

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

104. Jahrg. Nr. 7

S. 2035—2342

Robert Kerber und Jürgen Starnick

Anlagerungs- und Eliminierungsreaktionen mit Schwefelsauerstoff-Verbindungen, I

Darstellung von symmetrischen Sulfonen durch Anlagerung von Sulfoxylsäurederivaten an aktivierte Doppelbindungen

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin

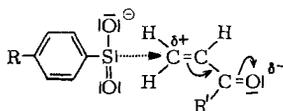
(Eingegangen am 8. März 1971)

Aus Sulfoxylsäurederivaten wie Hydroxymethansulfonat, Formamidinsulfinsäure sowie aus Dithionit lassen sich durch Umsetzung mit Vinylverbindungen, deren Doppelbindung durch Carbonyl-, Pyridyl-, Nitril- oder Sulfonylgruppen polarisiert ist, β,β' -disubstituierte Diäthylsulfone darstellen.

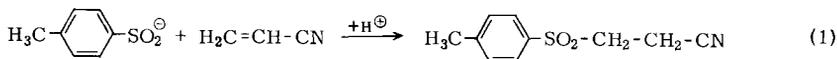
The Preparation of Symmetric Sulfones by Addition of Derivatives of Sulfoxylic Acid to Activated Double Bonds

β,β' -Disubstituted diethyl sulfones can be obtained by reaction of vinyl compounds in which the olefinic bond is polarized by carbonyl, pyridyl, nitrile or sulfonyl groups with derivatives of sulfoxylic acid such as hydroxymethanesulfonate, formamidine sulfinic acid and dithionite.

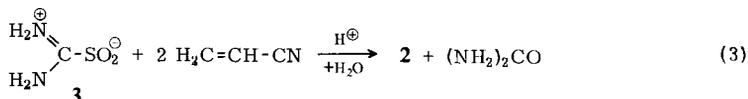
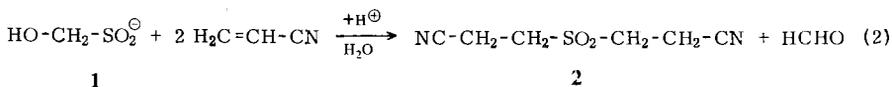
Für die Darstellung von Sulfonen sind neben Thioäthern, deren Oxydation zu Sulfonen führt, Sulfinsäuren und deren Salze geeignete Ausgangsverbindungen. Sowohl durch Alkylierung und Arylierung von Sulfonaten als auch durch Addition von Sulfonaten an ungesättigte Verbindungen lassen sich Sulfone herstellen. Im letzteren Fall erhält man zwar ein engeres Verbindungsspektrum, in der Regel jedoch gute Ausbeuten. Voraussetzung für diese Reaktionen ist eine hinreichende Polarisierung der Mehrfachbindung durch Substituenten. So werden Verbindungen, bei denen die Elektronendichte der Mehrfachbindung vorwiegend unter dem mesomeren Einfluß von Substituenten vermindert ist, nucleophil von Sulfonaten angegriffen:



Auf diese Weise reagiert z. B. *p*-Toluolsulfinsäure mit α,β -ungesättigten Säuren, Ketonen oder Nitrilen zu stabilen Sulfonen, bei denen der Arylsulfonylrest stets in β -Stellung zu den die Doppelbindung polarisierenden Gruppen steht: Aus *p*-Toluolsulfinat und Acrylnitril¹⁾ erhält man so in schwach saurer wäßriger Lösung mit guten Ausbeuten 3-*p*-Toluolsulfonyl-propionitril:



Im Gegensatz zu dieser Reaktion bilden sich unter ähnlichen Reaktionsbedingungen aus Hydroxymethylsulfonat (1) (Rongalit®) oder Formamidin-*C*-sulfinsäure (3) mit den gleichen Reaktionspartnern nicht α -Hydroxy-sulfone oder Guanylsulfonverbindungen, sondern β,β' -disubstituierte Diäthylsulfone wie z. B. 2. In gleicher Weise lassen sich diese symmetrischen Sulfone auch mit Diaminomethandisulfinat oder Dithionit darstellen^{2,3)}.



