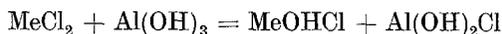


dadurch begünstigt, daß seine basischen Salze zum Teil löslich sind und darum eine Umsetzung der Art



sich trotz der größeren Basenstärke des zweiwertigen Metallhydroxyds in wesentlichem Ausmaße vollziehen kann.

Da definierte basische Salze herstellbar sind, lassen sich ihre Eigenschaften direkt mit denen der Adsorbate vergleichen, um Identität festzustellen. Dies konnten wir durch die Absorptionsspektren bei $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$ machen, ähnlich *Schwab*¹⁰, welcher aber kein basisches Salz, sondern Hydroxyd und das hydratisierte Ion sowie Aluminat vergleichsweise einsetzte. *Schäfer* kommt durch ein *Debye*-Diagramm beim basischen Cu-Chlorid, allerdings in Aufschlammung gefällt, zum analogen Ergebnis. Für die Fällung basischer Salze sprechen auch sehr die Ergebnisse von *Schwab* und *Dattler*¹¹, die Zonenkürzung durch Zusatz von Na_2SO_4 erhielten. Dies ist am einfachsten durch Überschreitung des Löslichkeitsproduktes basischer Salze und dementsprechende Ausfällung in höherer Zone zu erklären.

Reduktive Spaltung von Sulfamiden durch LiAlH_4 und Grignard-Verbindungen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

Dieter Klamann.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der
Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 12. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Bisher ist es nicht gelungen, Arylsulfamide und Diarylsulfone unter den üblichen Bedingungen mit Lithiumaluminiumhydrid zu reduzieren¹. Eigene Untersuchungen über den Mechanismus der Sulfamidspaltung durch Säuren² haben andererseits gezeigt, daß die bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure von *E. Fischer*³ angenommene primäre Reduktion

¹⁰ *G. M. Schwab* und *A. Issidorides*, *Z. physik. Chem.*, Abt. B **53**, 1 (1942).

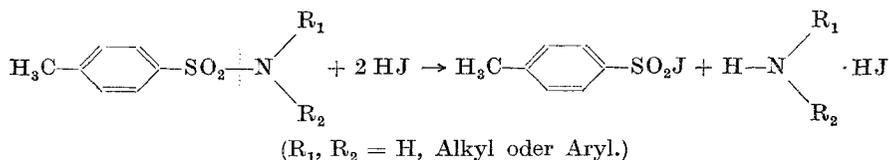
¹¹ *G. M. Schwab* und *G. Dattler*, *Angew. Chem.* **51**, 709 (1938).

¹ *C. S. Marvel* und *P. D. Caesar*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 1033 (1950). — *W. G. Brown*, *Organic Reactions*, Bd. VI, 1951, S. 469ff.

² *D. Klamann* und *G. Hofbauer*, *Mh. Chem.* **84**, 62 (1953).

³ *Ber. dtsh. chem. Ges.* **48**, 93 (1915).

der Sulfonylgruppe dieser Verbindungen nicht zutrifft, sondern die Spaltung unter Bildung von Sulfojodid und Amin verläuft. Erst sekundär wird diesfalls das Sulfojodid zum Disulfid und Thiokresol reduziert.



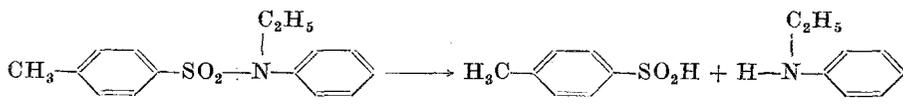
Wir haben daher vermutet, daß eine Reduktion der Sulfonylgruppe in Arylsulfamiden zumindest durch die üblichen Reduktionsmittel überhaupt nicht möglich ist, sondern primär stets reduktive Spaltung in die betreffende Sulfinsäure und das Amin stattfindet. Die Sulfinsäure wird dann gegebenenfalls ihrerseits je nach Art des Reduktionsmittels weiterverändert.

Zur Erhärtung dieser Annahme wurde neben anderen Reduktionen⁴ auch die Einwirkung von Lithiumalanat und *Grignardschen* Verbindungen auf Sulfamide studiert.

Im Gegensatz zu den eingangs erwähnten Arbeiten gelang es bei diesen Versuchen, z. B. N-Äthyl-p-toluolsulfanilid durch Lithiumaluminiumhydrid in Di-n-butyläther-Lösung reduktiv zu zerlegen. Neben N-Äthylanilin und p-Thiokresol wurden geringe Mengen einer Substanz isoliert, deren Eigenschaften auf p-Toluolsulfinsäure schließen lassen. Außerdem konnte — wie bei den Reduktionen mit naszierendem Wasserstoff im alkalischen Medium⁴ — Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

Ebenso wie Lithiumalanat reagierten auch *Grignard*-Verbindungen in Xylol. Wiederum wurden das entsprechende Amin und p-Thiokresol in Substanz erhalten, während Sulfinsäure nur qualitativ nachgewiesen werden konnte, da bei diesen Umsetzungen teilweise Verharzungen auftraten.

Obwohl nur sehr geringe Mengen p-Toluolsulfinsäure aufgefunden werden konnten, lassen die Ergebnisse doch darauf schließen, daß der Angriff der Reduktionsmittel unter Aufspaltung der SO₂-N-Bindung der Sulfamide erfolgt, da die Reduktion der hierbei gebildeten Sulfinsäure bis zum Thiokresol zweifellos leichter verläuft als diese Sulfamidspaltung.



