

DIETER KLAMANN*), ULRICH KRÄMER¹⁾ und PETER WEYERSTAHL

Darstellung und Reaktionsweise von Sulfinyl-hydrazinen

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin
und den ESSO-Forschungslaboratorien, Hamburg-Harburg

(Eingegangen am 8. Mai 1962)

Die Darstellung von Sulfinylaminen mit Hilfe von tertiären Basen als HCl-bindendem Mittel wird auf Sulfinyl-hydrazine übertragen. Versuche zur Acylierung, Alkylierung, Oxydation und Umsetzung mit Grignard-Verbindungen lassen auf die Existenz einer mesomeren Grenzform mit Azostruktur im Anion des β -Sulfinyl-phenylhydrazins schließen. *N*-Sulfinyl-semicarbazone und -hydrazide sind instabil und liefern verschiedene Zerfallsprodukte. Die IR-Spektren von Sulfinyl-hydrazinen zeigen wie die der Sulfinyl-aniline drei charakteristische Banden bei 1100/cm, 1280/cm und 1310/cm.

Während über das Reaktionsverhalten der Sulfinylamine zahlreiche Arbeiten bekannt geworden sind²⁾, finden sich über Sulfinyl-hydrazine nur wenige, durchweg sehr alte Angaben. Die drei beschriebenen Darstellungsmethoden (Umsetzung des Hydrazins mit Thionylchlorid in Äther³⁾, Einleiten von Schwefeldioxyd in die Benzollösung des Hydrazins⁴⁾, „Umthionylierung“ des Hydrazins in Alkohol oder Äther oder des Hydrochlorids in acetatgepufferter, wäßriger Lösung mit „Thionylanilin“⁵⁾) liefern — bezogen auf das eingesetzte Hydrazin — nur mäßige Ausbeuten. Diskussionen über die Struktur der Sulfinyl-hydrazine liegen ebenfalls schon weit zurück^{3, 6-8)}.

Beim thermischen Zerfall des Sulfinyl-phenylhydrazins (I) entstehen Diphenyldisulfid und -sulfid^{3, 4)}. Die Oxydation mit Brom oder Einwirkung von Thionylchlorid, Acetylchlorid oder Phosphortrichlorid führt zu Phenyl diazoniumsalzen^{3, 7)}.

DARSTELLUNG VON SULFINYL-HYDRAZINEN

Nach dem kürzlich für Sulfinylamine⁹⁾ beschriebenen Verfahren erhielten wir Sulfinyl-phenylhydrazin (I) mit Hilfe tertiärer Basen als chlorwasserstoffbindendem Mittel in Chloroformlösung in über 80-proz. Ausbeute. Beim Arbeiten in Äther wurde dagegen ein rotes Öl erhalten, das im wesentlichen aus Zersetzungsprodukten bestand. Neben Schwefeldioxyd und Schwefel wurden daraus Phenyl diazoniumchlorid und ein offenbar mit Hilfe desselben gebildeter Azofarbstoff isoliert. Letzterer war in

*) Anschrift: ESSO-Forschungslaboratorien, Hamburg-Harburg.

1) Diplomarb. Techn. Univ. Berlin 1957.

2) Lit. vgl. Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XI/2, S. 738 ff., Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1958, sowie G. KRESZE und Mitarbb., Angew. Chem. 74, 135 [1962].

3) A. MICHAELIS, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2228 [1889].

4) A. MICHAELIS und J. RUHL, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 474 [1890].

5) A. MICHAELIS, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 745 [1891].

6) R. STOLLE und K. KRAUCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 3309 [1912].

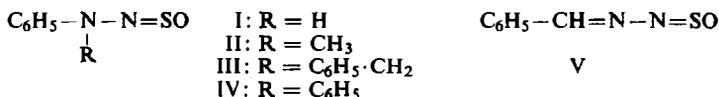
7) A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. 270, 114 [1892].

8) C. G. HUTCHISON und S. SMILES, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 514 [1914].

9) D. KLAMANN, CH. SASS und M. ZELENKA, Chem. Ber. 92, 1910 [1959].

saurer Lösung rot, in alkalischer gelb; Reduktion mit Zink und Säure führte zur Entfärbung.