Die Struktur der Produkte wird durch Elementaranalyse sowie Infrarot- und Protonenresonanzspektren eindeutig belegt.

Die Kernresonanzspektren zeigen deutlich die Symmetrie der Verbindungen. Es treten jeweils zwei Triplets bei τ -Werten von 6.4–6.7 und 7.0–7.7 auf, die den Wasserstoffatomen an den beiden Methylengruppen zuzuordnen sind, wobei die zu niedrigeren Feldstärken verschobenen Signale den der Sulfongruppe benachbarten Methylengruppen entsprechen. Die IR-Spektren zeigen die bekannten^{4,5)} symmetrischen (1120–1150/cm) und unsymmetrischen (1300–1330/cm) Valenzschwingungen der Sulfongruppe. In Festkörperspektren mit Kaliumbromid ist die unsymmetrische Valenzschwingung gegenüber den Lösungsmittelspektren (CHCl_3) ins Langwellige verschoben. Sie ist bei Wellenzahlen von 1295–1315/cm zu finden und wird in der Regel von einer Bande nicht ganz so hoher Extinktion bei 1340–1360/cm begleitet. Auffällig ist außerdem, daß in den Festkörperspektren eine dritte charakteristische Bande gleich starker Intensität bei 1260–1270/cm auftritt, die in Lösungsspektren nur mit stark abgeschwächter Intensität zu finden ist.

Verwendet man Formamidin-*C*-sulfinsäure (3) oder Diaminomethandisulfinat als Ausgangsverbindung, so ist es notwendig, die Reaktion zunächst in alkalischer Lösung ablaufen zu lassen und erst im weiteren Verlauf anzusäuern, woraufhin sich im allgemeinen das Endprodukt nach einiger Zeit abzuschcheiden beginnt.

¹⁾ O. Bayer, *Angew. Chem.* **61**, 209 (1949).

²⁾ *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. R. Kerber), Dtsch. Bundes-Pat. 1097 434 (v. 19. 1. 61), C. A. **56**, 1351 d (1962).

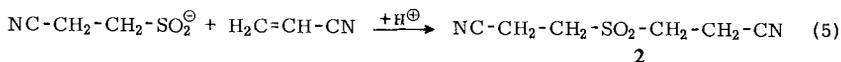
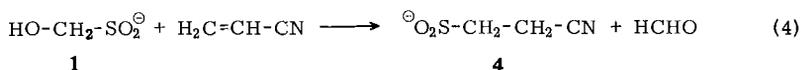
³⁾ *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. R. Kerber), Dtsch. Bundes-Pat. 1 122 941 (v. 1. 2. 62), C. A. **57**, 8443 c (1962).

⁴⁾ D. Barnard, J. M. Fabian und H. P. Koch, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 2442.

⁵⁾ P. M. Borin, G. W. Gray und A. Stephenson, *Spectrochim. Acta* **16**, 1312 (1960).

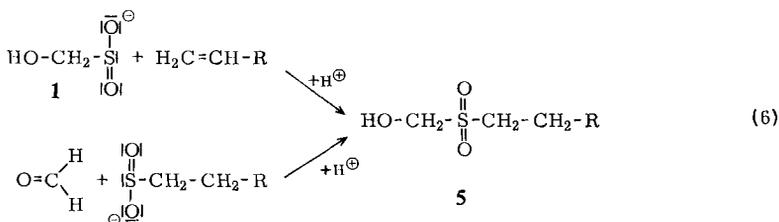
Die Reaktionsbedingungen für die Herstellung von Sulfonen aus diesen beiden letztgenannten Verbindungen deuten unter anderem darauf hin, daß die Bildung der Sulfone nach einer zumindest zweistufigen Reaktionsfolge abläuft.

Setzt man die Reaktion mit einem stöchiometrischen Unterschub an ungesättigter Verbindung an, so kann man neben den beschriebenen Sulfonen auch Sulfinat (z. B. 4) gewinnen, die als primäre Anlagerungsprodukte der Ausgangssulfinat an die Doppelbindungskomponenten zu betrachten sind. Demnach werden die symmetrischen Sulfone erst in einer um die ungesättigte Verbindung konkurrierenden Folgereaktion (5) als Endprodukte gebildet.



