

Hermann Beecken¹⁾

Die Darstellung aromatischer $N^1.N^2$ -Disulfinyl-1.2-diamine, gleichzeitig ein Beitrag zum Mechanismus der Piazhthiol- und basenkatalysierten Bildung von Naphtho[1.8-*cd*][1.2.6]thiadiazin

(Eingegangen am 10. Januar 1967)

Aromatische 1.2-Diamine geben mit Thionylchlorid in guten Ausbeuten die $N^1.N^2$ -Disulfinyl-Verbindungen **2a—e**. Piazhthiole **3a—e** entstehen aus ihnen erst durch partielle Hydrolyse über ihre tiefroten, relativ langlebigen Monosulfinyl-Derivate **5**. Der katalytische Einfluß tertiärer Basen auf den Verlauf der Reaktionen von Thionylchlorid und $R-NSO$ ($R = C_6H_5$ und $C_6H_5SO_2$) mit *o*- und *peri*-Diaminen wird ausführlich diskutiert und mechanistisch gedeutet.

Im Zusammenhang mit der Darstellung²⁾ von Naphtho[1.8-*cd*][1.2.6]thiadiazin (**14**) und 2.1.3-Benzthiadiazolen (Piazhthiolen) suchten wir letztere zu Vergleichszwecken nach *Michaelis* und *Bunrock*³⁾ aus den *o*-Diaminen und Thionylchlorid darzustellen. Nach bisheriger Kenntnis^{4,5)} reagieren nur *m*- und *p*-Diamine mit Thionylchlorid zu $N^1.N^2$ -Disulfinyl-diaminen, *o*-Diamine dagegen ausnahmslos unter Ringschluß zu Piazhthiolen. Nach Untersuchungen russischer Autoren^{6—9)} erfolgt die Cyclisierung langsam und mit Ausbeuten, die selten 80% erreichen; sie wird durch Zusatz tertiärer Basen^{9,10)} beschleunigt, gleichzeitig steigen die Ausbeuten. Diese Basenkatalyse wird damit erklärt⁹⁾, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die nur geringe Konzentration an freiem *o*-Diamin als Folge der Schwerlöslichkeit seines Hydrochlorids in unpolaren Lösungsmitteln bestimmt wird und daß die zugesetzte Base diese Blockierung durch Freisetzen des Diamins aufhebt.

Wir fanden bei einer Reihe aromatischer *o*-Diamine **1a—e**, daß sie mit Thionylchlorid unter den üblichen Bedingungen keine Piazhthiole **3a—e**, sondern in hohen Ausbeuten (60—94%) die unbekanntenen $N^1.N^2$ -Disulfinyl-*o*-diamine **2a—e** liefern.

1) Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.

2) H. Beecken, Chem. Ber. 100, 2164 (1967), vorstehend.

3) A. Michaelis und A. Bunrock, Liebigs Ann. Chem. 274, 253 (1893).

4) A. Dorlars in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XI 2, S. 738 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958.

5) G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla und A. Trede, Angew. Chem. 74, 135 (1962).

6) A. M. Khaletskii und V. G. Pesin, J. allg. Chem. (russ.) 20 (82), 1914 (1950), C. 1951 II, 220.

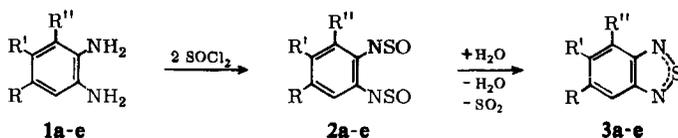
7) L. S. Efros und R. M. Lewit, J. allg. Chem. (russ.) 23 (85), 1552 (1953), C. 1954, 9280; ebenda 25 (87), 199 (1955), C. 1956, 3867.

8) A. M. Khaletskii und V. G. Pesin, J. allg. Chem. (russ.) 24 (86), 133 (1954), C. 1954, 9515.

9) V. G. Pesin, A. M. Khaletskii und Chi-Chun Chao, J. allg. Chem. (russ.) 27 (89), 1570 (1957), C. 1959, 6131; engl.: J. gen. Chem. USSR 27, 1643 (1957).

10) A. M. Khaletskii, V. G. Pesin und Chi-Chun Chao, Ber. Akad. Wiss. USSR 106, 88 (1956), C. 1956, 9990.