In Chloroform oder Benzol ließen sich mit Hilfe von Pyridin ebenfalls glatt β -Sulfinyl- α -methyl-phenylhydrazin (II), β -Sulfinyl- α -benzyl-phenylhydrazin (III) und das bisher unbekannte β -Sulfinyl- α - α -diphenyl-hydrazin (IV) herstellen.



Versuche, das β -Sulfinyl-benzalhydrazin (V) darzustellen*), scheiterten jedoch. Beim Zutropfen von SOCl_2 zu einer stark verdünnten Lösung von Benzalhydrazin und Pyridin in Chloroform unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß bei -50° unter Rühren wurde eine Gasentwicklung beobachtet, die sich beim Erwärmen auf -20° verstärkte. Es konnten auch bei vorsichtiger Aufarbeitung nur Benzalazin (etwa 85%), SO_2 , Schwefel und Benzaldehyd (etwa 10%) isoliert werden. Auch eine Umsulfinylierung führte nicht zum Ziel: beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Benzalhydrazin mit Sulfinyl-anilin bei -25° trat zwar eine heftige Reaktion unter Gas- und Wärmeentwicklung ein, bei der Aufarbeitung wurde neben Anilin jedoch lediglich Benzalazin in 73-proz. Ausbeute isoliert.

ZUR REAKTIONSWEISE DER SULFINYL-HYDRAZINE

Sulfinyl-phenylhydrazin (I) reagierte in ätherischer Lösung nur langsam mit Thionylchlorid; nach Zugabe von Pyridin in Chloroform unter Kühlung entwickelte sich zuerst in stark exothermer Reaktion lebhaft Schwefeldioxyd. Nach einiger Zeit begann abermals eine Gasentwicklung, wobei sich gleichzeitig Phenyl Diazoniumchlorid und etwas Schwefel abschieden; Benzol oder Anilin wurden in den Reaktionsprodukten nicht gefunden.

Die Zersetzung wird offenbar durch die ersten Stufen einer Substitution des NH-Wasserstoffs eingeleitet, da II und IV bei ihrer Darstellung mit Hilfe von Thionylchlorid und Pyridin keinerlei Zersetzungsreaktionen unterlagen. In Anwesenheit von Pyridin erfolgt diese Substitution besonders leicht, während Chloroform die Reaktion etwas mildert, wohl infolge seiner Wechselwirkung mit Pyridin¹⁰⁾. Die Wirkung des Chloroforms bei der Darstellung von I kann weiter auch auf seiner Lösefähigkeit für das entstehende Phenylhydrazin-hydrochlorid beruhen, die eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen diesem und Pyridin einerseits und Pyridin-hydrochlorid und Phenylhydrazin andererseits ermöglicht.

Um zu den bisher unbekanntenen Sulfinsäure-hydraziden (VI) zu gelangen, wurde versucht, die *Addition von Grignard-Verbindungen* an die $\text{OS}=\text{N}$ -Gruppe auf die Sulfinyl-hydrazine zu übertragen.

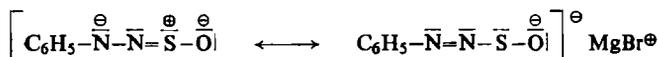


I lieferte bei Zugabe von 1 Mol. Grignard-Verbindung einen gelbgrünen, ätherunlöslichen Niederschlag, aus dem beim Zersetzen mit Wasser oder Ammoniumchlorid-Lösung 90% I wiedergewonnen wurden. Trotz mannigfacher Variation der Arbeitsweise wurde stets nur dieser Niederschlag erhalten, der sich auf Grund seiner Eigenschaften und der Analyseergebnisse als Brommagnesiumsalz von I erwies. Auch bei Zugabe von 2 Moll. Grignard-Reagens zu 1 Mol. I wurde lediglich das Salz gebildet. Nach der Zersetzung resultierte diesfalls neben 40–60% unverändertem Sulfinylhydrazin ein rotes Öl, das Thiophenol enthielt.

*) Bezüglich verschiedener hier nicht wiedergegebener experimenteller Einzelheiten vgl. l. c.¹⁾

¹⁰⁾ Vgl. D. KLAMANN und F. DRAHOWZAL, Mh. Chem. 83, 154 [1952].