Da man jedoch aus dem Reaktionsgemisch keine weiteren Zwischenprodukte gewinnen kann, läßt sich die Reaktionsweise der *ersten* Stufe, solange keine genauen kinetischen Daten vorliegen, nur aus Analogiebetrachtungen bekannter Tatsachen ableiten. Danach sind für die Entstehungsweise zwei Wege zu diskutieren.

Ausgehend von der Struktur der erwähnten Schwefelverbindungen, die — ausgenommen Dithionit — die Konstitution von Monosulfinsäuren besitzen⁶⁾, ist zu erwarten, daß sich bei einer Reaktion mit Rongalit® α -Hydroxy-sulfone (5) bilden. Eine Reihe von derartigen Verbindungen wurde von *Bredereck* und Mitarbeitern⁷⁾ aus Sulfin-säuren und Aldehyden dargestellt.



Die Hydroxy-sulfone sind gut kristallisierbare, farblose Substanzen, die sich jedoch in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Aldehyds und von der Art der Sulfinsäure mehr oder weniger rasch zersetzen.

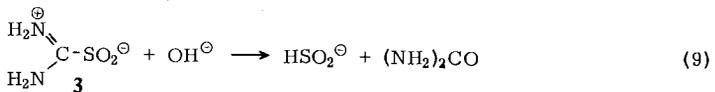
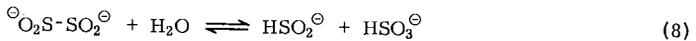
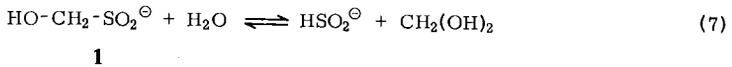
Dagegen sind zwar α -Amino-sulfone, die man aus α -Hydroxy-sulfonen durch Umsetzung mit Aminen erhält⁷⁾, als nahezu beständige Verbindungen bekannt, α,α -Di-amino-sulfone und α -Amino- α -imino-sulfone, die als Anlagerungsprodukte von Di-aminomethandisulfinat oder Formamidin-C-sulfinat (3) an Vinylverbindungen gegebenenfalls entstehen könnten, wurden bisher jedoch nicht beschrieben.

⁶⁾ M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. **253**, 313 (1947).

⁷⁾ H. Bredereck und E. Bäder, Chem. Ber. **87**, 129 (1954).

Daraus wäre zu schließen, daß bei der Bildung von symmetrischen Sulfonen diese Verbindungen als ziemlich instabile Zwischenprodukte auftreten, oder aber die erwähnten Sulfinat nicht als solche reagieren.

Untersuchungen sowohl von *Stamm* und *Goehring*⁸⁾ als auch von *Fischer* und *Hieber*⁹⁾ weisen darauf hin, daß bei der Hydrolyse von Hydroxymethansulfinat (1) (Rongalit[®]) und der alkalischen Hydrolyse der Formamidin-C-sulfinsäure (3) in den Lösungen Sulfoxylat auftritt. Dieses entsteht sehr wahrscheinlich auch bei der hydrolytischen Spaltung von Dithionit und Diaminomethandisulfinat.



Insbesondere die gegenüber aliphatischen und aromatischen Sulfinaten wesentlich stärkere Reduktionswirkung von wäßrigen Lösungen der beschriebenen Verbindungen ist auf die Anwesenheit von Sulfoxylat zurückzuführen.

Das Sulfoxylat-Ion konnte jedoch in den Lösungen bislang nicht unmittelbar nachgewiesen werden. Dieses ist einmal auf seine Unbeständigkeit, aber auch darauf zurückzuführen, daß nur ein geringer Teil der Sulfinat und des Dithionits in ihren Lösungen hydrolytisch gespalten vorliegt. Es sollte daher ein Gleichgewicht zwischen den Sulfinaten (bzw. dem Dithionit) und Sulfoxylat formuliert werden. Zumindest vom Hydroxymethansulfinat und Dithionit ist bekannt, daß man diese Verbindungen reversibel ineinander überführen kann¹⁰⁾. Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Dithionit erhält man Hydroxymethansulfinat und -sulfonat nebeneinander. Gibt man jedoch zu einer Rongalit-Lösung einen Überschuß an Hydrogensulfit, so erhält man Dithionit zurück.