Diese Verbindungen bilden goldgelbe, **2e** orangefarbene, gegen Feuchtigkeit empfindliche Kristalle. Ihre Konstitution wurde durch Elementaranalysen und spektroskopische Untersuchungen sowie durch Hydrolyse zu Gemischen der Ausgangsbasen **1a–e** mit den entsprechenden Piazhthiolen **3a–e** gesichert.



	R	R'	R''
a	H	H	H
b	CH ₃	H	H
c	Cl	H	H
d	NO ₂	H	H
e	H	Benzo-Anelland statt R', R''	

Fast alle späteren Autoren haben nach *Michaelis'* Vorbild zur Aufarbeitung der Reaktionsprodukte mit Wasserdampf destilliert und so die zumeist leichtflüchtigen Piazhthiole isoliert, oder aber es wurde aus Wasser oder Alkoholen umkristallisiert. Wir haben daher reines **2a** unter verschiedenen Bedingungen hydrolysiert und das Ausbeuteverhältnis ermittelt (Tab. 1).

Tab. 1. Hydrolyse von **2a** zu **1a** und **3a** unter verschiedenen Bedingungen

Bedingungen	% 1a	% 3a
Rühren in Wasser bei 70°	78	21
Wasserdampfdestillation	36	64
Luftfeuchtigkeit 20–25°	27	73

Man erkennt, daß die Begrenzung der Ausbeute an **3a–e** beim *Michaelis*sehen Verfahren seine Ursache in der Rückbildung von Ausgangsmaterial durch die Art der Aufarbeitung findet, da die Piazhthiole als solche im Reaktionsansatz höchstens in geringen Mengen¹¹⁾ vorliegen.

Die hohe Ausbeute an **3a** bei der Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß Wasser die Piazhthiolbildung aus **2a** nur katalysiert, während zur Bildung von **1a** zwei Moleküle verbraucht werden.

Bei der Hydrolyse von **2a** tritt stets eine tiefrote Färbung auf. Diese wurde auch von anderer Seite gelegentlich erwähnt, so bei der Darstellung von Piazhthiolen aus den *o*-Diaminen mittels *N*-Sulfinyl-anilin^{9,10,13)} oder Thionylchlorid in Gegenwart

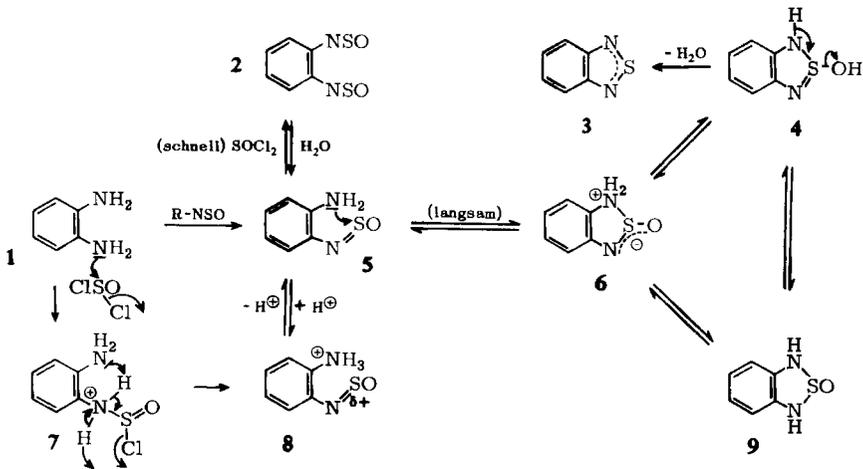
¹¹⁾ Eine reale Ausnahme bildet nach der Versuchsbeschreibung das schwach basische 2.3-Diamino-naphthochinon-(1.4), das unmittelbar zu Naphthothiadiazol-chinon¹²⁾ führte.

¹²⁾ R. Neff und O. Bayer, Chem. Ber. **90**, 1141 (1957).