Um den Einfluß des aktiven Wasserstoffatoms am α -Stickstoff auszuschalten, wurde die Umsetzung von II mit Phenyl-MgBr bei 10° in Äther und bei 100° in Anisol versucht. In beiden Fällen konnte keine Sulfinsäureverbindung gefaßt werden. Im ersten Fall wurde II praktisch quantitativ, im zweiten Fall zu über 50% unverändert wiedergewonnen. In den Sulfinyl-hydrazinen zeigt also die OS=N-Gruppe nicht mehr die Anlagerungsfähigkeit, die bei den Sulfinylaminen beobachtet wird. In Analogie zu den Triazenen¹¹⁾ kann hierfür die α -Aminogruppe verantwortlich gemacht werden. Beim Übergang zur Metallverbindung wird die Desaktivierung noch gesteigert. Während die Absorptionsspektren von I in festem Zustand oder in indifferenten Lösungsmitteln auf die Hydrazonstruktur I hindeuten, scheint im Anion von I z. T. auch eine mesomere Grenzform mit Azostruktur vorzuliegen.



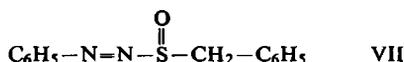
Interessanterweise führten auch Versuche zur *Acylierung des α -H-Atoms* von I zu keinem positiven Ergebnis. Bei Einwirkung von Acetanhydrid bei Siedetemperatur wurden lediglich die Produkte der thermischen Spaltung (Diphenylsulfid und -disulfid) erhalten. Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin wirkte je nach Arbeitsweise verschieden ein. In Chloroform-, Äther- oder Benzollösung bei Raumtemperatur trat keine nennenswerte Umsetzung ein. In Pyridinlösung erfolgte dagegen selbst bei -25° noch eine äußerst heftige Reaktion unter starker Wärme- und Gasentwicklung. Die Benzoylverbindung von I (β -Sulfinyl- α -benzoylphenylhydrazin) konnte jedoch nicht isoliert werden. Auch Phenylhydrazin oder Anilin konnten nicht nachgewiesen werden. Es ist zu vermuten, daß sich die Benzoylverbindung zwar gebildet hat, aber sofort wieder unter Stickstoff- und Schwefeldioxydabspaltung zerfallen ist.

Selbst mit Hilfe des oben beschriebenen MgBr-Salzes oder des mit Natriumamid gewonnenen (nicht isolierten) Natriumsalzes von I gelang die Darstellung der Benzoylverbindung nicht. In ätherischer Suspension reagierte das MgBr-Salz kaum. Mit den Lösungen des Salzes in Dimethylformamid, Tetrahydrofuran oder Pyridin trat bei -18° mit Benzoylchlorid sofort die genannte heftige Zersetzungsreaktion ein, unter Bildung der entsprechenden Menge Benzoesäure. Das Natriumsalz lieferte in Benzol unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls nur die theoretischen Mengen an Natriumchlorid und Benzoesäure.

Bei allen Reaktionen, bei denen es nicht zum vollständigen Zerfall von I kam, wurden neben Benzoesäure stets große Mengen an Benzoesäure-anhydrid isoliert, was auf eine erst bei der Aufarbeitung eintretende Hydrolyse des Benzoylchlorids hinweist. Bei vollständigem Zerfall von I wurde dagegen nur reine Benzoesäure, aber nie deren Anhydrid gewonnen, so daß der Reaktionsablauf über eine intermediäre Stufe der Benzoylverbindung erhärtet wird.

Nachdem die Acylierung nicht zu beständigen Produkten geführt hatte, versuchten wir, das MgBr-Salz von I durch 1 stdg. Erwärmen auf 100° mit Benzylchlorid in Dimethylformamid zu alkylieren. Hierbei wurde überraschenderweise *Phenylbenzylsulfoxyd* gewonnen. Ein Reaktionsablauf über die Stufe von III ist jedoch auszuschließen, da diese Verbindung unter den Versuchsbedingungen stabil ist.