Geht man davon aus, daß auch das Sulfoxylat die Konstitution eines Sulfinats besitzt (6) — und zwar die des ersten Gliedes einer homologen Reihe von Sulfinsäuren, ähnlich wie die Ameisensäure innerhalb der homologen Reihe der Carbonsäuren —, so ist auch das Sulfoxylat als möglicher nucleophiler Partner für die Anlagerungsreaktion an polarisierte Doppelbindungen anzusehen.

Die Konstitution 6 des Sulfoxylats ist zu vergleichen mit der durch Raman-Spektren belegten Konstitution 7 des Hypophosphits, das mit Aldehyden analog unter Bildung von Hydroxyalkanphosphinaten reagiert¹¹⁾.



8) *H. Stamm* und *M. Goehring*, *Angew. Chem.* **58**, 52 (1945).

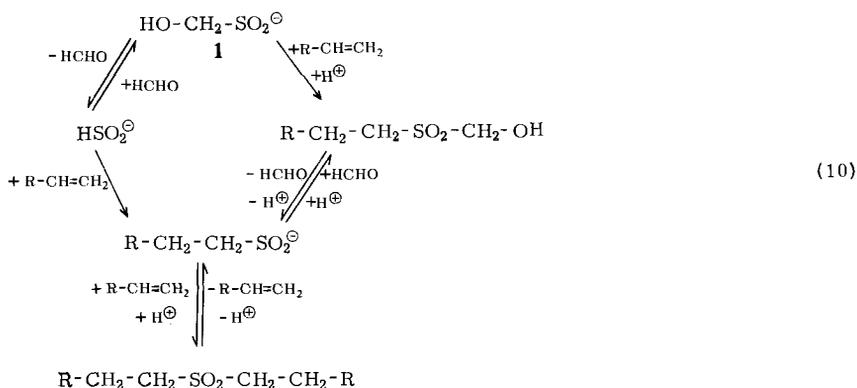
9) *E. O. Fischer* und *W. Hieber*, *Z. anorg. allg. Chem.* **271**, 226 (1953).

10) *M. Bazlen*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **60**, 1470 (1927).

11) *B. M. Kosolapoff*, *Organophosphorus Compounds*, John Wiley & Sons, New York 1950.

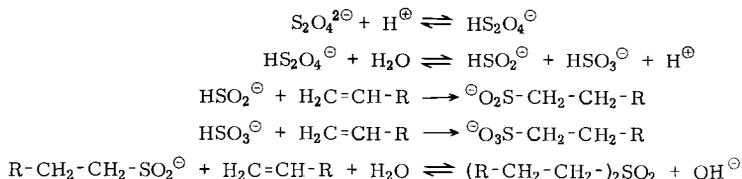
Weder die bislang bekannten Eigenschaften der betrachteten Schwefelverbindungen noch unsere eigenen präparativen Befunde erlauben es, einen dieser Reaktionswege auszuschließen, so daß für die Bildung von Sulfonen z. B. aus Hydroxymethylsulfonat (1) ein Schema von Reaktionsfolgen aufzustellen ist (10), das zwei Möglichkeiten des ersten Reaktionsschrittes beinhaltet. Eine Entscheidung, welcher der beiden möglichen Reaktionswege bevorzugt wird, dürfte nur anhand von genauen kinetischen Daten zu treffen sein, bei denen insbesondere die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Formaldehydkonzentration zu Aussagen über den Reaktionsweg führen wird.

Stellt man die Sulfone bei zu hohen pH-Werten des Reaktionsmediums dar, so reagiert ein großer Teil der intermediär auftretenden Sulfinsäure nicht bis zum Sulfon weiter. Demnach ist auch dieser *zweite* Reaktionsschritt als eine pH-abhängige Gleichgewichtsreaktion anzusehen.



In ähnlicher Weise ist die Reaktion mit Formamidin-C-sulfinsäure (3) und Diaminomethandisulfonat zu betrachten, wobei jedoch als Abspaltungsprodukt primär Isoharnstoff auftritt und bisher keine Anhaltspunkte für eine Reversibilität der Harnstoffabspaltung zu finden sind.