¹³⁾ V. G. Pesin, A. M. Khaletskii und Chi-Chun Chao, J. gen. Chem. USSR (engl.) **27**, 1648 (1957); C. **1959**, 6132.

tertiärer Basen^{9,10}, ferner von uns²⁾ bei der Reaktion von *N*-Sulfinyl-benzolsulfonamid mit 1,8-Diamino-naphthalin (**10**) und bei der Thermochromie des so hergestellten cyclischen Schwefligsäurediamids **13**. Im letzten Fall konnten wir durch Abfangen der thermochromen Form als Norbornen-Addukt zeigen, daß es sich bei dieser um 1-Amino-8-sulfinylamino-naphthalin handelt. Analog deuten wir die Rotfärbungen auch in der *o*-Phenylendiamin-Reihe als zuverlässigen Hinweis auf die Existenz eines relativ langlebigen *o*-Amino-*N*-sulfinyl-anilin-Zwischenproduktes **5**. Diese Annahme steht durchaus mit der nach spektroskopischen Untersuchungen^{14,15} an substituierten *N*-Sulfinyl-anilinen für **5** zu erwartenden Lichtabsorption im Einklang.

Bei der Umsetzung von **1** mit Thionylchlorid in Abwesenheit von Basen haben wir niemals Rotfärbung beobachten können. Sieht man einmal davon ab, daß solche Ansätze ohnehin nach kurzer Zeit mit Chlorwasserstoff gesättigt sind, so darf man erwarten, daß aus **1** und Thionylchlorid wegen der Möglichkeit der cyclischen Protonenverschiebung über **7** unmittelbar **8** entsteht und nicht zuerst **5**. **8** hat wegen der



Positivierung^{5,14,15} des Schwefelatoms in *N*-Sulfinyl-anilinen nur nach Abspaltung eines Protons eine Möglichkeit zur Cyclisierung. Die Natur des Mediums gestattet aber nur minimale Konzentrationen an **5**. Da **5** nur langsam cyclisiert, dominiert die schnelle Reaktion **5** \rightarrow **2**.

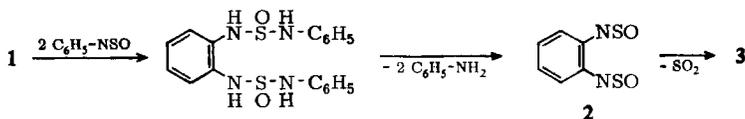
Bei Anwesenheit tertiärer Basen bzw. bei Verwendung von *N*-Sulfinyl-anilin ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) oder -benzolsulfonamid ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$) in inerten Lösungsmitteln wird dagegen **8** rasch deprotoniert bzw. gar nicht gebildet, so daß es in diesen Fällen sichtbar zur Anhäufung von **5** kommt. Die hohe Lebensdauer von **5** läßt es nun durchaus wahrscheinlich werden, daß es von dem System Thionylchlorid/tert. Base und auch von $\text{R}-\text{NSO}$ (insbesondere mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$) angegriffen wird, bevor es zur Cy-

¹⁴ G. Leandri und A. Mangini, Spectrochim. Acta **1959**, 421, C. 1959, 2741.

¹⁵ G. Kresze und H. Smalla, Chem. Ber. **92**, 1042 (1959).

clisierung kommt. Bei $R\text{-NSO}$ als Reaktant sieht man voraus, daß mit $R = \text{C}_6\text{H}_5$ sich ein „Umsulfinylierungs⁵⁾-Gleichgewicht“ der Art $5 + R\text{-NSO} \rightleftharpoons 2 + R\text{-NH}_2$ einstellt, aus dem Cyclisierung zu **6** usw. erfolgt. Mit $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ läge das Gleichgewicht ganz auf der Seite von **2**. Diese Frage ist experimentell noch nicht an **1** untersucht. Beim 1,8-Diamino-naphthalin (**10**) fanden wir²⁾, daß ausschließlich das cyclische Schwefligsäurediamid **13** entstand, allerdings unter der ungünstigen Bedingung tropfenweiser Zugabe der Lösung von $R\text{-NSO}$. Im System Thionylchlorid/Pyridin und **1** findet nach unserer Beobachtung mit Sicherheit eine weitere Sulfinylierung von **5** statt. Man erhielt bei 20° nach Abklingen der Rotfärbung eine gelbe Lösung, aus der neben Pyridin-hydrochlorid gelbe Kristalle ausfielen. Die abgesaugte Kristallmasse färbte sich bei Luftfeuchtigkeitszutritt rot und lieferte nach Wasserdampfdestillation **3**, enthielt demnach eine gewisse Menge **2**.