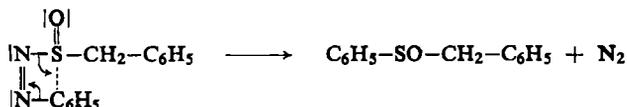
Bei Annahme der oben erwähnten mesomeren Grenzform des β -Sulfinyl-phenylhydrazin-Anions mit Azostruktur müßte sich bei der Benzylierung im Endeffekt ein Diazosulfoxyd VII bilden.



¹¹⁾ F. KLAGES und W. MESCH, Chem. Ber. 88, 388 [1955].

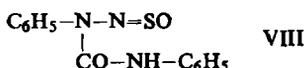
Diazosulfoxyde sind bisher nicht bekannt. Die leicht darzustellenden Diazosulfide und Diazosulfone zerfallen beim Erhitzen unter Stickstoffabspaltung in Sulfide bzw. Sulfone.

Die Bildung des Phenylbenzylsulfoxyds erfolgt offenbar durch Abspaltung der beiden Stickstoffatome (aus der *cis*-Form) des Diazosulfoxyds. Analoge Zerfallsreaktionen dürften die Instabilität der Benzoylierungsprodukte bedingen.



Bei *Oxydation* von I mit Wasserstoffperoxyd in heterogener Phase entstand neben Schwefelsäure lediglich Benzol; die Reaktionsmischung blieb ungefärbt. Bei Reaktionsdurchführung in homogener Phase entstand je nach dem Molverhältnis von I zu H_2O_2 neben den genannten Substanzen mehr oder weniger *Diphenylsulfon*, und das Reaktionsgut war intensiv rot gefärbt. Mit steigendem Überschuß an H_2O_2 nahm die Ausbeute an Sulfon ab. Wir vermuten, daß zunächst eine *Oxydation* von I zum Phenyl-diazoniumsalz eintritt, das eine Phenylierung eines weiteren gelösten Moleküls I bewirkt. Der weitere Reaktionsablauf dürfte in Analogie zur vorstehend erläuterten Phenylbenzylsulfoxydbildung verlaufen und dementsprechend zum Diphenylsulfoxyd führen, das seinerseits zum Sulfon oxydiert wird.

Da sich der α -Wasserstoff von I als genügend sauer erwiesen hatte, haben wir die Darstellung eines Vertreters der bisher unbekanntenen *1-Sulfinyl-semicarbazone* (VIII) durch Einwirkung von Phenylisocyanat versucht. Aus der Lösung von Phenylisocyanat und I in absol. Benzol schied sich ein weißer kristalliner Niederschlag ab, der sich als *Diphenylharnstoff* erwies. Das Sulfinyl-hydrazin I war restlos umgesetzt worden. Eine quantitative Auswertung angesetzter Versuchsreihen ergab, daß aus je zwei Molekülen Phenylisocyanat und I ein Molekül Diphenylharnstoff gebildet wurde. Ein erhöhter Einsatz von Phenylisocyanat erbrachte unter den eingehaltenen Bedingungen keine Ausbeutesteigerung. Offenbar war also auch hier die gewünschte Reaktion eingetreten, das gebildete VIII jedoch zu instabil.



Sulfinyl-aniline addieren an der $\text{N}=\text{S}$ -Doppelbindung glatt Butadien und geben die entsprechenden Thiazin-Derivate¹²⁾. $\text{N}=\text{SO}$ -Gruppen, die in Nachbarschaft zu einem Atom mit einem freien Elektronenpaar stehen, reagieren nicht mit Dienen¹³⁾. Dementsprechend gingen auch I und III mit Butadien bzw. 2.3-Dimethyl-butadien selbst bei wochenlanger Einwirkung oder mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß keine Dien-Synthese ein.

ZUR DARSTELLUNG VON SULFINYL-HYDRAZIDEN

Über die mögliche Existenz der *N*-Sulfinylverbindungen von Carbon- und Sulfonsäurehydraziden ist bisher nichts bekannt.

Bei Umsetzung von Benzhydrazid mit SOCl_2 und Pyridin in Chloroform erhielten wir selbst bei -70° ein instabiles Produkt mit einem Schmelzintervall von $70\text{--}100^\circ$, das sich unter Bildung von Schwefel und SO_2 in *Dibenzoylhydrazin* umwandelte.

