

Karl Heinz Büchel*) und Apollonio Conte

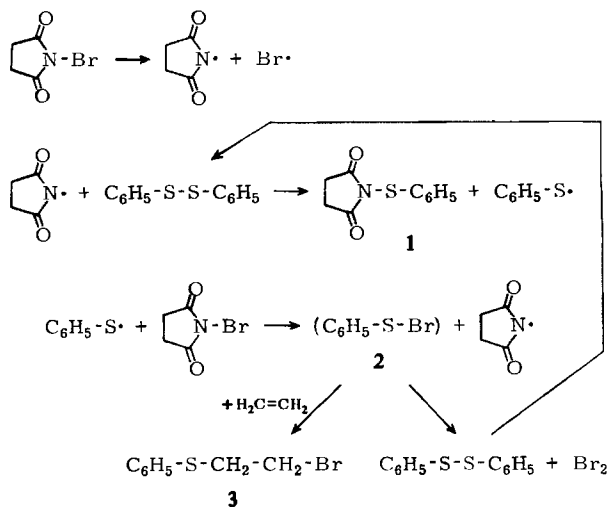
Über die Reaktion von *N*-Brom-imiden mit Disulfiden zu Sulfenimiden

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven, Siegkreis

(Eingegangen am 6. Oktober 1966)

Durch Reaktion von *N*-Brom-imiden bzw. 3-Brom-hydantoinen mit Disulfiden werden zahlreiche Sulfenimide in hohen Ausbeuten erhalten. Der radikalische Reaktionsablauf wird diskutiert.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über Folgeprodukte von insektiziden Disulfiden interessierten wir uns für die Reaktion von *N*-Halogeniden mit Disulfidbrücken. Durch homolytische Spaltung von Disulfiden durch Cyanisopropylradikale¹⁾ oder Phenylradikale²⁾ bilden sich Thioäther. In einer Notiz über die Einwirkung von *N*-Bromsuccinimid (NBS) auf Diaryl-disulfide im Verhältnis 1:1 hat Groebel³⁾ die Bildung von *N*-Arylmercapto-succinimiden und Phenylschwefelbromid festgestellt. Wir fanden, daß durch Erhitzen der Reaktionspartner NBS und Disulfid in Benzol im Molverhältnis 1:0.5 die Reaktion quantitativ abläuft und als Reaktionsprodukte lediglich das Sulfenimid **1** und Brom entstehen. Für den Reaktionsablauf lassen sich daher folgende Zwischenstufen formulieren:



*) Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium.

1) U. Schmidt und A. Müller, Liebigs Ann. Chem. 672, 90 (1964).

2) W. A. Pryor und P. K. Platt, J. Amer. chem. Soc. 85, 1496 (1963).

3) W. Groebel, Chem. Ber. 93, 284 (1960).

Die Reaktion wird gestartet durch ein Imidradikal. Radikalbildner wie z. B. Peroxide oder UV-Licht sind nicht notwendig⁴, jedoch beschleunigen sie die Reaktion. Spaltung der Disulfidbrücke durch das Imidradikal führt zum Sulfenimid **1**. Als Zwischenprodukt bildet sich weiterhin das Sulfenylbromid **2**, das in Disulfid und Brom zerfällt. Das Disulfid geht wieder in die Reaktion ein. Durch Einleiten von Äthylen während der Reaktion läßt sich das Zwischenprodukt **2** durch Bildung von Bromäthylphenylsulfid **3** nachweisen.

Eine Ausnahme bildet die Reaktion von Imidradikalen mit Dibenzyldisulfid. Hier zerfällt das zu **2** analoge Zwischenprodukt — Benzylschwefelbromid — nicht in Disulfid und Brom, sondern in Benzylbromid und Schwefel. Damit ist ein halbes Mol Disulfid der Reaktion entzogen. Für einen quantitativen Umsatz ist daher ein Molverhältnis Bromid: Benzyldisulfid von 1:1 notwendig.

Die Reaktion läßt sich auf andere Bromimide wie *N*-Brom-glutarimid, -phthalimid oder 3-Brom-hydantoine übertragen⁵. Die Tabellen 1—4 geben eine Übersicht über die erhaltenen neuen Sulfenimide.