Für die Piazhthiolbildung aus **1** mit $R\text{-NSO}$ ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) wurde vor einiger Zeit⁹⁾ folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Dabei sah man im Energiegewinn des Übergangs $2 \rightarrow 3$ die treibende Kraft der Gesamtreaktion. Dem hat kürzlich schon *Dietz*¹⁶⁾ die Isolierung eines cyclischen Schwefligsäurediamids **15** aus 1,2-Diamino-naphthalin und *N*-Sulfinyl-anilin entgegeng gehalten. Wir haben mit der Darstellung von reinem **2** die entscheidende Zwischenstufe dieses Mechanismus isoliert und finden, daß die Verbindung in siedendem Benzol, auch in Gegenwart von Triäthylamin, keine nennenswerte Schwefeldioxid-Abspaltung erleidet und im Vakuum unzersetzt destillierbar ist. Der von uns postulierte Mechanismus stützt sich dagegen auf die Tatsache, daß die in ihm als isolierbar anzusehenden Zwischenstufen (**2**, **5**, **9**) in der Benzol- oder Naphthalin-Reihe entweder isoliert oder durch Abfang mit Sicherheit nachgewiesen sind.*)

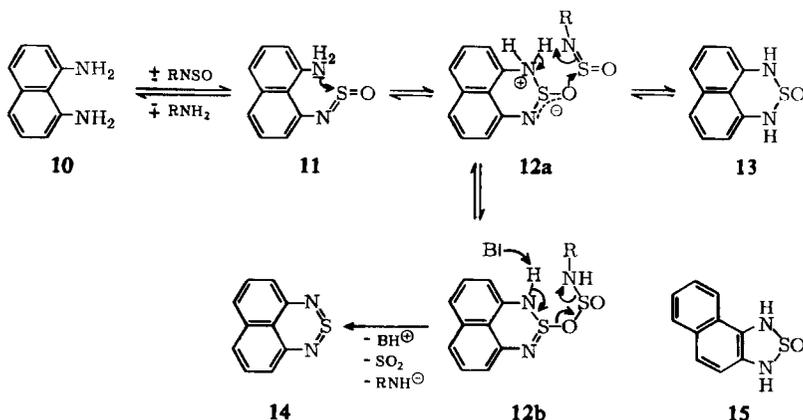
Zum Mechanismus der Basenkatalyse

Bei der Darstellung von Piazhthiolen und Naphtho[1.8-*cd*][1.2.6]thiadiazin (**14**) aus den Diaminen und *N*-Sulfinyl-aminen $R\text{-NSO}$ ($R = \text{C}_6\text{H}_5$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$) ist ein großer katalytischer Einfluß tertiärer Basen auf die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet worden^{12,16,2)}, der sich besonders augenfällig bei der Darstellung von **14** zeigt: **10** setzt sich bei 20° in Pyridin mit *N*-Sulfinyl-anilin zu **13** um, in Triäthylamin dagegen mit hoher Ausbeute zu **14**. *N*-Sulfinyl-benzolsulfonamid erzeugt dagegen in beiden Medien **14**. Ohne Basenzusatz geben beide *N*-Sulfinyl-amine in siedendem Benzol ausschließlich **13**, obwohl sich dieses unter solchen Bedingungen über **12a** mit der ringoffenen roten Form **11** im Thermochromiegleichgewicht befindet.

Nach unserer Meinung gestattet der folgende Mechanismus eine zwanglose Deutung aller bisherigen Beobachtungen an diesem Reaktionssystem:

*) Vgl. hierzu auch die Korrekturanmerkung auf S. 2177.

16) *R. Dietz*, Chem. Communications (Chem. Soc. [London]) 1965, Nr. 4, S. 57.



