

Alexander Spasov und Georgi Demirov

Über die Darstellung von N^1 -Sulfinyl-amidrazonen und ihr Verhalten gegen Alkalilaugen

Aus dem Biochemischen Zentrallaboratorium der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

(Eingegangen am 4. August 1970)

N^1 -Sulfinyl-amidrazone $\text{Ph}-\text{C}(\text{NHPh})=\text{N}-\text{NH}\text{SOAr}(\text{Alk})$ (**3**) werden aus N^3 -Phenylbenzamidrazon (**1**) und Aryl(Alkyl)sulfinylchlorid (**2**) dargestellt. Sie werden durch Alkalilaugen quantitativ in Stickstoff, Benzylidenanilin und einige schwefelhaltige Verbindungen wie Thiophenol, dessen Disulfid und Aryl(Alkyl)sulfinsäure zersetzt. Die Reaktion ist der *McFadyen-Stevens*-Reaktion ähnlich.

On the Synthesis of N^1 -Sulfinylamidrazones and Their Behaviour in the Presence of Alkalis

The synthesis of some new N^1 -sulfinylamidrazones $\text{Ph}-\text{C}(\text{NHPh})=\text{N}-\text{NH}\text{SOAr}(\text{Alk})$ (**3**) from N^3 -phenylbenzamidrazones (**1**) and aryl(or alkyl)sulfinyl chlorides (**2**) is described. These compounds decompose quantitatively in the presence of alkalis to produce nitrogen, benzylideneaniline and some sulfur-containing compounds such as thiophenol, diphenyl disulfide and aryl(or alkyl)sulfinic acid. The reaction depends on the concentration of the hydroxide ions. It resembles to some extent the well known *McFadyen-Stevens* reaction.

Bekanntlich kondensieren die Amidrazone (Hydrazidine) mit Säurechloriden und Anhydriden zu entsprechend substituierten 1.2.4-Triazolen¹⁾. Bei den Chloriden zweibasiger Säuren führt diese Kondensation zu einer homologen Reihe von α,ω -Bis-[1.2.4-triazolyl-(3)]-alkanen²⁾, während die Chloridester und die cyclischen Anhydride derselben Säuren homologe ω -[1.2.4-Triazolyl-(3)]-alkancarbonsäuren bzw. deren Ester³⁾ liefern.

Im Zusammenhang mit den oben angeführten Ergebnissen untersuchten wir die Reaktionen von N^3 -Phenyl-benzamidrazon (**1**) mit einigen aromatischen und aliphatischen Sulfinylchloriden **2**.

Dabei entsteht als primäres Produkt das entsprechende N^1 -Alkylsulfinyl- bzw. Arylsulfinyl-amidrazon **3**.

Die Reaktion verläuft glatt in Äther bei Anwesenheit von festem Kaliumcarbonat, die Ausbeuten betragen 20—70%. Die kristallinen Verbindungen geben unter Zersetzung gelbe Schmelzen. Teilweise tritt eine solche Zersetzung bereits beim Umkristallisieren aus Äthanol ein.

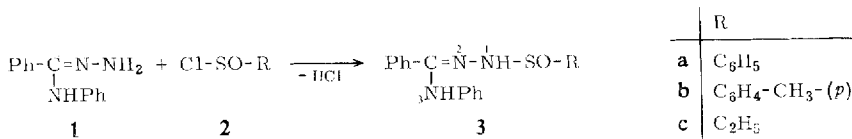
Auf Grund früherer Untersuchungen über Äthoxycarbonylamidrazone⁴⁾ versuchten wir, die Sulfinylamidrazone **3** zu cyclisieren.

¹⁾ J. A. Bladin, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 3114 (1889); E. Bamberger und P. de Gruyter, ebenda 26, 2385, 2786 (1893).

²⁾ A. Spasov und G. Demirov, Chem. Ber. 101, 4238 (1968).

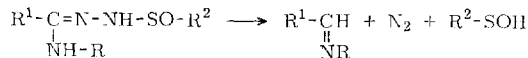
³⁾ A. Spasov und G. Demirov, Chem. Ber. 102, 2530 (1969).

⁴⁾ A. Spasov, E. Golovinsky und G. Demirov, Chem. Ber. 98, 932 (1965).

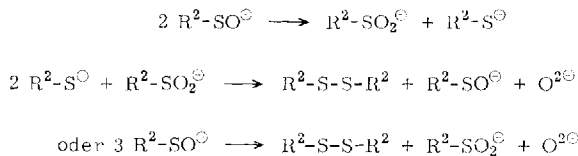


In alkalischer, wäßrig-äthanolischer Suspension erfolgt dabei jedoch ein exothermer Zerfall von 3 unter Gasentwicklung, und es entsteht ein kompliziertes Gemisch von schwefelfreien und schwefelhaltigen Produkten. Das Gas ist reiner Stickstoff, ohne Beimengungen von Sauerstoff oder Distickstoffoxid bzw. sauren Gasen. Seine Menge ist dem eingesetzten Sulfinylamidrazon äquivalent ($\pm 0.5\%$). Das schwefelfreie Produkt wurde als Benzylidenanilin identifiziert, und zwar in einer dem Sulfinylamidrazon gleichfalls annähernd äquivalenten Menge. Die Fraktion der schwefelhaltigen Verbindungen war qualitativ recht kompliziert und quantitativ veränderlich zusammengesetzt. Hieraus gelang es, das entsprechende Thiophenol und sein Disulfid zu isolieren. Außerdem wurde IR-spektroskopisch die Anwesenheit von Benzolsulfinsäure nachgewiesen. Die Thiophenolmenge im Reaktionsgemisch nimmt allmählich auf Kosten der Menge des Diphenyldisulfids ab.

