

Wolfgang Wucherpfennig

Reaktionen mit *N*-Sulfinylverbindungen, IX¹⁾

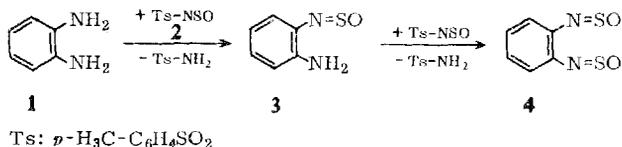
Notiz über die Sulfinylierung *o*-difunktionaler Aniline

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

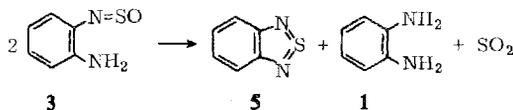
(Eingegangen am 19. September 1967)

Eine kürzlich erschienene Arbeit von *Beecken*²⁾ veranlaßt uns, unsere Ergebnisse der Sulfinylierung *o*-difunktionaler Aniline mitzuteilen.

Das von *Beecken* aus *o*-Phenylendiamin (**1**) mit Thionylchlorid dargestellte *N,N'*-Disulfinyl-*o*-phenylendiamin (**4**) erhielten wir mit 71% Reinausbeute durch Umsulfinylierung von **1** mit 2 Äquivalenten *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid (**2**) in Chloroform. **4** wurde durch die IR-, NMR- und Massenspektren identifiziert. Bei der Umsetzung von **1** mit 1 Äquivalent **2** entsteht das sehr unbeständige 2-Amino-*N*-sulfinyl-anilin (**3**), das durch IR- und NMR-Spektren identifiziert werden konnte.



Während **4** beim Erhitzen unzersetzt destilliert und nicht in Diazthiol (**5**) übergeht, ist **3** nur in Lösung in der Kälte einige Zeit haltbar. Beim Erwärmen oder in kondensierter Phase tritt Dismutation ein:



Die Bildung von **5** aus **1** mit SOCl_2 bzw. **2** verläuft damit eindeutig nicht über **4**, sondern über **3** durch dessen Cyclisierung zu einem cyclischen Sulfinyldiamid und Dehydratisierung durch überschüssige Sulfinylverbindung. Das cyclische Sulfinyldiamid ließ sich IR-spektroskopisch nicht nachweisen, so daß wir annehmen, daß es als reaktive Zwischenstufe nur in geringer Konzentration im Reaktionsgemisch vorliegt.

In diesem Zusammenhang interessierte das Verhalten anderer 2-substituierter Aniline. 2-Hydroxy-anilin reagiert mit 1 Äquivalent **2** glatt zu 2-Hydroxy-*N*-sulfinyl-anilin, das sehr beständig ist und sich destillieren läßt. Aus 2-Mercapto-anilin entstanden dagegen bereits in der Kälte eine Vielzahl von Verbindungen, die sich durch Säulenchromatographie nicht trennen ließen.

Die Reaktionsweise der *o*-substituierten Aniline hängt offensichtlich von der Nucleophilie des Substituenten ab. Ist diese gering, wie beim *o*-Hydroxy-anilin, so erfolgt normale *N*-Sulfinylierung zu einem stabilen Produkt. Die stärkere Nucleophilie der *o*-Aminogruppe zeigt

¹⁾ VIII. Mitteil.: G. Kresze und W. Wucherpfennig, Chem. Ber. 101, 365 (1968), vorstehend.

²⁾ H. Beecken, Chem. Ber. 100, 2170 (1967).

sich in der ausgeprägten Cyclisierungstendenz des normal gebildeten **3**. Die *o*-Mercaptogruppe schließlich ist dermaßen nucleophil, daß sie sofort mit einer NSO-Gruppe reagiert, wahrscheinlich bereits vor der NH_2 -Gruppe.

Ich danke Herrn Prof. G. Kresze für seine tatkräftige Förderung dieser Arbeit. Dem *Fonds der Chemie* danke ich für seine Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren in CCl_4 , NMR-Spektren (Varian A 60, innerer Standard TMS) in CDCl_3 . Die Massenspektren wurden mit dem Atlas CH 4 aufgenommen.