12) O. WICHTERLE und S. ROCEK, Chem. Listy 47, 1768 [1953].

13) O. WICHTERLE, Allgemeine Org. Chemie, S. 841, Akademie-Verlag, Berlin 1955.

Die analoge Reaktion von *p*-Toluolsulfonsäure-hydrazid in Chloroform oder Benzol lieferte neben unverändertem Hydrazid lediglich *Bis*-[*p*-toluolsulfonyl]-trisulfid.

INFRAROTSPEKTREN

Da die IR-Spektren von Sulfinyl-hydrazinen unseres Wissens bisher unbekannt sind, haben wir diejenigen von I, II und III aufgenommen. Die Ergebnisse entsprechen den Befunden von G. KRESZE und A. MASCHKE¹⁴⁾ bei Sulfinyl-anilinen.

Die intensivste Bande des Spektrums ist bei allen drei Verbindungen die um 1100/cm, die die $\nu_s(\text{NSO})$ sein dürfte. Sie liegt für I bei 1095, für II bei 1105 und für III bei 1125/cm, wird also durch Substitution ins Kurzwellige verschoben.

	$\nu_s(\text{NSO})$	$\nu_{as}(\text{NSO})$	„ $\nu(\text{CN})$ “
I	1095	1275	1320
II	1105	1280	1330 ?; 1305?
III	1125	1280	1310

Die $\nu_{as}(\text{NSO})$, die bei den Sulfinyl-anilinen von 1274–1296/cm liegt, findet sich auch bei den Sulfinyl-hydrazinen als starke Bande in diesem Bereich. Eine zweite Bande im 1300/cm-Bereich, von KRESZE als „ $\nu(\text{CN})$ “ bezeichnet, aber nicht mit Sicherheit zugeordnet, findet sich ebenfalls.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Spektrometer mit NaCl-Prisma, Wellenzahlbereich gespreizt, in KBr aufgenommen.

Darstellung der Sulfinyl-hydrazine

Sulfinyl-phenylhydrazin (I): Der Lösung von 32.4 g (0.3 Mol) *Phenylhydrazin* in 200 ccm Chloroform und 47.5 g (0.6 Mol) Pyridin ließ man unter starkem Rühren und Eiskühlung im Laufe von 2 Stdn. 35.7 g (0.3 Mol) *Thionylchlorid* in 50 ccm Chloroform zutropfen, rührte dann noch 1 Stde. und filtrierte vom entstandenen Niederschlag ab. Das Filtrat wurde mit Wasser, verd. Salzsäure und wieder mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms verblieben 37.8 g (81.9% d. Th.) *I*. Schmp. 105° (aus Äthanol) (Lit.³⁾: 105°).

β -Sulfinyl- α -methyl-phenylhydrazin (II): 30.5 g (0.25 Mol) *α -Methyl-phenylhydrazin* und 39.6 g (0.5 Mol) Pyridin wurden in 200 ccm Chloroform mit 29.8 g (0.25 Mol) *Thionylchlorid* in 50 ccm Chloroform wie oben umgesetzt. Es bildete sich kein Niederschlag. Ausb. 30.4 g (72.5% d. Th.) *II*, Schmp. 76.5° (Lit.³⁾: 77°).

β -Sulfinyl- α -benzyl-phenylhydrazin (III): Der Lösung von 99.1 g (0.5 Mol) *α -Benzyl-phenylhydrazin*¹⁵⁾ und 79.1 g (1.0 Mol) Pyridin in 500 ccm Benzol ließ man unter starkem Rühren und Eiskühlung 59.5 g (0.5 Mol) *Thionylchlorid* in 150 ccm Benzol so zutropfen, daß die Temperatur nicht über 10° stieg. Danach wurde mit einer Lösung von 10 ccm 2*n* HCl in 300 ccm Wasser ausgeschüttelt und die benzol. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Benzols i. Vak. verblieb ein dunkelrotes Öl, das über Nacht kristallisierte: 102.9 g (84.3% d. Th.) *III*; aus Hexan/Pentan (1 : 1) unter Zusatz von Aktivkohle, Schmp. 61.5° (Lit.³⁾: 62°).