Verwendet man Dithionit als Ausgangsverbindung, so unterscheidet sich die Reaktionsfolge dadurch, daß in einer unerwünschten Nebenreaktion β -substituierte Sulfonate entstehen.



Die kinetischen Untersuchungen von *Wayman* und *Lem*¹²⁾ über den Zerfall von Dithionit in wäßriger Lösung zeigen, daß die Bildung von Sulfoxylat im wesentlichen von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt. In Übereinstimmung damit lassen

¹²⁾ *M. Wayman* und *W. I. Lem*, *Canad. J. Chem.* **48**, 782 (1970).

die eigenen Beobachtungen, wonach die Anlagerungsreaktion am günstigsten in saurer Lösung abläuft, darauf schließen, daß die Anlagerung des Sulfoxylyats an die Doppelbindungskomponente gegenüber der direkten Anlagerung des Dithionits bevorzugt ist.

Beschreibung der Versuche

Am günstigsten verläuft die Reaktion mit Hydroxymethansulfinat (**1**) (Rongalit®) in schwach saurer wäßriger Lösung (auch in Eisessig), wobei vorteilhafterweise Methanol oder Aceton zugesetzt werden, wenn die ungesättigte Verbindung in Wasser nur wenig löslich ist. Den pH-Wert von etwa 4 stellt man am zweckmäßigsten mit einem Essigsäure-Acetat-Puffer ein. Da jedoch mit Ablauf der Reaktion das Medium alkalischer wird, muß der pH-Wert durch laufende Zugabe von Säure ungefähr konstant gehalten werden, sofern man nicht von vornherein entsprechend hohe Pufferkonzentrationen verwendet.

Die Reaktionstemperatur richtet sich im wesentlichen nach der Reaktivität der ungesättigten Verbindung. Während man mit Methylvinylketon die Umsetzung bei Raumtemp. durchführen kann, empfiehlt sich bei Acrylverbindungen (wie Acrylester, -nitril oder -säure) ein Temperaturbereich zwischen 50 und 70°.

Da Sulfinsäuren in Verbindung mit Oxydationsmitteln wie z. B. Luftsauerstoff als Redox-System Polymerisationen der ungesättigten Verbindungen auslösen können, ist es vorteilhaft, Inhibitoren (z. B. mehrwertige Phenole) in geringen Mengen zuzusetzen.

Die Reaktionsprodukte sind, wie die meisten Sulfone, in Wasser wenig löslich und kristallisieren daher zum Teil bereits während der Reaktion aus.

Unter ähnlichen Bedingungen können die Reaktionen auch mit Dithionit durchgeführt werden.

A. Umsetzungen mit Hydroxymethansulfinat (**1**)

Da die bei der Umsetzung mit **1** entstehenden Sulfone gut kristallisieren, kann im allgemeinen vom technischen Rongalit C® ausgegangen werden.

Um in speziellen Fällen höhere Ausbeuten zu erhalten, empfiehlt es sich jedoch, gereinigtes **1** einzusetzen, das durch Umkristallisation erhalten werden kann.

Natrium-hydroxymethansulfinat-dihydrat: 55 g Rongalit C® (techn.) werden auf dem Wasserbad bei 50° in 50 ccm dest. Wasser unter Rühren gelöst. Die Lösung wird heiß filtriert, i. Vak. auf 4/5 eingengt und bei Raumtemp. im Dunkeln stehengelassen. In 1–2 Tagen scheiden sich farblose, zum Teil mehrere Zentimeter lange Kristalle aus.

1. *Bis-[2-cyan-äthyl]-sulfon* (**2**): Die Lösung von 25 g *Natrium-hydroxymethansulfinat* (**1**) (Rongalit C® techn., ca. 92proz.) in 60 ccm Wasser wird mit ca. 10 ccm *Acetat*-Puffer auf ca. pH 4 eingestellt und mit 32 ccm *Acrylnitril*, dem etwa 25 mg Hydrochinon beigemischt sind, versetzt. Man erhitzt unter Rückfluß und kräftigem Rühren auf 70° und hält durch Zugaben von konz. Salzsäure pH 3 bis 5. Sobald keine Säure mehr benötigt wird, ist die Umsetzung beendet. Es wird i. Vak. soweit eingengt, bis das Produkt etwas auszukristallisieren beginnt, und dann heiß filtriert. Während des Abkühlens kristallisiert aus dem Filtrat das Endprodukt in farblosen Nadeln aus. Ausb. 24.5 g (70%, bezogen auf **1**). Das *Sulfon* ist löslich in Methylacetat, Aceton und Acrylnitril, weniger gut in Wasser, Alkoholen und Äther. Schmp. 86.5–87°.