Die Zwischenverbindung **12b**, die sich mit beiden Ausgangsverbindungen **13** und **10** in Abwesenheit von Basen B im Gleichgewicht befindet, zerfällt irreversibel zu **14**, wenn die Protonenaffinität der Base und die Stabilität des zu eliminierenden Anions RNH^\ominus zueinander im rechten Verhältnis stehen. Bei dem stabilen Benzolsulfonamid-Anion genügt die Förderung seines Austritts durch Pyridin-Angriff am heterocyclischen Proton, beim sehr viel basischeren Anilin-Anion bedarf es dazu des Triäthylamins. Nach den Angaben von *Behringer* und *Leiritz*¹⁷⁾ ist in der Hitze auch Pyridin ausreichend für die Bildung von **14**. Das wird damit zu begründen sein, daß die Stabilität von **12b** sicher sehr temperaturabhängig ist. Dehnt man dieses Schema auch auf die Bildung der Piazhiole aus, so kommt als weiteres entscheidendes Moment zu den genannten Gesichtspunkten noch die größere Stabilität des zu **14** analogen Endproduktes hinzu.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden in zugeschmolzenen Kapillaren bestimmt. Die IR-Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff mit dem Perkin-Elmer-Gerät 421, die UV-Spektren mit einem Cary-14-Spektrophotometer in Cyclohexan-Lösung gemessen. Die Molekulargewichte von **2a–e** wurden massenspektrometrisch bestimmt und entsprachen den theoretischen Werten. Die zum Umkristallisieren von **2a–e** verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet.

*N*¹.*N*²-Disulfinyl-*o*-phenyldiamin (**2a**): Zu 54.0 g (0.50 Mol) *o*-Phenyldiamin (**1a**) in 400 ccm Benzol fügt man unter Rühren und Kühlen 196 ccm Thionylchlorid (2.7 Mol), das zuvor mit 100 ccm Benzol verdünnt worden ist, und erhitzt das breiige Gemisch im Wasserbad zum Rückfluß. Die schon in der Kälte gelbliche Masse verflüssigt sich unter starker Chlorwasserstoff-Entwicklung, und man erhält allmählich eine intensiv goldgelbe Lösung. Nach Ende der Gasentwicklung (ca. 2.5 Stdn.) wird die Hauptmenge des Benzols und überschüss. Thionylchlorids bei Normaldruck abdestilliert und die Restlösung unter Fernhalten von Feuchtigkeit filtriert. Sie liefert schon jetzt auf Zugabe von trockenem Petroläther goldgelbe derbe

¹⁷⁾ *H. Behringer* und *K. Leiritz*, Chem. Ber. **98**, 3196 (1965).

Spieße von **2a**, wird aber vorteilhaft zuvor durch Destillation gereinigt. Man erhält 93,0 g (93 %) **2a** vom Sdp._{0,001} 72–74° als goldgelbes, durchkristallisierendes Öl. Aus Benzol/Petroläther gelbe Stäbchen vom Schmp. 56–57°.

$C_6H_4N_2O_2S_2$ (200.2) Ber. C 35.99 H 2.01 N 13.99 S 32.03
Gef. C 36.19 H 2.36 N 14.03 S 32.21

UV: vgl. Tab. 2. IR-Spektrum¹⁸⁾: ν_{NSO} (symm.) 1166/cm.

2a ist recht feuchtigkeitsempfindlich und nimmt an der Luft oder beim Reiben zwischen den Fingern sogleich oberflächlich eine tiefrote Färbung (**5**) an, gleichzeitig nimmt man einen intensiven Geruch von Schwefeldioxid und Piazhthiol wahr. Mit Abklingen der Rotfärbung tritt der Schwefeldioxid-Geruch deutlich in den Hintergrund.

Hydrolyse von **2a**

a) 9,0 g (45 mMol) umkristallisiertes **2a** werden mit 90 ccm Wasser versetzt und unter Rühren langsam aufgeheizt. Zwischen 50 und 60° schmilzt **2a** und färbt sich intensiv rot. Bei 70° setzt lebhaftes Schwefeldioxid-Entwickeln ein, und es dauert länger als 30 Min., bis sich die Hauptmenge des Öls in Wasser aufgelöst und vollständig entfärbt hat. Beim Erkalten scheidet sich das Piazhthiol **3a** zuerst ölig, dann kristallin ab. Man vollendet die Kristallisation durch Eiskühlung und saugt **3a** ab: Ausb. 1,3 g (21 %) **3a** vom Schmp. und Misch-Schmp. 43–44° (Lit.³⁾: 44°). Die Mutterlauge hinterläßt nach Abziehen des Wassers i. Wasserstrahlvak. 3,8 g (78 %) **1a** vom Schmp. und Misch-Schmp. 101–103° (Lit.: 102–103°).