Auf Grund der so ermittelten Produktbilanz und in Übereinstimmung mit der Struktur des eingesetzten Sulfinylamidrazons ist folgendes Zerfallsschema anzunehmen:

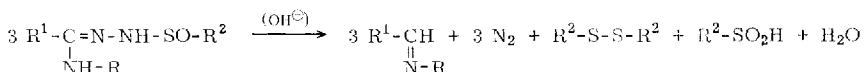


Damit wird unmittelbar die Bildung der schwefelfreien wie der schwefelhaltigen Produkte erklärt. Die primär gebildete Sulfensäure liefert entsprechend ihrer bekannten Neigung zur Disproportionierung Mercaptan und Sulfinsäure, die das Mercaptan zu Disulfid oxydiert:



Die Möglichkeit, daß diese Reaktion wirklich stattfindet, wurde durch Umsetzung von Thiophenol und Benzolsulfinsäure in alkalischer Lösung unmittelbar nachgewiesen. Die Reaktion verläuft langsam, womit sich das Vorhandensein des Mercaptid-Anions auch nach längerer Zeit im Reaktionsgemenge erklärt. Bei der Kompliziertheit der Umsetzungen der Sulfen- bzw. Sulfinsäure darf man die Bildung auch anderer Schwefelverbindungen erwarten. Ihre Menge dürfte wohl sehr gering sein, so daß wir sie im Reaktionsgemisch vorderhand nicht nachweisen konnten.

Somit läßt sich der alkalische Zerfall der untersuchten Sulfinylamidrazone durch die nachstehende Bruttogleichung wiedergeben:



*N*¹-Äthansulfinyl-*N*³-phenyl-benzamidrazon (**3c**): Aus 0.84 g *N*³-Phenyl-benzamidrazon (**1a**) und 5 ccm einer 10proz. Ätherlösung von Äthansulfinylchlorid (**2c**). Schmp. 153–154° (Zers.) (aus Äthanol), Ausb. 0.25 g (22%).

C₁₅H₁₇N₃SO (287.4) Ber. C 62.70 H 5.96 N 14.63 S 11.15
Gef. C 62.97 H 6.00 N 14.89 S 11.50

*Verhalten der N*¹-Sulfinyl-amidrazone gegen Alkalilauge: Man versetzte 3 mMol Sulfinylamidrazon, in 4 ccm Äthanol suspendiert, mit 1 ccm 20proz. Natronlauge. Beim Benzol- und *p*-Toluolsulfinylamidrazon (**3a**, **b**) verlief die Reaktion exotherm unter Gasentwicklung, die in etwa 15 Min. beendet war. Beim Äthansulfinylamidrazon (**3c**) ist Erwärmen auf 50–55° zweckmäßig. Man erhielt eine ölige Schicht, die bei Abkühlung kristallisierte.

Untersuchung des Gases: Der verwendete kleine Kolben war mit einer Hempelschen Bürette verbunden. Das Gas wurde über einer gesättigten NaCl-Lösung gesammelt und auf Sauerstoffgehalt (mittels Pyrogallollösung) bzw. auf Stickstoffoxide (mittels 95proz. Äthanol) geprüft. Einsatz 1.006 g (3 mMol) *N*¹-Benzolsulfinyl-*N*³-phenyl-benzamidrazon (**3a**): gef. 67.50 ccm N₂ (ber. 67.20 ccm); Einsatz 0.349 g (1 mMol) *N*¹-*p*-Toluolsulfinyl-*N*³-phenyl-benzamidrazon (**3b**): gef. 22.30 ccm N₂ (ber. 22.40 ccm).

Das aus dem alkalischen Gemisch abgeschiedene Kristallprodukt wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 49–51°; Misch-Schmp. mit Benzylidenanilin ohne Depression.

Das Benzylidenanilin-Filtrat wurde mit Äther extrahiert, der nach Verdunsten ein schwefelhaltiges Kristallinat lieferte. Es wurde aus Äthanol umkristallisiert. Im Versuch mit **3a** hat es den Schmp. 59.5°, Misch-Schmp. mit Diphenyldisulfid ergab keine Depression. **3b** lieferte Di-*p*-tolyl-disulfid mit Schmp. 45.5–46°, Misch-Schmp. ohne Depression.

Die Wasserschicht von der Ätherextraktion wurde mit Essigsäure angesäuert. Mit Bleiacetat gab sie den charakteristischen Niederschlag des betreffenden Bleithiophenolats. Bei **3a** war der Niederschlag gelb, Schmp. 205–210°, bei **3b** orangefarben, Schmp. 180–185°. Die Niederschlagsmenge nahm bis zum völligen Verschwinden ab, wenn man das Reaktionsgemisch nach Entwicklung des Stickstoffs stehenließ.

Ein Teil der essigsäuren Lösung wurde i. Vak. unter Stickstoff zur Trockene eingedampft. Das IR-Spektrum (KBr) des Rückstands wies ein Absorptionsmaximum bei 1090/cm auf, das einer SO-Gruppe in dem Sulfinat-Ion entspricht.

Oxydation von SH[⊖] durch SO₂H[⊖] in alkalischem Medium: Man versetzte 1.1 ccm einer 10proz. Lösung von Thiophenol in Äthanol, 0.11 g (1 mMol) enthaltend, mit 0.15 g (1 mMol) Benzolsulfinsäure und 1 ccm 20proz. Natronlauge. Aus der Lösung schieden sich allmählich farblose Täfelchen von Diphenyldisulfid ab, Schmp. 59°, Misch-Schmp. ohne Depression.

[280/70]