$C_6H_8N_2O_2S$ (172.2) Ber. C 41.85 H 4.68 N 16.17 S 18.62

Gef. C 42.02 H 4.92 N 16.42 S 18.65

IR (KBr): CH 3005, 2980, 2970, 2960, 2945; CN 2255, 2245; SO₂ 1295 st, 1133 st, 1245/cm.

NMR ((CD₃)₂SO): CH₂ τ = 6.4 (t, J = 7 Hz) und 7.0 (t, J = 7 Hz).

2. *Bis-[2-methoxycarbonyl-äthyl]-sulfon*: 20 g *Rongalit C*[®] (techn.) werden in 40 ccm Wasser und 20 ccm Methanol gelöst. Dazu gibt man 10 ccm konz. *Acetat*-Puffer, pH 4, und 37.5 ccm *Acrylsäure-methylester*, ca. 50 mg Hydrochinon enthaltend, und erhitzt unter Rühren und Rückfluß. Nach ca. 2 Stdn. beginnt das Endprodukt sich teilweise in Form von Nadeln abzuscheiden. Man kühlt ab, filtriert und wäscht das kristallisierte Produkt mit kaltem Wasser. Von geringen Mengen Polyacrylsäure-methylester kann es durch Umkristallisieren aus Methylacetat befreit werden. Ausb. 55.6 g (89.5%, bezogen auf I), Schmp. 112–113°, löslich in Alkoholen, Estern und Ketonen, schwerer in Wasser.

$C_8H_{14}O_6S$ (238.3) Ber. C 40.33 H 5.92 S 13.46 Gef. C 40.32 H 5.94 S 13.38

IR (KBr): CH 2990, 2945; CO 1715; SO₂ 1360, 1300, 1270, 1120/cm.

NMR ((CD₃)₂SO): CH₂ τ = 6.6 (t, J = 7 Hz) und 7.25 (t, J = 7 Hz); CO₂CH₃ 6.33 (s).

Anstelle des Methylesters können unter analogen Reaktionsbedingungen auch die Acrylsäureester höherer Alkohole mit *Rongalit* zu den entsprechenden Sulfonen umgesetzt werden:

-sulfon	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse S
Bis-[2-äthoxycarbonyl-äthyl]-	85.5–86°	C ₁₀ H ₁₈ O ₆ S (266.3)	Ber. 12.04 Gef. 11.89
Bis-[2-propyloxycarbonyl-äthyl]-	72°	C ₁₂ H ₂₂ O ₆ S (294.4)	Ber. 10.89 Gef. 10.63
Bis-[2-isopropyloxycarbonyl-äthyl]-	83.5–84°	C ₁₂ H ₂₂ O ₆ S (294.4)	Ber. 10.89 Gef. 10.98
Bis-[2-butyloxycarbonyl-äthyl]-	67.5–68°	C ₁₄ H ₂₆ O ₆ S (322.4)	Ber. 9.95 Gef. 10.15
Bis-[2-hexyloxycarbonyl-äthyl]-	71.5°	C ₁₈ H ₃₄ O ₆ S (378.5)	Ber. 8.47 Gef. 8.25

3. *Bis-[2-carboxy-äthyl]-sulfon*: 52 g *Acrylsäure* werden mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit 100 ccm 5n *NaOH* kalt neutralisiert. Zu dieser Lösung gibt man 90 g *Rongalit C*[®] (techn.) und erhitzt auf 80°. Durch Zugabe von konz. *Salzsäure* wird auf pH 4 gehalten. Bereits in der Hitze beginnt ein Teil des *Sulfons* auszufallen. Die Reaktion ist beendet, sobald der pH-Wert konstant bleibt. Nach Zusatz von etwa 100 ccm 5n *HCl* läßt man abkühlen, filtriert den Kristallbrei ab und wäscht mit Eiswasser. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten Wasser, obwohl das Produkt darin nicht gut löslich ist. Es ist ebenfalls schwerlöslich in Alkoholen, Äther und Estern. Ausb. 92 g (64%, bezogen auf I).