b) 4,1 g (20,5 mMol) kristallisiertes **2a** werden pulverisiert und bei Raumtemp. in einer flachen Schale (Durchmesser 10 cm) offen der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Nach wenigen Minuten tritt Rotfärbung und Geruch von Schwefeldioxid und Piazhthiol auf. Nach zwei Tagen sind noch 2,2 g gelbliche Substanz vorhanden, vom 9. Tag bis zum 17. Tag beträgt das Gewicht des zurückgebliebenen hellbraunen, geruchfreien Pulvers konstant 0,60 g (27 %, Schmp. 99–102°). Man sublimiert es bei 10⁻² Torr/120° und erhält 0,55 g **1a** als farblose Quader vom Schmp. und Misch-Schmp. 103–104°. Zurück bleiben 0,05 g schwarzbrauner Teer (Autoxydationsprodukte von **1a**). Die Ausbeute an flüchtigem **3a** wird aus der Gewichtsabnahme berechnet.

c) 16,4 g (82 mMol) kristallisiertes **2a** werden in eine in Betrieb befindliche Wasserdampfdestillationsapparatur auf einmal eingetragen. Nach 20 Min. ist alles Piazhthiol und Schwefeldioxid herausdestilliert. Der Blaseninhalt wird i. Vak. zur Trockene eingedampft. Rückstand 3,2 g (36 %) bräunliche Prismen von **1a** (Schmp. und Misch-Schmp. 101–103°). Aus dem Destillat kristallisieren über Nacht (Kühlschrank) 5,6 g **3a**, das Filtrat gibt nach Sättigen mit Natriumchlorid und Ausäthern weitere 0,3 g. Ausb. 5,9 g **3a** (53 %) ²⁰⁾ vom Schmp. und Misch-Schmp. 40–43°.

$N^1.N^2$ -Disulfinyl-4-methyl-phenylendiamin-(1,2) (**2b**): Wird analog **2a** aus 61,1 g (0,5 Mol) 4-Methyl-phenylendiamin-(1,2) (**1b**)/400 ccm trockenem Benzol und 73 ccm (0,1 Mol) Thionylchlorid/100 ccm Benzol erhalten. Destillation des Rohproduktes i. Hochvak. ergibt 100,5 g (94 %) goldgelbes **2b** vom Sdp._{0,01} 90–95° und Schmp. 72–73° (gelbe Nadeln, aus Petroläther).

$C_7H_6N_2O_2S_2$ (214.3) Ber. C 39.24 H 2.82 N 13.08 S 29.93
Gef. C 39.37 H 2.85 N 13.21 S 30.16

¹⁸⁾ Die asymm. Valenzschwingung wird wegen starker Überlagerung¹⁹⁾ mit mehreren Banden nicht angeführt, da eine sichere Zuordnung nicht ohne weiteres möglich ist.

¹⁹⁾ G. Kresze und A. Smalla, Chem. Ber. **94**, 450 (1961).

²⁰⁾ Die Angabe in Tab. 1 stützt sich auf die Ausbeute an **1a**, da dieses zuverlässiger quantitativ erfaßt werden kann.

4-Chlor-N¹.N²-disulfinyl-phenylendiamin-(1.2) (**2c**): 8.0 g (56 mMol) *4-Chlor-phenylendiamin-(1.2)* (**1c**) werden in 100 ccm Benzol mit 22 ccm (0.3 Mol) *Thionylchlorid* umgesetzt. Man verfährt wie bei **2a** und erhält nach Filtrieren und Abziehen des überschüss. Thionylchlorids und des Lösungsmittels i. Vak. **2c** als gelben, kristallisierenden Rückstand vom Schmp. 75–77°. Ausb. 8.0 g (60%). Aus Petroläther (zweimal) goldgelbe Nadeln vom Schmp. 82–83°.

$C_6H_3ClN_2O_2S_2$ (234.7) Ber. C 30.71 H 1.29 N 11.94 S 27.33

Gef. C 30.92 H 1.41 N 12.05 S 27.86

IR: ν_{NSO} (symm.) 1166/cm.

Bei der Hydrolyse entsteht **3e** vom Schmp. und Misch-Schmp. 55–57° (Lit.¹⁰): 57.5°).

4-Nitro-N¹.N²-disulfinyl-phenylendiamin-(1.2) (**2d**): 8.0 g (52 mMol) *4-Nitro-phenylendiamin-(1.2)* (**1d**) in 100 ccm Benzol geben mit 15 ccm (0.2 Mol) *Thionylchlorid* — wie vorstehend — nach Ende der Reaktion, Filtration und Abdestillieren i. Vak. zur Trockene einen kristallisierten Rückstand, der beim Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther in zwei Fraktionen 10.5 g (82%) **2d** liefert; gelbe Prismen vom Schmp. 65–67°.