¹⁴⁾ Chem. Ber. **94**, 450 [1961].

¹⁵⁾ R. OFNER, Mh. Chem. **25**, 595 [1904].

β-Sulfinyl-*α,α*-diphenyl-hydrazin (IV): Die Lösung von 18.4 g (0.1 Mol) *α,α*-Diphenyl-hydrazin und 15.8 g (0.2 Mol) Pyridin in 150 ccm Chloroform wurde mit 11.9 g (0.1 Mol) Thionylchlorid analog I umgesetzt: 18.3 g (79.8% d. Th.); Schmp. 46–47° (aus Äthanol).

$C_{12}H_{10}N_2OS$ (230.3) Ber. C 62.58 H 4.38 N 12.20 S 13.92
Gef. C 62.47 H 4.45 N 12.20 S 14.22

Umsetzung von *I*-MgBr mit Benzylchlorid: 7.7 g (50 mMol) *I* wurden mit 65 mMol Phenylmagnesiumbromid-Lösung umgesetzt. Das MgBr-Salz wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und in 35 ccm Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 6.3 g (50 mMol) Benzylchlorid wurde 1 Stde. auf 100° erwärmt, wobei sich Stickstoff entwickelte. Beim Aufgießen auf Eis schieden sich 4.5 g eines hellgelben Niederschlages ab vom Schmp. 122° (aus Äthanol). Es handelte sich um Phenylbenzylsulfoxyd, Schmp. 125°.

$C_{13}H_{12}OS$ (216.3) Ber. C 72.18 H 5.59 S 14.82 Gef. C 71.88 H 5.59 S 14.84

Oxydation von *I* mit Wasserstoffperoxyd: 7.7 g (50 mMol) *I* wurden in 60 ccm Aceton gelöst und 18.2 ccm (200 mMol) Wasserstoffperoxyd (38%) zugesetzt. Nach mehreren Tagen schieden sich 2.3 g (42% d. Th.) Diphenylsulfon vom Schmp. 124° ab, Misch-Schmp. 125°. Im Filtrat befanden sich 2.1 g (42% des eingesetzten Schwefels) SO_4^{2-} . *I* wurde nicht zurückgewonnen.

Umsetzung von *I* mit Phenylisocyanat: 3.1 g (20 mMol) *I* wurden in 40 ccm Benzol gelöst und mit 2.4 g (20 mMol) Phenylisocyanat versetzt. Innerhalb mehrerer Tage schieden sich 2.1 g (98%, bez. auf Phenylisocyanat, oder 49%, bez. auf *I*) Diphenylharnstoff vom Schmp. 236–238° ab, Misch-Schmp. 236–238°. *I* wurde nicht zurückgewonnen.

Umsetzung von Hydraziden mit Thionylchlorid

Umsetzung von Benzhydrazid mit Thionylchlorid: 6.9 g (50 mMol) Benzhydrazid und 7.9 g (100 mMol) Pyridin wurden in 150 ccm Chloroform gelöst und unter Rühren bei 0° 6.0 g (50 mMol) Thionylchlorid zugetropft. Nach dem Waschen mit Wasser und verd. Salzsäure bei 0° wurde das Chloroform i. Vak. abgezogen. Es hinterblieb eine weiße Substanz vom Schmelzintervall 74–100°. Beim Umkristallisieren aus Äthanol schied sich Schwefel ab und Schwefeldioxyd entwich. Es wurden 3.6 g (80% d. Th.) *N,N*-Dibenzoyl-hydrazin vom Schmp. 237° (Misch-Schmp. 237°) erhalten.

Umsetzung von *p*-Toluolsulfonsäure-hydrazid mit Thionylchlorid: 8.9 g (50 mMol) des Hydrazids, 7.9 g (100 mMol) Pyridin und 6.0 g (50 mMol) Thionylchlorid wurden in 250 ccm Benzol wie oben umgesetzt. Es hinterblieben 1.55 g (16% d. Th.) Ditosyl-trisulfid, Schmp. 180°.

$C_{14}H_{14}O_4S_5$ (406.6) Ber. C 41.37 H 3.44 S 39.40 Gef. C 41.62 H 3.58 S 39.21