$C_6H_{10}O_6S$ (210.2) Ber. C 34.28 H 4.80 S 15.25 Gef. C 34.33 H 4.91 S 15.51

IR (KBr): OH 3400–2400; CO 1680; SO₂ 1340, 1300, 1270, 1100/cm.

4. *Bis-[2-carbamoyl-äthyl]-sulfon*: Zu 40 g *Acrylsäureamid* und 250 mg Resorcin in 20 g *Eisessig* wird eine Lösung von 38.5 g *Natrium-hydroxymethansulfinat-dihydrat* (1·2H₂O) in 100 ccm Wasser gegeben. Der Kolben wird verschlossen und 1 Tag auf ca. 55° gehalten. Nach einiger Zeit beginnt das Produkt auszukristallisieren. Gleichzeitig bildet sich an der Oberfläche eine Haut von Polyacrylamid. Um die Polymerisation zu unterdrücken, hält man den Gasraum über der Lösung möglichst klein. Man läßt abkühlen, filtriert den Kristallbrei, wäscht ihn so lange mit kaltem Wasser aus, bis diesem kein Geruch nach Essigsäure anhaftet, und trocknet i. Vak. Das *Sulfon* ist schwerlöslich in Wasser, Alkoholen, Aceton und Äther. Ausb. 40 g (77%, bezogen auf I), Schmp. 224–228° (Zers.).

$C_6H_{12}N_2O_4S$ (208.2) Ber. C 34.60 H 5.81 N 13.4 Gef. C 35.3 H 5.7 N 13.4

IR (KBr): NH 3360, 3200, 1620; CH 2940 und 2800; CO 1660; SO₂ 1320, 1290, 1120/cm.

5. *Bis-[2-acetyl-äthyl]-sulfon*: Zu 35 g *Methylvinylketon* und 10 mg tert.-Butylhydrochinon in 15 g *Eisessig* fügt man eine Lösung von 38.5 g *Natrium-hydroxymethansulfinat-dihydrat* ($1 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) derart, daß die Reaktionstemp. $40-50^\circ$ nicht übersteigt. Das Produkt beginnt bereits in farblosen Nadeln auszukristallisieren, nachdem etwa $1/3$ der Rongalit-Lösung zugefügt wurde. Nach beendeter Zugabe läßt man noch $1/2$ Stde. bei 45° reagieren, kühlt ab, filtriert das *Sulfon* ab und wäscht mit wenig Eiswasser; aus Wasser Schmp. 114° , Ausb. 43 g (85.5%, bezogen auf **I**).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ (206.3) Ber. C 46.6 H 6.84 S 15.5 Gef. C 46.6 H 6.5 S 16.0

IR (KBr): CH 2990, 2950, 2910; CO 1700; SO_2 1340, 1305, 1260, 1125/cm.

NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): CH_2 $\tau = 6.7$ (t) und 7.1 (t); CH_3CO 7.85 (s).

6. *Bis-[2-(pyridyl-(2))-äthyl]-sulfon*: 60 g *2-Vinyl-pyridin*, ca. 50 mg Hydrochinon enthaltend, werden mit 30proz. *Phosphorsäure* auf pH 4 gebracht. Bei 60° wird dann unter kräftigem Rühren eine Lösung von 38.5 g *Natrium-hydroxymethansulfinat-dihydrat* ($1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 100 ccm Wasser so zutropft, daß diese Temp. gehalten wird. Man läßt bei 60° noch 1 Stde. nachreagieren und filtriert die beim Abkühlen auskristallisierenden farblosen Nadeln ab. Die Mutterlauge wird mit konz. *Ammoniak* neutralisiert, mit Äthylacetat mehrmals extrahiert, der Extrakt eingengt und gekühlt, wobei weiteres *Sulfon* auskristallisiert. Ein Zusatz von Äther oder Petroläther begünstigt die Kristallisation. Das *Sulfon* ist löslich in Wasser, Alkoholen, Estern und Ketonen, dagegen schwerlöslich in Äther und Petroläther. Ausb. 63.5 g (91%, bezogen auf **I**), Schmp. 73° .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (276.4) Ber. C 60.84 H 5.84 N 10.14 S 11.60

Gef. C 60.5 H 5.8 N 9.7 S 10.2

Es läßt sich ein Pikrat darstellen.