N,N'-Disulfinyl-*o*-phenylendiamin (**4**): In 34.8 g *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid (**2**; 160 mMol) in 50 ccm trockenem CHCl_3 werden unter Rühren 8.5 g *o*-Phenylendiamin (**1**; 79 mMol) in 150 ccm trockenem CHCl_3 getropft. Es wird 2 Stdn. gerührt, die dunkelrote Lösung abgesaugt und dreimal mit trockenem CHCl_3 gewaschen; Rückstand 24.7 g *p*-Toluolsulfonamid (90%). Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft, in 100 ccm CCl_4 aufgenommen, 3.6 g eines Gemisches aus *p*-Toluolsulfonamid und wenig **1** abfiltriert, erneut i. Vak. eingedampft und aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 11.2 g (71%), Schmp. $53-54^\circ$ (Lit.²⁾: $56-57^\circ$).

IR: $\nu_{\text{as}}(\text{NSO}) + \nu(\text{C}-\text{N})$ 1300, $\nu_{\text{s}}(\text{NSO})$ 1170/cm.

NMR: A_2B_2 -System, δ_{A} 8.01, δ_{B} 7.30 ppm.

Massenspektrum: (*: mit metastabilem Peak) 200 M, 154 M—NS, 152* M—SO, 137* 154—OH, 136* M—SO₂, 104* 152—SO, 77* 104—HCN.

2-Amino-*N*-sulfinyl-anilin (**3**): In 26.0 g **1** (240 mMol) in 350 ccm trockenem Benzol werden unter Kühlung und Rühren 52.3 g **2** (241 mMol) in 100 ccm trockenem Benzol getropft. Es wird 3 Stdn. unter Kühlung gerührt, die dunkelrote Lösung abgesaugt und das zurückbleibende *p*-Toluolsulfonamid mit trockenem Benzol bis zur Entfärbung gewaschen. Das Filtrat wird i. Vak. unterhalb von 25° Bad-Temp. eingedampft. Der rote ölige Rückstand zeigt in CCl_4 bzw. CDCl_3 das IR- bzw. NMR-Spektrum von **3**. Der Rückstand wird beim Stehenlassen bei Raumtemp. spontan heiß, entfärbt sich und gibt SO_2 ab. Die Aufarbeitung ergibt folgende Ausb.: 39.5 g *p*-Toluolsulfonamid (96%), 11.0 g **1** (42%), 16.1 g **5** (49%).

IR: $\nu_{\text{as}}(\text{NSO}) + \nu(\text{C}-\text{N})$ 1265, $\nu_{\text{s}}(\text{NSO})$ 1140, $\nu(\text{NH}_2)$ 3520 und 3420, $\delta(\text{NH}_2)$ 1615/cm.

NMR: Ar—H(6) 8.32 ppm, Ar—H(3.4.5) Multiplett bei 6.7—7.1 ppm, NH_2 bei 3.95 ppm.

2-Hydroxy-*N*-sulfinyl-anilin: Zu einer Suspension von 15.1 g *o*-Amino-phenol (139 mMol) in 250 ccm trockenem Äther läßt man unter Rühren und Kühlung 30.3 g **2** (140 mMol) in 100 ccm trockenem Äther tropfen. Es wird noch 30 Min. gerührt, abgesaugt und der Rückstand mit trockenem Äther farblos gewaschen: 14.1 g *p*-Toluolsulfonamid. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft, in 100 ccm CCl_4 aufgenommen, der Rückstand abgesaugt und mit CCl_4 farblos gewaschen: 9.0 g *p*-Toluolsulfonamid; insgesamt 23.1 g (97%). Nach Eindampfen des Filtrats i. Vak. wird aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 18.1 g (84%), orangegelbe Prismen vom Schmp. $39-40^\circ$.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{S}$ (155.2) Ber. C 46.44 H 3.25 N 9.03 Gef. C 46.58 H 3.39 N 8.76

IR: $\nu_{\text{as}}(\text{NSO}) + \nu(\text{C}-\text{N})$ 1250, $\nu_{\text{s}}(\text{NSO}) + \nu(\text{C}-\text{O})$ 1165 und 1145, $\nu(\text{OH})$ 3505/cm (intramolekulare H-Brücke, konzentrationsunabhängig).

NMR: Ar—H(6) 8.25 ppm, Ar—H(3.4.5) Multiplett bei 7 ppm, OH 6.75 ppm.

Massenspektrum: 155 M, 138* M—OH, 106 M—SOH, 78* 106—CO.