadeln, die unmittelbar nach der Isolierung bei 57–58° schmelzen. Der Schmp. steigt beim Liegen an der Luft innerhalb einer Stunde auf 65° an. Die höherschmelzende Substanz enthält jetzt 1 Mol. Wasser, das mit Fischers Reagens titriert werden kann. Vermutlich besetzt das Wasser die 4. Koordinationsstelle am Schwefel. Das Sulfinin löst sich in heißem Wasser und in zahlreichen organischen Lösungsmitteln. Mit Protonensäuren bilden sich Salze; außer dem Chlorid wurde noch das Pikrat hergestellt.

Wie erwartet erweist sich I im Gegensatz zu den aliphatischen Sulfininen bei Raumtemperatur als völlig stabil. Die erst oberhalb von 120° eintretende Zersetzung verläuft infolge des Fehlens benachbarter reaktiver Wasserstoffatome übersichtlicher als bei den aliphatischen Verbindungen. Neben Thioäther konnten nur Stickstoff und Ammoniak nachgewiesen werden. Aus der quantitativen Bestimmung von Bis-*[p*-methoxy-phenyl]-sulfid und Ammoniak ergibt sich für den pyrolytischen Zerfall:



Vermutlich zerfällt auch hier I erst rückläufig in Thioäther und das Iminradikal, das sich anschließend zu Stickstoff und Ammoniak disproportioniert.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Förderung der Arbeit durch Sachbeihilfen.

⁴⁾ A. KUCSMAN, J. KAPOVITS und M. BALLA, *Tetrahedron* [London] **18**, 75 [1962].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bis-[p-methoxy-phenyl]-sulfid-dichlorid: In eine Lösung von 20 g *Bis-[p-methoxy-phenyl]-sulfid*⁵⁾ in 200 ccm absol. Benzol leitete man gut getrocknetes *Chlor* ein. Nach anfänglicher Gelbfärbung der Lösung schieden sich 25.3 g (98.3% d. Th.) des gelben Sulfiddichlorids ab; es wurde unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und mit Benzol und Äther gewaschen.

An feuchter Luft entfärbt sich das Sulfiddichlorid unter HCl-Abspaltung, gleichzeitig entsteht das entsprechende Sulfoxyd, Schmp. 92° (Lit.⁶⁾: 93°).

Bis-[p-methoxy-phenyl]-sulfiminiumchlorid (II): In einen Dreihalskolben mit Rührwerk, Tropftrichter, Ammoniak- und Stickstoffeinleitungsrohr sowie einem Gasableitungsrohr mit Quecksilberventil wurden 200–250 ccm gut getrocknetes *Ammoniak* einkondensiert. Beim Zutropfen von 33.8 g *Bis-[p-methoxy-phenyl]-sulfid-dichlorid* in 300 ccm trockenem Chloroform entfärbte sich die gelbe Lösung augenblicklich, gleichzeitig schied sich ein festes Produkt aus. Nach 12stdg. Rühren ließ man das *Ammoniak* verdunsten und filtrierte das in Chloroform unlösliche Ammoniumchlorid, das auch wenig Sulfiminiumchlorid enthielt. Nach Abdestillieren des Chloroforms i. Vak. blieben 31 g einer braunen, zähen Flüssigkeit zurück, die mit 300 ccm Äther geschüttelt wurde. Dabei blieb das Sulfiminiumchlorid als karamelfarbige Schmiere zurück. Es wurde in wenig Methanol aufgenommen und durch Zugabe von wenig Äther kristallin ausgefällt. Schmp. nach mehrmaligem Umfällen 168°. Ausb. 14.4 g (45.4% d. Th.).

$C_{14}H_{16}NO_2S]Cl$ (297.8) Ber. C 56.6 H 5.4 N 4.7 S 10.75 Cl 11.9

Gef. C 56.04 H 5.26 N 4.48 S 11.00 Cl 11.9

Das freie *Bis-[p-methoxy-phenyl]-sulfimin* war in dem äther. Eluat gelöst. Es fiel beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Form des *Sulfiminiumchlorids* aus (1.8 g).