⁴ Diplomarbeit *G. Hofbauer*, Technische Hochschule Wien (1951/52) und Dissertation (1952/53).

Ähnlich wie die Reduktion der Sulfamide wird auch die Bildung von Benzylalkohol bei Einwirkung von LiAlH_4 auf N-Diäthyl-benzamid⁵ verlaufen, für deren Mechanismus bisher keine Beweise erbracht werden konnten.

Die hier beschriebene reduktive Spaltung der Sulfamide durch LiAlH_4 und *Grignard*-Verbindungen an einer neuen Stelle — der Bindung zwischen dem positivierten Sulfonylschwefel und dem Amidstickstoff — zeigt wiederum die gleichartige Reaktionsweise dieser Substanzen und erhärtet obige Annahme über die reduktive Zerlegung von Sulfamiden. Auch die bisherigen Ergebnisse⁴ unserer derzeit noch laufenden Arbeiten über die Reduktion von Sulfamiden mit z. B. naszierendem Wasserstoff in saurer oder alkalischer Lösung, Stannochlorid u. a. deuten neben ihrer ausgezeichneten präparativen Anwendbarkeit darauf hin, daß eine solche reduktive Spaltung viel leichter möglich ist als eine direkte Reduktion der Sulfonylgruppe, die sich ja auch bei Sulfonen außerordentlich schwierig gestaltet.

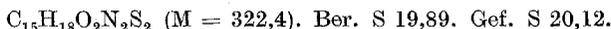
Experimenteller Teil⁶.

Spaltung mit LiAlH_4 .

11 g N-Äthyl-p-toluolsulfanilid⁷ (0,04 Mol) und 1,5 g LiAlH_4 wurden in 100 ccm Di-n-butyläther (mit Na und dann mit LiAlH_4 vorgetrocknet) 4 Stdn. auf 110 bis 120° erwärmt, erkalten gelassen und mit Alkohol zer setzt. Die Ätherschicht wurde nach Zugabe von Wasser zuerst mit verd. HCl und dann mit verd. NaOH ausgeschüttelt. Beim Zusatz der Säure trat deutlicher H_2S -Geruch auf; auch mit Nitroprussidnatrium konnte eindeutig H_2S nachgewiesen werden.

Der saure Auszug lieferte nach alkalischer Wasserdampfdest. 2,0 g N-Äthylanilin (41,3% d. Th.; p-Toluol-sulfonylderivat, Schmp. 87 bis 88°). Der alkalische Auszug wurde nach Ansäuern ausgeäthert; die saure wäßrige Phase lieferte mit Benzylthiuroniumchlorid keinen Niederschlag. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung extrahiert und nach Trocknen eingeeengt; es hinterblieben 0,6 g p-Thiokresol (12,1% d. Th.; Schmp. 41 bis 42°).

Der Sodaauszug wurde stufenweise mit HCl angesäuert und jedesmal ausgeäthert. Auf diese Weise konnten neben weiteren 0,2 g p-Thiokresol (4,0% d. Th.) 0,1 g eines Substanzgemisches gewonnen werden, das in gleicher Weise abermals getrennt wurde. Die so erhaltenen, nicht ganz reinen, jedoch thiokresolfreien 0,05 g besaßen einen Schmp. von 78 bis 81,5°, zeigten die rotviolette Farbreaktion der p-Toluolsulfinsäure mit Anisol- H_2SO_4 und enthielten Schwefel, jedoch keinen Stickstoff. Benzylthiuroniumsalz Schmp. 158 bis 160° (Zers.). Reines Benzyl-isothioharnstoff-p-toluolsulfinat schmilzt bei 162 bis 163° (Zers.).



⁵ R. F. Nystrom und W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3738 (1948).

⁶ Sämtliche Schmp. wurden mit dem Mikroschmelzpunktsapparat nach Kofler durchgeführt.

⁷ Dargestellt nach D. Klamann, G. Hofbauer und F. Drahowzal, Mh. Chem. **83**, 870 (1952).

Durch Abdestillieren des Di-n-butyläthers mit Wasserdampf wurden 5,8 g N-Äthyl-p-toluolsulfanilid wiedergewonnen (52,7% d. Eins.; Schmp. 87°).

Bei der Einwirkung von 2,8 g LiAlH_4 auf 5,5 g N-Äthyl-p-toluolsulfanilid in 190 ccm Di-n-butyläther während 4 Stdn. bei 120° wurden 70% N-Äthylanilin gewonnen, während 28% des eingesetzten Sulfanilids wiedererhalten werden konnten.

Spaltung mit Äthyl-magnesiumbromid.

Zu einer Lösung von Äthyl-magnesiumbromid (aus 4,8 g Mg und 22 g Äthylbromid) in 50 ccm Xylol wurden 13,8 g N-Äthyl-p-toluolsulfanilid in 50 ccm Xylol hinzugefügt und diese Mischung 4 Stdn. auf 130 bis 135° erhitzt. Bei ähnlicher Aufarbeitung wie oben wurden 1,3 g N-Äthylanilin (21,5% d. Th.; p-Toluolsulfonylverbindung Schmp. 87 bis 88°) und 0,20 g p-Thiokresol (3,2% d. Th.; Schmp. 41 bis 42°) rein erhalten. In entsprechenden, wie oben gewonnenen Fraktionen konnte p-Toluolsulfinsäure durch die rotviolette Färbung mit Anisol- H_2SO_4 nachgewiesen werden.