Beschreibung der Versuche

Verfahren A: N-Benzylmercapto-succinimid

Ein Gemisch von 8,9 g (0,05 Mol) *N*-Brom-succinimid und 12,3 g (0,05 Mol) Dibenzyl-disulfid in 100 ccm absol. Benzol wird 40 Min. bei Siedetemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Das rotgefärbte Reaktionsgemisch wird nach Erkalten mit *n*-Hexan versetzt, die abgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 10 g *N*-Benzylmercapto-succinimid (90%), Schmp. 165—166°.

Das Filtrat wird eingeeengt und der Rückstand i. Vak. destilliert: 7,5 g (88%) Benzylbromid vom Sdp.₁₁ 77—80°. Schwefel wird im Destillationsrückstand nachgewiesen.

Verfahren B: N-Phenylmercapto-succinimid

17,8 g (0,1 Mol) *N*-Brom-succinimid und 10,9 g (0,05 Mol) Diphenyl-disulfid werden in 100 ccm absol. Benzol 30 Min. bei Siedetemperatur erhitzt. Nach Zugabe von *n*-Hexan scheiden sich aus der dunkelroten Lösung Kristalle aus, die abfiltriert, mit Hexan gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert werden. Ausb. 19,7 g *N*-Phenylmercapto-succinimid (95%), Schmp. 116°.

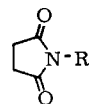
Zum Nachweis des Broms werden dem roten Filtrat 10 ccm Cyclohexen zugegeben und nach kurzer Zeit das Reaktionsgemisch verdampft. Aus dem Rückstand lassen sich durch Vak.-Destillation 7,2 g (60%) 1,2-Dibrom-cyclohexan vom Sdp.₁₁ 99—101° gewinnen.

Nachweis von Phenylschwefelbromid: In ein Gemisch von 17,8 g (0,1 Mol) *N*-Brom-succinimid und 21,8 g (0,1 Mol) Diphenyl-disulfid in 100 ccm absol. Benzol wird bei Siedetemperatur während 30 Min. Äthylen eingeleitet. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit *n*-Hexan versetzt, die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 20 g *N*-Phenylmercapto-succinimid (97%), Schmp. 116°. Das Filtrat wird ein-

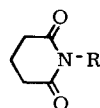
⁴ Dies gilt für das Lösungsmittel Benzol. In z. B. CCl₄ ist die Verwendung von Beschleunigern zweckmäßig. Die Beschleunigung der Reaktion durch Radikalbildner spricht für eine homolytische Spaltung und einen radikalischen Reaktionsablauf und gegen eine heterolytische Spaltung.

⁵ Die Reaktion von Nitrodiphenyl-disulfiden mit *N*-Brom-imiden zu Sulfenimiden gelang bisher nicht.

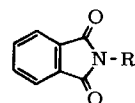
geengt und der Rückstand destilliert, wobei 19.5 g (90%) [2-Brom-äthyl]-phenyl-sulfid⁶⁾ vom Sdp.₁₀ 129–130° erhalten werden.

Tab. 1. Reaktion von *N*-Brom-succinimid mit Disulfiden

R	Molverhältnis von <i>N</i> -Brom-imid zu Disulfid (Verfahren)	Reaktionszeit (Min.)	% Ausb. Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
C ₆ H ₅ -S-	1: 0.5 (B)	30	95 116°	C ₁₀ H ₉ NO ₂ S (207.3)	Ber. 57.94 Gef. 58.00	4.37 4.60	6.76 6.50
C ₆ H ₅ -CH ₂ -S-	1: 1 (A)	30	90 165–166°	C ₁₁ H ₁₁ NO ₂ S (221.2)	Ber. 59.75 Gef. 59.40	5.01 5.20	6.33 6.10

Tab. 2. Reaktion von *N*-Brom-glutarimid mit Disulfiden

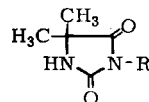
R	Molverhältnis von <i>N</i> -Brom-imid zu Disulfid (Verfahren)	Reaktionszeit (Min.)	% Ausb. Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
C ₆ H ₅ -S-	1: 0.5 (B)	60	70 95–96°	C ₁₁ H ₁₁ NO ₂ S (221.2)	Ber. 59.75 Gef. 59.80	5.01 5.00	6.33 6.70
C ₆ H ₅ -CH ₂ -S-	1: 1 (A)	60	71 106–107°	C ₁₂ H ₁₃ NO ₂ S (235.2)	Ber. 61.25 Gef. 61.00	5.57 5.90	5.96 5.80