$C_6H_3N_3O_4S_2$ (245.2) Ber. C 29.38 H 1.23 N 17.14 S 26.15

Gef. C 30.54 H 1.71 N 17.43 S 26.06

Hydrolyse durch Wasserdampfdestillation bildet das tiefrote Ausgangsamin **1d** und **3d** (Schmp. und Misch-Schmp. 127–128°; Lit.⁸): 127–128°).

N¹.N²-Disulfinyl-naphthylendiamin-(1.2) (**2e**): 79.1 g (0.5 Mol) frisch destilliertes *Naphthylendiamin-(1.2)* (**1e**) in 400 ccm getrocknetem Benzol werden unter Rühren mit einem Gemisch von 100 ccm (1.37 Mol) *Thionylchlorid* und 100 ccm Benzol versetzt. Nach ca. 3stdg. Kochen unter Rückfluß ist die Chlorwasserstoff-Entwicklung beendet, man filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß, dampft i. Vak. zur Trockene ein und destilliert den kristallinen Rückstand i. Vak. Gelborangefarbenes Destillat, das sofort kristallisiert: 78.5 g (63%) **2e** vom Sdp._{0.001} 129–130°. Aus Petroläther gelborangefarbene Prismen vom Schmp. 103–104°.

$C_{10}H_6N_2O_2S_2$ (250.3) Ber. C 47.98 H 2.42 S 25.62 Gef. C 47.85 H 2.71 S 25.60

Tab. 2. UV-Maxima von **2a–e** und einigen weiteren *N*-Sulfinyl-aminen zum Vergleich. Lösungsmittel Cyclohexan. λ_{max} in μ ; log ϵ -Werte in Klammern

2a		350/360 ^{a)} (3.90)		314 (4.09)	237 (3.90)	
2b		360/370 ^{a)} (3.97)		318 (4.13)	242 (3.97)	
2c		360/370 ^{a)} (3.97)		318 (4.12)	247 (4.04)	241 (4.05)
2d				302 ^{b)} (4.08)	230/235 ^{a)} (4.04)	
C_6H_5NSO				315 (4.00)	231 (3.75)	
α - $C_{10}H_7NSO$	400/405 ^{a)}	385 (4.05)			269 (4.10)	220 (4.62)
β - $C_{10}H_7NSO$		380/385 ^{a)}	336 (4.23)	283 (4.21)	274 (4.21)	217 (4.71)
2e	415 (3.89)		341 (4.24)	283 (4.17)	223 (4.66)	

a) Schulter. b) Besonders breite Bande.

Die längstwelligen Maxima von **2a**, **2b** und **2c** weisen im Vergleich mit *N*-Sulfinyl-anilin eine intensive längerwellige Schulter auf. Aus der sich andeutenden Aufspaltung zu einer Doppelbande kann man nach den Untersuchungen von *Leandri* und *Mangini*¹⁴⁾ am 2- und 3-Methoxy-*N*-sulfinyl-anilin folgern, daß die *ortho*-ständigen *N*-Sulfinylamino-Gruppen als unabhängige Chromophore mit den Aromaten in Wechselwirkung stehen.

Anm. b. d. Korr.: Inzwischen wurden wir noch auf eine Arbeit von *Y. F. Shealy, J. D. Clayton* und *J. A. Montgomery*, *J. org. Chemistry* **27**, 2154 (1962), aufmerksam, in der die Isolierung eines **5** entsprechenden — durch geringe Basizität der *ortho*-ständigen Aminogruppen stabilisierten — Zwischenproduktes, des *4.6-Diamino-5-sulfinylamino-2-methyl-pyrimidins*, aus dem *4.5.6-Triamin* mittels *N*-Sulfinyl-anilin/Pyridin wahrscheinlich gemacht wird. Die mitgeteilten Ergebnisse von Ringschlußversuchen zum Thiadiazol-Derivat bei 90° in Pyridin (unvollständig infolge Hydrolyse durch Reaktionswasser) und in *N*-Sulfinyl-anilin/Pyridin (96% Ausb.) können als weitere Stütze unserer mechanistischen Vorstellungen angesehen werden.

[20/67]