7. *Bis-[2-(pyridyl-(4))-äthyl]-sulfon*: 65 g *4-Vinyl-pyridin* werden mit 20proz. *Schwefelsäure* auf ca. pH 4 gebracht. Dazu werden 50 mg Hydrochinon und eine Lösung von 38.5 g *Natrium-hydroxymethansulfinat-dihydrat* ($1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 100 ccm Wasser gegeben. Die Temp. wird zunächst durch Kühlung bei $30-40^\circ$ gehalten. Nach 1 Tag bei Raumtemp. neutralisiert man mit konz. *Ammoniak* und extrahiert mit Äthylacetat. Der Extrakt wird eingengt, woraufhin beim Abkühlen das Endprodukt auskristallisiert. Aus der Mutterlauge fällt durch weiteres Eindampfen und Zusatz von Äther noch weiteres Produkt an. Das *Sulfon* ist löslich in Wasser, Alkoholen, Ketonen und Estern, schwerer löslich in Äther und Petroläther. Ausb. 59 g (86%, bezogen auf **I**), Schmp. 100° .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (276.4) Ber. C 60.84 H 5.85 N 10.14 S 11.60

Gef. C 58.5 H 5.8 N 9.8 S 11.1

B. Umsetzungen mit anderen Sulfoxylsäurederivaten

1. *Bis-[2-carbamoyl-äthyl]-sulfon aus Dithionit*: Man löst 14 g *Acrylsäureamid* in 50 ccm Wasser, erwärmt auf dem Wasserbad auf ca. 80° und läßt gleichzeitig eine konz. wäßrige Lösung aus 21 g *Natriumdithionit* (80proz., techn.) und ca. 20 ccm konz. *Salzsäure* unter Rühren zutropfen. Man hält noch 1 Stde. auf der Reaktionstemp., läßt abkühlen, filtriert das Produkt ab und wäscht mit kaltem Wasser, Aceton und Äther nach. Ausb. 11.5 g (55%, bezogen auf Dithionit), Schmp. $223-226^\circ$ (Zers.).

2. *Bis-[2-carbamoyl-äthyl]-sulfon aus Formamidin-C-sulfinsäure (3)*: Man löst 3.0 g *Acrylsäureamid* in 15 ccm Wasser, setzt 5 ccm konz. *Ammoniak* und 2.2 g **3** hinzu, läßt 1 Tag bei Raumtemp. unter Stickstoff stehen und säuert dann an, worauf das Produkt nach einiger Zeit auszukristallisieren beginnt. Nach dem Ansäuern bleibt der Ansatz entweder noch einen

weiteren Tag bei Raumtemp. stehen, oder er wird 1 Stde. auf 90° erhitzt. Das Kristallisat wird abfiltriert und mit kaltem Wasser, Aceton und Äther nachgewaschen. Ausb. 2.6 g (61.5%, bezogen auf 3), Schmp. 224–230° (Zers.).

3. *Bis-[2-carboxy-äthyl]-sulfon aus Kalium-diaminomethandisulfinat*: 2 g *Kalium-diaminomethandisulfinat-dihydrat*, $(\text{NH}_2)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{K})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, werden zu einer Lösung von 3.8 g *Acrylsäure* in 25 ccm Wasser, die mit konz. *Ammoniak* neutralisiert wurde, gegeben. Der Ansatz wird mit wenig verd. Ammoniak auf pH 9 eingestellt, bleibt 1 Tag bei Raumtemp. stehen, wird dann mit Mineralsäure auf pH 4 angesäuert und bleibt 1 weiteren Tag stehen. Nach kräftigem Ansäuern kristallisiert das Produkt aus. Man filtriert ab und wäscht mit kaltem Wasser nach. Ausb. 1.95 g (66%, bezogen auf Diaminomethandisulfinat), Schmp. 220–222°.

[81/71]