Tab. 3. Reaktion von *N*-Brom-phthalimid mit Disulfiden

R	Molverhältnis von <i>N</i> -Brom-imid zu Disulfid (Verfahren)	Reaktionszeit (Min.)	% Ausb. Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
C ₆ H ₅ -CH ₂ -S-	1: 1 (A)	30	80 167–168°	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂ S (269.3)	Ber. 66.89 Gef. 66.50	4.11 4.20	5.20 5.30
C ₆ H ₅ -S-	1: 0.5 (B)	30	90 165–166°	C ₁₄ H ₉ NO ₂ S (255.3)	Ber. 65.87 Gef. 66.20	3.55 3.70	5.48 5.10
<i>o</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ -S-	1: 0.5 (B)	15	90 170–175°	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂ S (269.3)	Ber. 66.89 Gef. 66.60	4.11 4.20	5.20 5.10
<i>m</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ -S-	1: 0.5 (B)	5	95 136–137°	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂ S (269.3)	Ber. — Gef. —	— —	5.20 5.40
<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ -S-	1: 0.5 (B)	5	95 199–200°	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂ S (269.3)	Ber. — Gef. —	— —	5.20 5.25
<i>p</i> -F-C ₆ H ₄ -S-	1: 0.5 (B)	30	90 202–203°	C ₁₄ H ₉ FNO ₂ S (273.2)	Ber. 61.55 Gef. 61.50	2.95 3.00	5.12 5.60
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -S-	1: 0.5 (B)	15	90 179–180°	C ₁₄ H ₈ ClNO ₂ S (289.7)	Ber. — Gef. —	— —	4.83 5.02
<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ -S-	1: 0.5 (B)	30	70 187–188°	C ₁₄ H ₈ BrNO ₂ S (334.2)	Ber. 50.40 Gef. 50.31	2.70 2.41	4.20 4.19
H ₃ C-[CH ₂] ₁₀ -CH ₂ -S-	1: 0.5 (B)	10	85 71–72°	C ₂₀ H ₂₉ NO ₂ S (347.5)	Ber. 69.13 Gef. 69.50	8.41 8.10	4.03 4.00

⁶⁾ *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.* (Erf. H. Hahl), Dtsch. Reichs-Pat. 406 151 vom 14. 11. 1924, C. 1925 I, 1533.

Tab. 4. Reaktion von 5,5-Dimethyl-3-brom-hydantoin (bzw. 5,5-Diphenyl-3-brom-hydantoin*) mit Disulfiden



R	Molverhältnis von <i>N</i> -Brom-imid zu Disulfid (Verfahren)	Reaktions- zeit (Min.)	% Ausb. Schmp.	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
C ₆ H ₅ -CH ₂ -S-	1:1	10	80	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (150.3)	Ber. 57.57	5.63	11.2
	(A)		125-126°		Gef. 57.90	6.00	11.6
C ₆ H ₅ -S-	1:0.5	10	90	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (236.3)	Ber. 57.94	4.68	8.13
	(B)		106-107°		Gef. 56.60	4.70	8.40
<i>o</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ -S-	1:0.5	15	80	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (250.3)	Ber. 57.57	5.63	11.20
	(B)		111-112°		Gef. 58.00	6.00	11.10
<i>m</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ -S-	1:0.5	10	80	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (250.3)	Ber. —	—	11.20
	(B)		90-91°		Gef. —	—	11.00
<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ -S-	1:0.5	10	80	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (250.3)	Ber. —	—	11.20
	(B)		110-111°		Gef. —	—	11.10
<i>p</i> -F-C ₆ H ₄ -S-	1:0.5	30	78.7	C ₁₁ H ₁₁ FN ₂ O ₂ S (254.3)	Ber. 52.00	4.36	11.00
	(B)		94-95°		Gef. 52.40	4.40	11.00
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -S-	1:0.5	10	81	C ₁₁ H ₁₁ ClN ₂ O ₂ S (270.7)	Ber. 48.80	4.09	10.35
	(B)		128-129°		Gef. 48.40	4.30	10.00
-Br-C ₆ H ₄ -S-	1:0.5	10	80	C ₁₁ H ₁₁ BrN ₂ O ₂ S (315.1)	Ber. 41.93	3.51	8.89
	(B)		136-137°		Gef. 42.20	3.80	8.90
*C ₆ H ₅ -CH ₂ -S-	1:1	30	90	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ S (374.4)	Ber. 70.57	4.84	7.48
	(A)		141-142°		Gef. 70.80	5.20	7.50

[421/66]