Nach Abdestillieren des Äthers blieben 7.7 g (29.5 %) *Bis-[p-methoxy-phenyl]-sulfid* vom Schmp. 46° zurück.

Zum Nachweis, daß bei der Reaktion des Sulfiddichlorids mit *Ammoniak* auch *Chloramin* entstanden war, leitete man das überschüss. *Ammoniak* nach der Reaktion durch vorgelegte angesäuerte Kaliumjodidlösung. Dabei entstand elementares Jod. Bei einem anderen Versuch leiteten wir das NH_3 /Chloramin-Gemisch durch eine Lösung von Triphenylphosphin in Äther. Es bildete sich Triphenylphosphin-iminiumchlorid⁷⁾.

Umsetzung von Bis-[p-methoxy-phenyl]-sulfid mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure: In eine Lösung von 4.2 g Natriummethylat und 10.8 g *Bis-[p-methoxy-phenyl]-sulfid* in 300 ccm Methanol ließ man 5 g in Methanol gelöste 90-proz. Hydroxylamin-O-sulfonsäure eintropfen. Die Reaktionslösung färbte sich dabei gelb, gleichzeitig fiel ein farbloser, gelartiger Niederschlag aus. Es wurde noch 16 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages (8.6 g) destillierte man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab, wobei 11.8 g eines braunen Festkörpers zurückblieben. Durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther ging der Rückstand bis auf einen Rest von 1.5 g in Lösung. Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die äther. Lösung führte zur Abscheidung von 0.2 g *Sulfiminiumchlorid II*, Schmp. und Misch-Schmp. 168° (nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Äther).

Die Hauptmenge des Thioäthers wurde nach Abdestillieren des Äthers unverändert zurückgehalten. 10.3 g vom Schmp. 46°.

Bis-[p-methoxy-phenyl]-sulfimin (I): Zu 250 ccm flüss. *Ammoniak* gab man im Stickstoffgegenstrom 0.5 g dest. Natrium. Sobald sich die blaue Lösung entfärbt hatte, wurden 6.5 g

⁵⁾ F. LOTH und A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2540 [1894].

⁶⁾ S. SMILES und R. LE ROSSIGNOL, J. chem. Soc. [London] 93, 755 [1908].

⁷⁾ R. APPEL und A. HAUSS, Chem. Ber. 93, 405 [1960].

II im Stickstoffgegenstrom zugefügt. Nach 20stdg. Rühren ließ man das Ammoniak abdunsten. Auf den weißen Rückstand wurden 600 ccm Äther destilliert. Der Kolbeninhalt wurde längere Zeit geschüttelt, anschließend filtrierte man das Kochsalz auf einer Fritte ab. Beim Abkühlen des Äthers auf -70° schieden sich 3.5 g farblose Nadeln ab, Schmp. $57-58^{\circ}$. Nach 1stdg. Liegen an der Luft war der Schmelzpunkt auf 65° angestiegen.

Aus der äther. Mutterlauge konnten noch weitere 1.8 g *I* isoliert werden. Gesamtausbeute 5.3 g (93% d. Th.).

$C_{14}H_{15}NO_2S$ (261.3) Ber. C 64.4 H 5.78 N 5.36 S 12.28
Gef. C 63.94 H 6.00 N 5.24 S 12.01
Mol.-Gew. 274 (kryoskop. in Benzol)

$C_{14}H_{15}NO_2S \cdot 1 H_2O$ (279.3) Ber. C 60.3 H 6.12 N 5.02 S 11.49
Gef. C 60.35 H 6.38 N 4.91 S 11.43
Ber. H_2O 6.44%
Titriert nach K. FISCHER: 6.38; 6.50; 6.71; 6.38%

Die wasserhaltige Substanz verliert das Wasser im Vakuumexsikkator über P_4O_{10} nur unvollständig. Dagegen läßt es sich durch mehrstündiges Evakuieren im Ölpumpenvakuum restlos entfernen, die Substanz wird hierbei vorübergehend zähflüssig. Mit Silbernitrat bildet das Sulfin einen gelblichen, mit Kaliumjodid in schwefelsaurer Lösung einen braunen Niederschlag, der durch Chloroform mit rotbrauner Farbe ausschüttelbar ist.

N-Tosyl-bis-[p-methoxy-phenyl]-sulfin: Einer Lösung von 0.23 g *I* und 0.063 g Pyridin in 80 ccm Äther wurde eine äther. Lösung von 0.153 g *p-Toluolsulfochlorid* zugetropft. Der sofort abgeschiedene gelbe Festkörper wurde zur Entfernung des Pyridiniumchlorids mit Wasser gewaschen. Es blieben 0.077 g Nadeln vom Schmp. $133-134^{\circ}$ (aus Benzol). Die Mischprobe mit einem authent. Präparat⁴⁾ war ohne Depression.

Bis-[p-methoxy-phenyl]-sulfiniumpikrat: Beim Vereinigen der äther. Lösungen von 0.246 g *I-Hydrat* und 0.201 g *Pikrinsäure* in je 100 ccm Äther bildeten sich nach 1 Min. fächerförmige Kristalle, die sich rasch vermehrten. Sie wurden 24 Stdn. später abfiltriert (0.385 g). Beim Einengen der Mutterlauge fielen weitere 0.028 g Pikrat. Schmp. 123° .

$C_{14}H_{15}NO_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$ (490.5) Ber. C 49.00 H 3.69 N 11.42 S 6.52
Gef. C 48.99 H 3.81 N 11.58 S 6.30

Thermische Zersetzung von I: In einem mit Stickstoffzuleitung und Gasableitungsrohr versehenen Kölbchen, an das eine Falle mit n_{10} HCl angeschlossen war, erhitze man 484 mg *I-Hydrat* im langsamen Stickstoffstrom auf $170-180^{\circ}$. Bereits bei 120° entwickelten sich Gasbläschen in der Schmelze, die sich dabei über Gelb, Rot nach Rotbraun verfärbte. Nach 3 Stdn. hatte die Substanz 93 mg (13.6%) an Gewicht verloren; auch bei längerem Erhitzen blieb das Gewicht jetzt konstant. In der vorgelegten Salzsäure fiel eine sehr geringe Menge einer weißen Substanz vom Schmp. 42° aus, die als *Bis-[p-methoxy-phenyl]-sulfid* erkannt wurde. Die geringe Flüchtigkeit des Thioäthers erklärt den etwas zu hohen Gewichtsverlust bei der Pyrolyse. Bei vollständiger Abgabe des Wassers und der NH-Gruppe hätte der Gewichtsverlust nur 11.9% betragen dürfen.

Der Zersetzungsrückstand, eine rotbraune Flüssigkeit, kristallisierte nach einigen Stunden. Umkristallisation aus Methanol lieferte eine farblose Substanz, Schmp. 45° , bei der Mischprobe mit *Bis-[p-methoxy-phenyl]-sulfid* ohne Depression. Die Prüfung des Rückstandes auf Aminogruppen mit Hilfe der Isonitritreaktion und einem Diazotierungsversuch verlief negativ.

Beim Eindampfen der Salzsäure wurden 50 mg *Ammoniumchlorid* erhalten = 13.21 mg Stickstoff (1.93% N). Die Zersetzung nach Gl. (7) erfordert 1.68% des Stickstoffes als NH_3 .

Zum Nachweis des bei der Zersetzung ebenfalls gebildeten *Stickstoffs* wurde das Schliffkölbchen, das 578 mg I enthielt, über ein gebogenes Absaugstück mit einer mit Quecksilber gefüllten Buntebürette verbunden. Das Absaugstück war über einen Hahn, einen Quecksilberblasenzähler und eine verkehrt geschaltete Waschflasche an eine Wasserstoffstahlflasche angeschlossen. Man spülte die Apparatur zunächst bei Raumtemperatur 26 Stdn. mit Wasserstoff, so daß gaschromatographisch an der W-Säule bei 70° und Empfindlichkeit 10 kein Stickstoff und Sauerstoff mehr nachzuweisen war. Darauf wurde der Wasserstoffstrom abgestellt und die Substanz auf 180° erhitzt. In dem aufgefangenen Gas konnten gaschromatographisch Stickstoff, Ammoniak und Wasser festgestellt werden.